

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.21603062

AAEM 赋存形态对生物质半焦反应活性的影响

冯冬冬, 赵义军, 张宇, 孙绍增

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 为深入研究碱金属/碱土金属元素(AAEM)赋存形态对生物质热解半焦反应活性的影响, 采用化学分析分馏法与 ICP-AES 测定半焦内 AAEM 元素赋存形态的分布情况, 用热重分析法分析 AAEM 元素赋存形态对半焦反应活性的影响. 结果表明: 半焦中 Na、K 元素以水溶态为主, Mg、Ca 元素则以不溶态为主; 370 °C 下, NH₄Ac 溶态 AAEM 元素主要在反应中后期起作用; 经 H₂O、NH₄Ac、HCl 洗后半焦比反应速率依次降低; 在碳转化率较小时, AAEM 对焦炭反应活性起促进作用, 碳转化率大于一定值时, 原始半焦活性低于 H₂O 洗半焦活性; NH₄Ac 溶态 AAEM 对半焦反应活性的催化作用相对稳定, HCl 态 AAEM 对生物质快速热解半焦反应活性的影响最大.

关键词: 生物质; 半焦; 碱金属/碱土金属元素; 化学分析分馏; 反应活性

中图分类号: S216.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2017)07-0069-05

Effect of speciation of AAEM species on reactivity of biochar

FENG Dongdong, ZHAO Yijun, ZHANG Yu, SUN Shaozeng

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: AAEM species, such as inorganic and organic states, are distributed in the pyrolysis biochar, which affect the reactivity of biochar. The speciation of AAEM species in biochar was determined by chemical analysis fractionation and ICP-AES. The effect of AAEM species on the reactivity of biochar was analyzed by the thermal gravimetric analysis. The results show that the Na and K elements are mainly water-soluble, while the Ca and Mg elements are mainly in the insoluble state. At 370 °C, NH₄Ac-soluble AAEM species are responsible for the middle and late stage in the reaction. Washed by H₂O, NH₄Ac and HCl successively, the reactivity of biochar decreases. When the carbon conversion rate is relatively small, the water-soluble AAEM species play an important role in promoting the reactivity of biochar. When the carbon conversion rate is higher than a certain value, the reactivity of original biochar is lower than that of the H₂O-washed biochar. The catalytic effect of NH₄Ac-soluble AAEM species on the reactivity of biochar is relatively stable, and the effect of HCl-soluble AAEM species is the most.

Keywords: biomass; char; AAEM species; chemical analysis fractionation; reactivity

在生物质半焦结构中, 碱金属/碱土金属元素(alkali and alkaline earth metal species, AAEM)以无机、有机态的形式存在^[1-2], 其赋存形态在一定程度上影响热解半焦的反应活性^[3]. 当前生物质利用技术的研究中, 普遍采用化学分析分馏法进一步探究 AAEM 元素赋存形态的作用机制^[4]. 化学分析分馏法主要用于测试热解或气化条件下 AAEM 元素不同赋存形态的迁移与析出特性^[4-5], 以及对实验原料的前期处理过程来改变颗粒内部 AAEM 元素含量. 例如利用去离子水及酸溶液对生物质样品进行 AAEM 元素^[6-7] 脱除处理, 通过对酸洗生物质进行 NaCl^[8-9]、Na₂CO₃^[10]、Ca(NO₃)₂^[11]、CaCl₂^[12] 和 Ca(CH₃COO)₂^[13-15] 定向负载来研究单一 AAEM 元素对焦炭理化特性的影响.

选取 800 °C^[16-17] 下携带流反应器制备的木屑快速热解半焦, 依次进行 H₂O、NH₄Ac 与 HCl 三步化学分馏过程. 用微波消解仪与电感耦合等离子体原子发射光谱仪(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)测定半焦内 AAEM 元素不同赋存形态分布, 采用热重分析法(thermogravimetry, TG)研究 AAEM 元素不同赋存形态对生物质快速热解焦炭反应活性的影响. 通过比较 TG、DTG、碳转化率与比反应速率曲线, 精确分析 AAEM 元素赋存形态对半焦反应活性的影响规律, 为后续解析半焦内 AAEM 的赋存形态对生物质洁净利用工艺(热解与气化技术)提供研究依据.

收稿日期: 2016-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(51206037)

作者简介: 冯冬冬(1988—), 男, 博士研究生;

孙绍增(1963—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 赵义军, zhaoyijunhit@163.com

1 实验材料和方法

1.1 样品制备

半焦制备在一维携带流反应器上进行(见图 1).

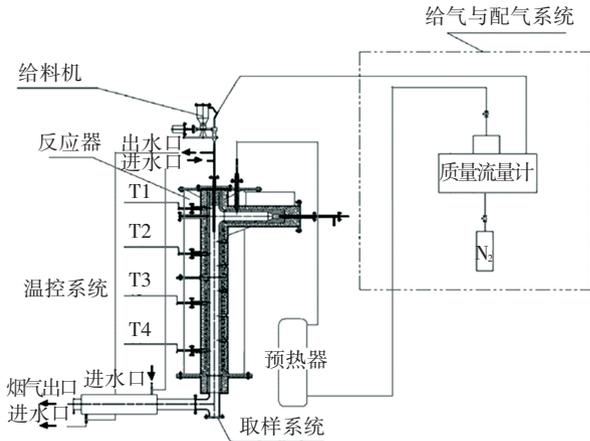


图 1 携带流反应器系统

Fig.1 Schematic diagram of the entrained flow reactor

表 2 木屑原料的工业分析及元素分析

Tab.2 Proximate and ultimate analyses of sawdust

质量分数(工业分析)				质量分数(元素分析)				
水分	灰分	挥发分	固定碳	C _{daf.}	H _{daf.}	O _{daf.(diff.)}	N _{daf.}	S _{t, daf.}
9.49	0.96	77.13	12.42	48.840	5.931	45.090	0.134	0.011

1.2 焦炭 AAEM 元素赋存形态

采用化学分析分馏方法测定与分析快速热解半焦内 AAEM 元素赋存形态. 首先使样品在溶解度逐渐提高的系列溶液中发生溶解, 对样品内 AAEM 元素含量进行测定, 得出 AAEM 元素不同赋存形态的含量分布. 本文对生物质 800 °C 焦炭样品依次通过去离子水、1.0 mol · L⁻¹ 的醋酸铵 (ammonium acetate, NH₄Ac) 溶液、1.0 mol · L⁻¹ 的盐酸 (hydrochloric acid, HCl) 溶液的化学分馏, 将焦炭内 AAEM 元素分为金属离子型 (water-soluble)、有机型 (NH₄Ac-soluble)、非晶体型 (HCl-soluble)、硅铝酸盐 (insoluble). 如图 2 所示^[18], 经过化学分析分馏过程后的半焦, 利用微波消解仪进行消解, 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定样品内 AAEM 元素的含量, 采用分馏过程逐级差值法测得 4 种赋存形态的 AAEM 元素含量.

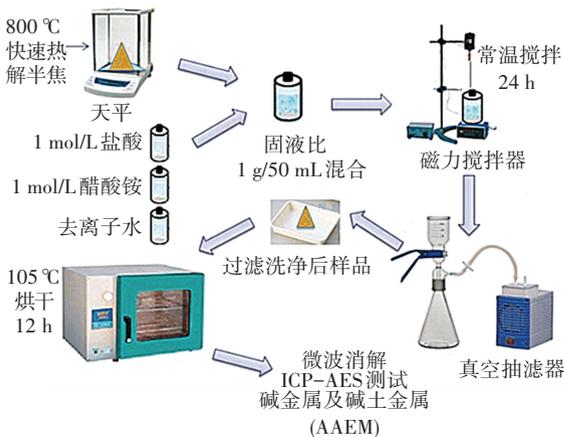


图 2 生物质热解半焦化学分析分馏系统

Fig.2 System of chemical analysis fractionation

选取小兴安岭核桃楸木屑为原料, 105 °C 干燥 12 h, 研磨筛分至粒径 150 ~ 250 μm, 利用顶部螺旋给料机以 1.0 g/min 的速度垂直给料, 木屑在氮气气氛中自由沉降发生快速热解反应, 底部采样系统收集制得的生物质 800 °C 快速热解半焦 (原始半焦). 木屑原料灰分中 AAEM 元素含量分析见表 1, 木屑原料的工业分析及元素分析见表 2.

表 1 生物质木屑原料灰分中 AAEM 元素含量分析

Tab.1 Analysis of AAEM species in ash of raw sawdust

质量分数			
Na	K	Mg	Ca
1.480	8.010	1.836	21.850

1.3 快速热解半焦反应活性

生物质快速热解半焦反应活性的具体测试方法, 已在文献 [17] 中有详细描述, 在此仅作简单介绍. 采用 4 mg 的生物质半焦进行研究, N₂ 氛围, 105 °C 干燥, 以 50 °C/min 的速率加热至 370 °C, 恒温 2 min. 与此同时, 气氛由 N₂ 切换至 Air, 开始测试生物质半焦反应活性. 待质量稳定后以 50 °C/min 的速率升温至 600 °C, 保温 30 min, 最终的灰样作为最终质量.

2 结果及讨论

2.1 半焦样品 AAEM 元素赋存形态含量分析

木屑 800 °C 快速热解半焦样品灰分中 AAEM 元素赋存形态含量分析如表 3 所示.

表 3 木屑 800 °C 快速热解半焦样品灰分中 AAEM 元素赋存形态含量分析

Tab.3 Analysis of AAEM species in ash of biochar at 800 °C

AAEM 元素含量及赋存形态	质量分数			
	Na	K	Mg	Ca
总量	0.51	6.99	1.69	20.80
水溶态	0.19	4.01	0.24	0.82
醋酸铵溶态	0.17	1.92	0.26	3.17
盐酸溶态	0.09	0.50	0.17	2.44
不溶态	0.05	0.56	1.02	14.37

可以看出, 半焦中 AAEM 元素总量以富钾少钠, 多钙少镁的分布特点为主, 其灰分中 Ca 元素的质量分数最多, 达到 20.8%, K 元素含量次之, 约为 6.99%. 经过去离子水、1.0 mol · L⁻¹ NH₄Ac 溶液、

1.0 mol · L⁻¹ HCl 溶液的化学分馏各步后,其中 K 元素在半焦中的赋存形态以水溶态为主,其所占灰分质量分数约4.01%,在醋酸铵溶态下以 1.92%的 K 元素和3.17%的 Ca 元素分布为主,盐酸溶态的 AAEM 元素分布以 2.44 %的 Ca 元素分布为主,对于 Mg、Ca 元素而言,其主要赋存形态是不溶态(质量分数分别为 1.02%、14.37%),可见在酸洗过后的热解半焦中主要存在的 AAEM 元素是 Ca 元素。

2.2 生物质热解半焦反应活性分析

图3与4分别为化学分馏各步后原始半焦、H₂O洗半焦、NH₄Ac洗半焦、HCl洗半焦的反应活性 TG 与 DTG 曲线,热解半焦反应特性 DTG 参数

$$R = \frac{1}{W_t} \cdot \frac{dW_t}{dt}$$

式中 W_t 为在任一时刻的半焦质量。

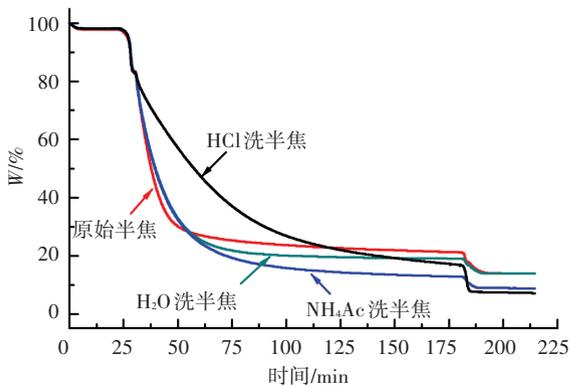


图3 化学分馏各步半焦反应活性的 TG 曲线

Fig.3 TG curve of biochars

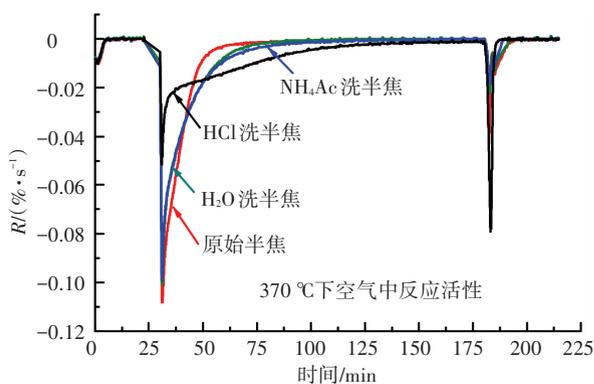


图4 化学分馏各步半焦反应活性的 DTG 曲线

Fig.4 DTG curve of biochars

对半焦在热重分析过程中 TG 质量的变化情况分析表明,原始半焦的质量达到稳定的速率最快,在 75 min 左右质量已基本稳定;紧随其后的是水洗半焦样品,由于水洗过程脱除了半焦内水溶态的离子型 AAEM 元素,使得其在 370 °C 空气气氛中的失重速率慢于原始半焦,约在 100 min 时质量趋于稳定;对于醋酸铵洗半焦,因其进一步失去了有机型

AAEM 元素,使得反应活性进一步降低,质量稳定延续到 125 min 左右;盐酸洗涤后的生物质快速热解半焦的失重情况最为缓慢,质量稳定时间需要 170 min. 由图4化学分馏各步半焦反应活性的 DTG 曲线可以看出,在 175 min 之前为生物质热解半焦 370 °C 空气中反应活性的测试阶段,其主要的反应速率分布以原始半焦的反应速率最大,其 DTG 失重率在 30.5 min 处达到最大值,约为 0.15 %/s;紧随其后的是水洗半焦和醋酸铵洗半焦,水溶态与醋酸铵溶态 AAEM 元素的脱除使得半焦反应活性降低,水洗和醋酸铵洗半焦两条 DTG 曲线在 65 min 之前几乎重合,直至 75 min 时才出现显著差异,表明醋酸铵溶态的 AAEM 元素(主要是 K、Ca 元素)在 370 °C 空气下作用反应活性的主要阶段为中后期,其在反应初期大量失重过程中对活性的影响并不显著;反应速率最慢的为盐酸洗半焦样品,其活性最大值也在约 30.5 min 处,反应 DTG 数值为 0.05 %/s。

图5为化学分馏各步生物质快速热解半焦 370 °C 下碳转化率曲线,热解半焦反应过程的碳转化率

$$C\% = \frac{W_0 - W_t}{W_0(1 - A_d)} \times 100\%$$

式中: W_0 为气氛换为 Air 时半焦初始质量; A_d 为半焦中灰分质量分数)。

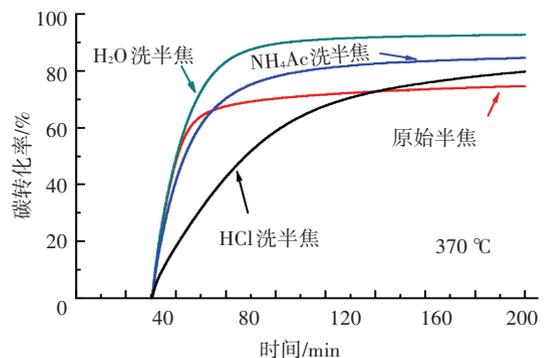


图5 化学分馏各步半焦 370 °C 下碳转化率曲线

Fig.5 Carbon rate of biochars at 370 °C

由图5可以看出,与 TG 的反应结果相似,其原始焦炭的碳转化率最先达到稳定值(70%),紧随其后的是水洗半焦、醋酸铵洗半焦、盐酸洗半焦。在水洗过后,水溶态金属离子型 AAEM 元素脱除之后,其半焦在该条件下的碳转化率迅速升高至 90%,表明水溶态 AAEM 元素(以 Na 与 K 元素为主)在一定程度上抑制着半焦反应过程的碳转化,而在脱除水溶态 AAEM 元素后,后续的醋酸铵溶态与盐酸溶态 AAEM 元素在 370 °C 空气下碳转化情况依次降低,表明有机型与晶型 AAEM 元素与半焦碳转化情况呈现正向促进关系。

结合图 4、5 数据,可得出化学分馏各步半焦比反应速率曲线,如图 6 所示.该曲线为现阶段对于半焦反应活性测定较为准确的描述方法^[8, 19].

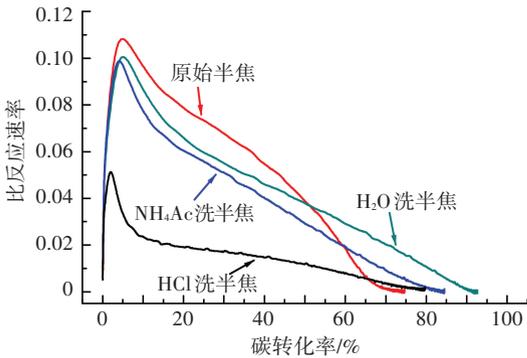


图 6 化学分馏各步半焦比反应速率曲线

Fig.6 Reactivities of biochars at 370 °C

由图 6 可以看出,在依次经过去离子水、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 溶液、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液的化学分馏各步后,所得半焦样品比反应速率依次降低.众所周知,半焦反应活性主要由两个因素来控制,一是半焦结构^[20],二是半焦内 AAEM 元素含量^[21].对于热解半焦结构而言,化学分析分馏过程对焦炭表面碳氧活性官能团结构的破坏作用较小,对焦炭的芳香环结构影响不大,表明该过程对生物质快速热解半焦化学结构影响甚小^[16],因而半焦内 AAEM 元素含量被认为是在本实验中影响半焦反应活性的主要控制因素.由图 6 可以看出,不同赋存形态 AAEM 元素在不同碳转化率下对半焦比反应速率的影响存在差异,碳转化率在 7%~60% 的范围内,比反应速率差异性最为显著.采用层级差值法得到 4 种赋存形态的 AAEM 元素,不同赋存形态 AAEM 元素对焦炭比反应速率的影响也存在差异,本文通过比反应速率的减少量来评判该赋存形态下 AAEM 元素的影响.

1) 水溶态 AAEM 元素的作用.对原始半焦与 H_2O 洗半焦比反应速率的下降情况进行比较,得到水溶态 AAEM 元素的作用.在碳转化率小于一定值 (53%) 之前,水溶态 AAEM 元素对焦炭反应活性呈现促进作用;在碳转化率继续增大时,其活性逐渐低于 H_2O 洗半焦,主要原因在于离子型 AAEM 元素 (主要为 K 元素) 在碳转化初期的半焦中含量较多,在反应过程中逐渐以气相析出 (K^+ 或 KCl 形式),析出后会在半焦炭基质表面形成诸多未饱和的活性位点^[22],该过程增加了反应气氛中氧与半焦表面的吸附位,使得半焦与氧化剂的接触增多,从而促进了半焦活性的提高;当碳转化率较大时,AAEM 元素完全析出,剩余的半焦在空气氛围中逐渐转为炭基质消耗,从而降低了半焦反应速率.

2) 醋酸铵溶态的 AAEM 元素的作用.对 H_2O 洗与 NH_4Ac 洗半焦比反应速率的下降情况比较可以看出醋酸铵溶态的 AAEM 元素对焦炭反应活性的催化作用.随碳转化率的升高,醋酸铵溶态的 AAEM 元素析出特性并不明显,使得其活性下降基本稳定,可推断该状态 AAEM 元素在 370 °C 下对半焦的催化作用相对稳定.

3) 盐酸溶态的 AAEM 元素的催化特性.比较 NH_4Ac 洗与 HCl 洗半焦比反应速率的下降情况可知, HCl 洗半焦在碳转化率较低时,比反应速率下降显著,在碳转化率为 10% 时其比反应速率由 0.08 s^{-1} 下降至 0.02 s^{-1} ,随着碳转化率的增大,其对比反应速率的影响逐渐减少,表明该过程盐酸溶态 AAEM 元素 (以 Ca 元素为主) 在 370 °C 空气氛围下对半焦活性的影响显著,由于在该温度下盐酸溶态 AAEM 元素 (以硅铝酸盐为主) 的断键析出极为微弱^[5],基本上全部留在了半焦结构内部直接或间接地参与了该温度条件下半焦的活性表征过程.可以看出,盐酸溶态 AAEM 元素对生物质快速热解半焦反应活性的影响最大.

3 结 论

1) 800 °C 热解半焦中 Na、K 元素的赋存形态以水溶态为主, Mg、Ca 元素赋存形态则以不溶态为主.

2) NH_4Ac 溶态 AAEM 元素 (K、Ca 元素) 主要在反应中后期起作用.

3) 经 H_2O 、 NH_4Ac 、 HCl 洗后半焦比反应速率依次降低.在碳转化率较小时,水溶态 AAEM 对焦炭反应活性起促进作用,碳转化率大于一定值时原始半焦活性低于 H_2O 洗半焦.醋酸铵溶态 AAEM 对半焦反应活性的催化作用相对稳定,盐酸溶态 AAEM 对生物质快速热解半焦反应活性的影响最大.

参 考 文 献

- [1] JENSEN P A, FRANDSERN F, DAM-JOHANSEN K, et al. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(6): 1280-1285. DOI: 10.1021/ef000104v.
- [2] KEOWN D M, FAVAS G, HAYASHI J, et al. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash[J]. Bioresource technology, 2005, 96(14): 1570-1577. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.014.
- [3] ZHANG L X, KUDO S, TSUBOUCHI N, et al. Catalytic effects of Na and Ca from inexpensive materials on in-situ steam gasification of char from rapid pyrolysis of low rank coal in a drop-tube reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 113: 1-7. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.009.
- [4] JORDAN C A, AKAY G. Speciation and distribution of alkali, alka-

- li earth metals and major ash forming elements during gasification of fuel cane bagasse[J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 253–263. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.05.031.
- [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: 54–60. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.06.029.
- [6] MOURANT D, WANG Z H, HE M, et al. Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil[J]. *Fuel*, 2011, 90(9): 2915–2922. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.04.033.
- [7] CHAIWAT W, HASEGAWA I, KORI J, et al. Examination of degree of cross-linking for cellulose precursors pretreated with acid/hot water at low temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(16): 5948–5956. DOI: 10.1021/ie800080u.
- [8] QUYN D M, WU H W, HAYASHI JI, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity[J]. *Fuel*, 2003, 82(5): 587–593. DOI: 10.1016/S0016–2361(02)00323–X.
- [9] TAKARADA T, NABATAME T, OHTSUKA Y, et al. Steam gasification of brown coal using sodium chloride and potassium chloride catalysts[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 1989, 28(5): 505–510.
- [10] YAMASHITA H, YOSHIDA S, TOMITA A. Local structures of metals dispersed on coal. 3. Na K-edge XANES studies on the structure of sodium gasification catalyst[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2002, 30(7): 1651–1655. DOI: 10.1021/ie00055a037.
- [11] YAMASHITA H, NOMUTA M, TOMITA A. Local structures of metals dispersed on coal. 4. Local structure of calcium species on coal after heat treatment and carbon dioxide gasification[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 6(5): 656–661. DOI: 10.1021/ef00035a018.
- [12] OHTSUKA Y, TOMITA A. Calcium catalysed steam gasification of Yallourn brown coal[J]. *Fuel*, 1986, 65(12): 1653–1657. DOI: 10.1016/0016–2361(86)90264–4.
- [13] CLEMENS A H, DAMIANO, MATHESON T W. The effect of calcium on the rate and products of steam gasification of char from low rank coal[J]. *Fuel*, 1998, 77(9/10): 1017–1020. DOI: 10.1016/S0016–2361(97)00276–7.
- [14] MIYOKAWA K, TSCHUIKOW–ROUX E. Effects of CaO, high-temperature treatment, carbon structure, and coal rank on intrinsic char oxidation rates[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(2): 715–717. DOI: 10.1021/ef950172v.
- [15] TYLER R J, SCHAFER HNS. Flash pyrolysis of coals: influence of cations on the devolatilization behaviour of brown coals[J]. *Fuel*, 1980, 59(7): 487–494. DOI: 10.1016/0016–2361(80)90175–1.
- [16] 冯冬冬, 张宇, 刘鹏, 等. 化学分析分馏过程对生物质焦炭物理化学结构的影响[J]. *化工学报*, 2015(11): 4634–4642. DOI: 10.11949/j.issn.0438–1157.20150472.
- FENG Dongdong, ZHANG Yu, LIU Peng, et al. Effects of chemical fractionation analysis on physical and chemical structures of biomass char[J]. *CIESC Journal*, 2015(11): 4634–4642. DOI: 10.11949/j.issn.0438–1157.20150472.
- [17] 冯冬冬, 赵义军, 刘鹏, 等. 挥发分–半焦交互反应对生物质热解半焦特性的影响[J]. *化工学报*, 2016, 67(11): 4787–4794. DOI: 10.11949/j.issn.0438–1157.20160730.
- FENG Dongdong, ZHAO Yijun, LIU Peng, et al. Effect of volatile-char interaction on pyrolysis biochar characteristics[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(11): 4787–4794. DOI: 10.11949/j.issn.0438–1157.20160730.
- [18] 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 Dongdong. Research on physical and chemical characteristics of biomass pyrolysis char[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [19] WU H W, HAYASHI J, CHIBA T, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part V. Combined effects of Na concentration and char structure on char reactivity[J]. *Fuel*, 2004, 83(1): 23–30. DOI: 10.1016/S0016–2361(03)00238–2.
- [20] LIU X W, XU M H, YAO H, et al. Comparison of char structural characteristics and reactivity during conventional air and oxy-fuel combustion[J]. *Physica Status Solidi Applied Research*, 2012, 183(2): 345–351. DOI: 10.1007/978–3–642–30445–3_132.
- [21] LI C Z. Importance of volatile-char interactions during the pyrolysis and gasification of low-rank fuels: A review[J]. *Fuel*, 2013, 112(3): 609–623. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.031.
- [22] QUYN D M, WU H W, BHATTACHARYA S P, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence[J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 151–158. DOI: 10.1016/S0016–2361(01)00128–4.

(编辑 杨波)