

原料组成结构对热解挥发物反应及析炭形成过程影响机制的研究

刘倩¹, 王倩¹, 李晓荣¹, 田茜¹, 李挺², 王美君¹, 常丽萍¹, 闫伦靖¹

(1. 太原理工大学 化学工程与技术学院; 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024;

2. 山西能源学院 能源化学与材料工程系, 山西 晋中 030600)

摘要:以生物质、污泥和煤3种结构差异较大的物质为原料,研究其组成结构特性对挥发物反应及析炭形成过程的影响。结果表明,煤结构中芳香碳含量高,更有利于半焦的形成;生物质结构中脂肪环醚的含量高,有利于焦油的产生;污泥结构中羧基和羰基碳含量高,更有利于小分子气体生成。生物质和煤中芳香碳较多,其沉积在反应器管壁的析炭(Coke-D)产率更高,分别为0.3%(质量分数)和1.4%(质量分数);而污泥中芳香碳占比少,生成的析炭分子量较小,主要悬浮在焦油中(Coke-S)。添加高铝球改变反应程度后,由于生物质和污泥挥发物中含O、N原子的化合物含量高,挥发物更易断裂,小分子物质缩聚明显,造成Coke-S产率均明显增加,其中生物质中Coke-S增加率高达70%。而煤热解挥发物中重质组分含量高,形成的析炭芳香结构更加致密,易沉积在反应器(Coke-D)和高铝球表面(Coke-A),生成了更多的Coke-D(1.5%,质量分数)和Coke-A(0.2%,质量分数)。焦油气析炭过程因原料结构的差异而有所不同。

关键词:原料结构;挥发物组成;挥发物反应;析炭形成

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2024)01-0124-11

热解技术作为一种经济、环保、高效的手段,可将煤、生物质以及城市固体废物(污泥)等含碳原料转化为气体、焦油以及固体焦产品,可实现煤炭、生物质等的高附加值利用;特别是对污泥进行热解处理,可避免污泥处置过程中重金属以及病原体的释放,缓解对环境 and 经济造成的负担,实现污泥的规模化、减量化处置。但煤、生物质和污泥热解转化利用过程均存在共性问题,即热解产生焦油气中重质组分(沸点大于360℃)含量高、焦油品质差,在管路输送过程中易结焦,导致管路堵塞、设备腐蚀等问题,严重制约了热解工艺技术的工业化推广应用^[1-2]。

焦油气的结焦行为与挥发物组成及各组分间的相互作用密不可分。LI等^[3]对生物油中醋酸、环戊酮和愈创木酚分别进行催化裂解实验,发现愈创木酚产生的焦炭比其他两种物质多,原因是其裂解生成了多环芳烃和苯酚,多环芳烃在催化剂表面可直接聚合形成析炭。JIN等^[4]对煤焦油中不同馏分反应行为进行考察时发现,轻油产生的活性氢自由基削弱了大分子之间的缩合,抑制挥发物向析炭转化,析炭产率最低;沥青因大分子自由基缩聚反应,析炭产率最高。研究各馏分油之间共反应行为时发现,酚油与沥青共反应时析炭生成量最高,初步证实了含氧化合物可诱导析炭形成。XIONG等^[5]研究发现在高温下(>500℃),生物油中轻组分和芳香组分相互作用使得焦油中三环以上芳烃以及析炭产率均增加。此外,填料介质的加入也能够改变挥

收稿日期:2023-04-30; **修回日期:**2023-05-20.

基金项目:国家自然科学基金(22078224);山西省基础研究计划资助项目(20210302123193).

作者简介:刘倩(1998-),女,山东莒县人,太原理工大学硕士研究生,研究方向为热解技术及应用,E-mail:liuqian980521@163.com.

通信作者:闫伦靖,E-mail:yanlunjing@tyut.edu.cn.

引用本文:刘倩,王倩,李晓荣,等.原料组成结构对热解挥发物反应及析炭形成过程影响机制的研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(1):124-134.(Liu Qian, Wang Qian, Li Xiaorong, et al. Study on the influence mechanism of raw material composition and structure on the reaction of pyrolytic volatiles and the formation process of coke[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2024, 52(1): 124-134. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.04.30.0002.)

发物反应,进而影响焦油气的结焦行为.添加相对惰性的陶瓷球和膨胀珍珠岩等,增大了焦油气通过时的阻力,改变了挥发物的停留时间,使得焦油气的热裂解以及缩聚反应加剧,析炭产率增加^[6].而炭基材料(如半焦以及活性炭等)比表面积以及孔体积都较大,其表面的空腔可以延长焦油的停留时间,并且碳结构缺陷位对焦油气具有催化裂解的作用,促进焦油气的进一步裂解以及自由基之间的聚合反应,使得析炭产率增加^[7-8].

不同原料热解产生的挥发物组成差异较大,影响挥发物组成的本质因素是原料结构.煤的大分子碳骨架主要以芳香结构组成,还含有一定的 O 原子以及少量 N、S 原子,且随煤化程度加深,芳香结构占比逐渐增大^[9-10].因而煤焦油中重质组分含量高,主要以多环芳烃和酚类化合物等构成^[11].CASAL 等^[12]认为随着煤阶升高,大分子芳香族化合物(萘、菲及其烷基衍生物)含量逐渐增加.对于生物质来说,其主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,其中纤维素和半纤维素多为脂肪杂环化合物并含有较多的羟基,3 种结构主要通过氢键结合,半纤维素和木质素之间除了氢键外还存在酯键或者醚键等共价键,脂肪碳含量较高^[13-14].因此生物质热解焦油中含水量(15%~30%,质量分数)高,主要由含氧化合物(如酸、酮等)以及酚类化合物构成,酸性较强^[15].CERCIELLO 等^[16]对比了烟煤与生物质热解产生的轻质焦油,二者化学成分完全不同.与煤焦油相比,生物质焦油中含氧量大,轻质焦油中酚类和苯并呋喃占主导地位.相较之下,污泥组分更加复杂,含有大量的蛋白质以及脂肪酸,此外还具有一定的糖类和木质素,其结构中含有较多的氮杂环以及 -COOH、-OH、-O- 和 -SH 等官能团^[17].因此,污泥热解焦油易燃并且具有一定的腐蚀性,其成分主要是含 N、S 的杂环化合物以及含氧化合物,脂肪烃、芳香烃以及酚类化合物含量较少^[18].KESSAS 等^[19]比较污泥与木质生物质(绿色废弃物和松木)热解产物分布时,发现污泥热解焦油中有 13%(质量分数)的含氮芳烃,基本没有含氧芳烃化合物的产生.而木质生物质焦油中单环芳烃和多环芳烃数量更多,且松木热解焦油含氧芳烃占 3%.可见,原料结构直接决定了挥发物反应及焦油品质.但是,目前关于原料结构与挥发物二次反应规律的关联性,特别是对析炭形成过程影响的研究尚少.

因此,本文利用生物质、污泥和煤 3 种物质结构的差异性,通过对比 3 种原料热解产物分布以及焦油组成,考察不同原料组成结构差异对析炭形成过程的影响.在此基础上填充惰性高铝球作为填料介质,通过改变挥发物的停留时间,增强挥发物组分间碰撞的概率,改变挥发物反应程度,进一步明确不同组成挥发物反应行为的差异及其对析炭形成过程的影响,为定向调控挥发物组成避免焦油气结焦提供理论指导.

1 实验与方法

1.1 实验材料

选取玉米秸秆生物质(Biomass,记为 Bio),城市污泥(Sludge,记为 Slu),新疆淖毛湖长焰煤(Coal,记为 Coal)为实验原料.将原料破碎、筛分至 0.25~0.40 mm,保存于干燥器中备用.实验前,在真空干燥箱中于 105 °C 下干燥 12 h.3 种原料的工业分析和元素分析结果列于表 1.

表 1 样品的工业分析和元素分析

Tab. 1 The proximate and ultimate analysis of the different samples

Sample	Proximate analysis(% ,mass fraction)			Ultimate analysis(% ,mass fraction,daf)				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C	H	N	S	O*
Bio	3.80	10.04	83.36	49.53	5.92	0.76	0.33	43.45
Slu	4.24	47.41	89.38	51.28	7.43	8.60	2.31	30.37
Coal	13.80	5.30	47.80	74.35	5.13	0.72	0.31	19.49

Note: ad, air-dried basis; d, dry basis; daf, dry and ash-free basis; *, by difference.

1.2 实验装置及流程

采用实验室自行搭建的热解实验装置进行了生物质、污泥以及煤 3 种物质的单独热解实验以及在挥发物反应段添加填料介质的实验,如图 1 所示.实验具体流程如下:首先,称取 100 g 所需样品,将其填充至装置的热解段,以 10 °C/min 的升温速率,升温至 950 °C 进行单独热解实验.热解挥发物上下两路载气(N_2)携带下进入横管挥发物反应段(热解实验不填充任何物质;考察挥发物反应时,填充 60 mL 高铝球).挥发物从装

置逸出后依次通过 6~7 级冷阱,焦油因冷凝被收集在收集瓶中,热解气体经干燥后进入红外在线气体检测仪进行分析.实验结束后,由反应器下端收集热解产物半焦,记为 char.实验所收集的析炭记为 coke,其中焦油经四氢呋喃溶液清洗溶解后用 0.45 μm 滤膜过滤,滤膜上残留的黑色物质,即为焦油中的析炭,记为 Coke-S;挥发物反应段的填料介质在 N_2 气氛下冷却至室温后称量,计算其前后质量差,即为填料介质上的析炭量,记为 Coke-A;对反应器上的析炭,记为 Coke-D,在 500 $^\circ\text{C}$ 温度下,150 mL/min N_2 和 250 mL/min O_2 混合气氛中煅烧 2 h,最后通过气体中碳平衡计算其析炭含量.

干燥无灰基基准下热解产物的产率 Y (%) 计算式如下:

$$Y_{\text{tar}} = \frac{m_{\text{tar}}}{m_i(1-w_t)(1-w_d)} \times 100\%, \quad (1)$$

$$Y_{\text{gas}} = \frac{\int_{t_0=0}^{t_i} \sum \frac{V \cdot \varphi_i M_i}{22.4 \cdot \varphi N_2} dt}{m_i(1-w_t)(1-w_d)} \times 100\%, \quad (2)$$

$$Y_{\text{coke}} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_i(1-w_t)(1-w_d)} \times 100\%, \quad (3)$$

$$Y_{\text{water}} = \frac{m_{\text{water}} - m_i \cdot w_t}{m_i(1-w_t)(1-w_d)} \times 100\%, \quad (4)$$

$$Y_{\text{char}} = \frac{m_{\text{char}}}{m_i(1-w_t)(1-w_d)} \times 100\%, \quad (5)$$

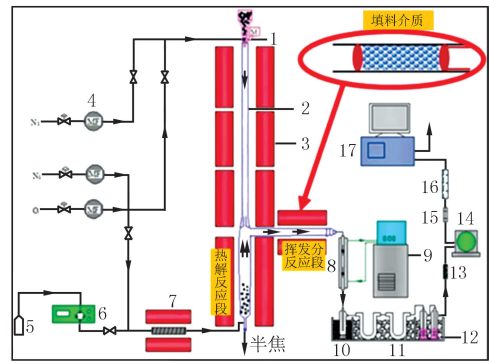
其中不同原料的质量用 m_i (g) 表示;原料的全水分和灰含量分别用 w_t (% ,质量分数) 和 w_d (% ,质量分数) 表示; N_2 的总体积流量用 V (L/min) 表示;红外气体在线分析仪检测出的气体的体积分数用 φ_i (% ,体积分数) 表示;不同气体的摩尔质量用 M_i (g/mol) 表示; i 主要指可检测到的气体产物 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 ;热解水的质量用 m_{water} (g) 表示;焦油和半焦的质量分别用 m_{tar} (g) 和 m_{char} (g) 表示;填料介质上析炭的质量用 m_1 (g) 表示;反应管壁上析炭的质量用 m_2 (g) 表示;焦油中析炭的质量用 m_3 (g) 表示.

1.3 原料分析

采用瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE III TM 600 MHz 数字超导核磁共振谱仪对生物质、污泥和煤的结构性质进行分析.磁场强度 14.09 T,稳定性 <9 Hz/hr,共振频率 150 MHz,交叉极化接触时间 2 ms. 3 种物质的热分解特性利用同步热分析仪(TG,NETZSCH STA 449 F3)进行分析.在 TG 实验中,99.999% 的氩气(Ar)以 50 mL/min 的流速维持惰性环境,将 10 mg 的实验样品平铺于坩埚上,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温加热至 950 $^\circ\text{C}$.采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(德国布鲁克,BRUKER VECTOR70 型)对焦油中析炭的表面官能团进行测定.测试前将所需样品和 KBr 样品在鼓风干燥箱中于 105 $^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h,去除水分,样品和溴化钾的质量按照 1 : 200 的比例混合均匀,于玛瑙研钵中充分研磨.压片后进行测试,红外光谱扫描波数范围 500~4 000 cm^{-1} .

1.4 热解产物分析

焦油中的馏分分布通过模拟蒸馏气相色谱仪(Agilent 7890B GC)分析,色谱仪配有 FID 检测器.焦油中热解水的质量百分数通过卡尔费休水分测定仪(MKV-710B 日本 KEM)测定.焦油组成由全二维气相色谱-



1-进料口;2-反应器;3-加热炉;4-质量流量计;5-水槽;6-柱泵;7-预热器;8-冷凝管;9-循环水冷凝器;10-收集瓶;11-U型玻璃管;12-吸收瓶;13-脱脂棉过滤器;14-湿式流量计;15-高分子过滤器;16-干燥剂;17-红外在线气体分析仪.

图1 热解实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of pyrolysis experimental device

质谱联用仪(GC×GC-MS,Agilent 7890B GC-Agilent 5977B MS-Zoex-2 LN2)测定.热解后的气体经过红外气体分析仪在线检测,检测气体为 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 .

2 结果与讨论

2.1 原料结构特性差异

2.1.1 化学结构分析

生物质、污泥和煤的 ^{13}C -NMR 谱图如图 2(a)所示,按化学位移将其分为 3 个区域:0~90(脂肪碳),90~165(芳香碳)以及 165~220(羧基和羰基碳),化学结构的差异导致 3 种物质信号分布明显不同.生物质脂肪碳区域内信号峰强;煤芳香碳区域内有宽峰和中高强度峰;污泥在羧基和羰基碳区域内的峰值信号更加明显.通过图 2(b)所示的曲线拟合方法分别将 3 种物质的共振信号与单一碳质单元区分,以量化不同类型碳质单元的相对比例^[20].各单元占每种物质总碳含量百分比由图 2(b)的面积计算,列于表 2.根据表 2 中各碳质单元的相对含量可计算出各原料中不同类型碳结构的比例,结果如表 3 所示.生物质和污泥脂肪碳含量均较高, f_{al} 占比分别为 68.24%(峰面积占总峰面积的比值,下同)和 64.08%,但其存在形式具有较大差别.生物质中脂肪碳主要以 $-CH_2-O-$ 和 $-CH-O-$ 结构存在于 β -D-木糖基、 α -L-呋喃阿拉伯糖基以及纤维素中,因此 f_{al}^O 在脂肪碳中占很大比例(87.12%).与生物质不同的是,污泥亚甲基碳(f_{al}^2 和 f_{al}^3)和羧基碳(f_a^{CO1})
在脂肪碳中占比较大,分别为 29.14%和 29.63%.芳香指数 f_{ar} 是原料中芳香碳的峰面积在总碳峰面积中的占比,煤中芳香碳最多,占比高达 64.50%.此外,煤中每个芳香团簇的碳原子数(Ca)为 10,对应芳环数为 2,表明煤中碳骨架结构的缩聚程度高.生物质中 f_{ar} 占比达到了 25.94%,但其 δ 值(芳环取代度)较大,说明芳香碳主要以氧连接芳碳(f_{ar}^{O3})的形式存在,主要包括一元酚碳、甲氧基碳以及芳香醚碳^[21].相较之下,煤中 f_{ar}^{O3} 占比(13.39%)最高,生物质中其占比为 5.67%.污泥中芳香碳含量最少(f_{ar} 为 13.19%)而 Ca 值最大, $\sigma+1$ (每个芳香团簇中 H 原子被各种官能团或脂肪链取代的数量)的值表明污泥芳香团簇中含有较多的脂肪烃侧链或者脂肪环^[22].

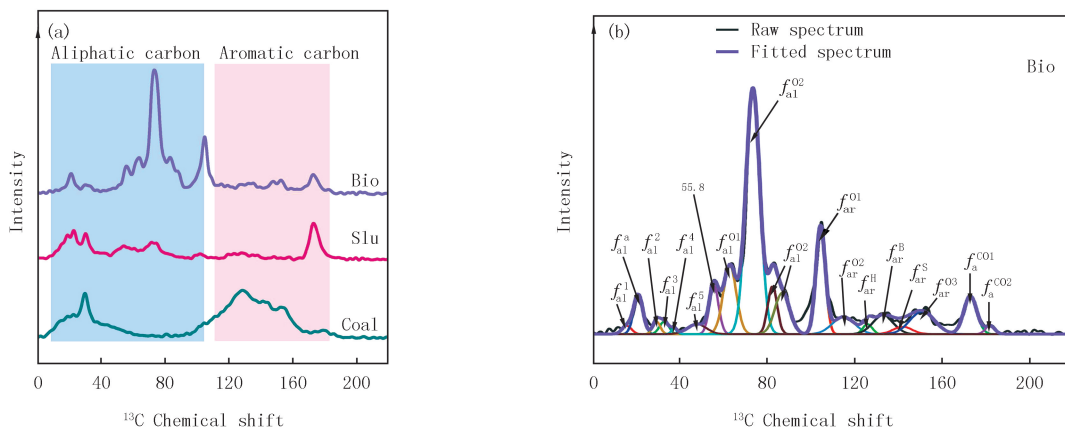


图2 3种原料的 ^{13}C -NMR谱图(a)以及生物质的峰值拟合示例图(b)

Fig.2 ^{13}C -NMR spectra of the three raw materials(a) and sample plot of peak fitting spectra for biomass(b)




2.1.2 表面官能团分析

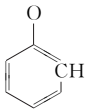
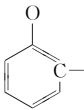

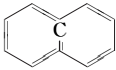
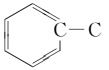
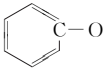

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对原料表面官能团进行分析,如图 3 所示.在 $3\ 580\sim 3\ 650\text{ cm}^{-1}$ 区域,生物质存在较强的游离羟基 $-OH$ 的伸缩振动吸收峰.3 种物质均含有 $2\ 921\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 854\text{ cm}^{-1}$ 的烷烃 $-CH_2-$ 不对称、对称伸缩振动以及 $-CH_3$ 不对称变形振动吸收峰.由表 3 可知,煤含有较多的芳香碳,其在 $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 处具有较强的吸收峰,归属于芳香族化合物 $C=C$ 键的伸缩振动;生物质和污泥中芳香碳含量少,在 $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于木质素结构 $C=C$ 键的伸缩振动^[23].含氧官能团作为活性基团对热解过程具有一定的影响,其振动区为 $1\ 000\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$.污泥谱图中 $1\ 644\text{ cm}^{-1}$ (与芳香族中酯、酸、醛、酮的 $C=O$ 伸缩振动有关)处具有较强吸收峰,表明污泥中含有更多的羧基和羰基,与核磁结果一致.生物质和污泥在

1 034 cm^{-1} 处的信号峰归属于其半纤维素和纤维素中 $-\text{CH}_2-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 或者木质素非共轭 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动^[23], 煤在此处的吸收峰较弱。

表 2 碳原子在不同原料中的分布

Tab. 2 The distribution of carbon atoms in the different raw materials

Sample	f_{al}^1	f_{al}^{a}	f_{al}^2	f_{al}^3	f_{al}^4	f_{al}^5	$f_{\text{al}}^{\text{O}1}$	$f_{\text{al}}^{\text{O}2}$
	$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$			$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{CH}-\text{O}-$
Bio	0.78	3.74	0.94	1.17	0.29	1.87	13.64	45.81
Slu	5.54	5.38	9.18	9.49	5.93	1.19	10.44	16.93
Coal	5.20	2.28	2.24	12.13	1.46	3.62	3.70	0.28

Sample	$f_{\text{ar}}^{\text{O}1}$	$f_{\text{ar}}^{\text{O}2}$	f_{ar}^{H}	f_{ar}^{B}	f_{ar}^{S}	$f_{\text{ar}}^{\text{O}3}$	$f_{\text{a}}^{\text{CO}1}$	$f_{\text{a}}^{\text{CO}2}$
							$-\text{COOH}/\text{R}$	
Bio	10.13	3.90	0.94	3.90	1.40	5.67	5.06	0.78
Slu	3.16	1.34	0.90	3.96	1.90	1.93	18.99	3.16
Coal	9.45	6.30	17.09	10.24	8.03	13.39	2.84	1.73

Note: f_{al}^1 , Aliphatic methyl; f_{al}^{a} , Aromatic methyl; f_{al}^2 , Methylene(2); f_{al}^3 , Methylene; f_{al}^4 , Methine; f_{al}^5 , Quaternary; $f_{\text{al}}^{\text{O}1}$, Oxy-methylene; $f_{\text{al}}^{\text{O}2}$, Oxy-methine; $f_{\text{ar}}^{\text{O}1}$, Ortho-oxy-aromatic protonated; $f_{\text{ar}}^{\text{O}2}$, Ortho-oxy-aromatic branched; f_{ar}^{H} , Aromatic protonated; f_{ar}^{B} , Bridging ring junction; f_{ar}^{S} , Aromatic branched; $f_{\text{ar}}^{\text{O}3}$, Oxy-aromatic; $f_{\text{a}}^{\text{CO}1}$, Carboxyl; $f_{\text{a}}^{\text{CO}2}$, Carbonyl.

表 3 不同原料的碳结构参数

Tab. 3 The parameters of the different carbon structures in the different raw materials

Sample	f_{al}	f_{ar}	f_{ar}^{N}	f^{O}	f_{al}^{O}	f_{ar}^{O}	f_{a}^{CO}	δ	χ_{b}	C_{a}	CH_2/CH_3	$\sigma+1$	BI
Bio	68.24	25.94	10.97	70.96	59.45	5.67	5.84	0.81	0.33	16.37	0.47	4.46	0.03
Slu	64.08	13.19	7.79	51.45	27.37	1.93	22.15	0.63	0.46	22.78	1.71	6.61	0.11
Coal	30.91	64.50	31.66	21.94	3.98	13.39	4.57	0.57	0.21	10.50	1.92	3.49	0.16

Note: f_{al} , Aliphatic carbon; f_{ar} , Aromatic carbon; f_{ar}^{N} , Non-protonated aromatic carbon; f^{O} , Oxy-carbon; f_{al}^{O} , Oxy-aliphatic carbon; f_{ar}^{O} , Oxy-aromatic carbon; f_{a}^{CO} , Carboxyl and Carbonyl carbon; δ : Degree of aromatic ring substitution; χ_{b} , Fraction of aromatic bridgehead carbons; C_{a} , Number of carbon atoms per aromatic cluster; CH_2/CH_3 , Average methylene chain length; $\sigma+1$, Coordination number; BI, Branched degree of aliphatic chain.

2.1.3 热分解特性

图 4 为 3 种物质热失重曲线和失重速率曲线。从表 2 数据得知, 污泥结构中弱键含量最高, 故最先开始热分解过程(小于 200 $^{\circ}\text{C}$), 且失重率最高(89.59%)。污泥热分解主要在 200~550 $^{\circ}\text{C}$ 内, 此时 DTG 曲线上有两个失重峰。其中, 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 由易挥发有机物受热分解引起, 失重率为 36.95%; 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 大分子蛋白质受热导致肽键断裂生成小分子氨基酸, 氨基酸受热分解后以挥发物的形式析出, 其过程主要涉及 $\text{C}_{\text{al}}-\text{O}/\text{N}/\text{S}$ 以及 $\text{S}-\text{S}$ 键的裂解^[24], 失重率为 26.33%。随着热解温度升高, 污泥中 $\text{C}_{\text{al}}-\text{C}_{\text{al}}/\text{H}/\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 和 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{al}}$ 等强键断裂起主导作用, 而生物质挥发物释放主要

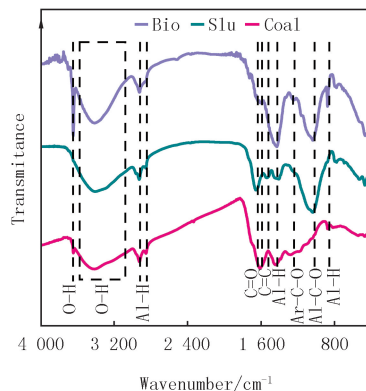


图 3 不同原料的红外光谱

Fig. 3 The FT-IR spectra of the different raw materials

涉及脂肪族 $C_{al}-O$ 和 $C_{al}-C_{al}$ 键的断裂,热失重区间主要集中于 $100\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重率为 77.46% 。煤中含有有如 $C_{ar}-C_{ar}$ 、 $C_{ar}-H$ 等更稳定的键^[25],脱挥发物需要更多能量,分解温度更高,热失重区间主要集中于 $400\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重率仅 46.51% 。

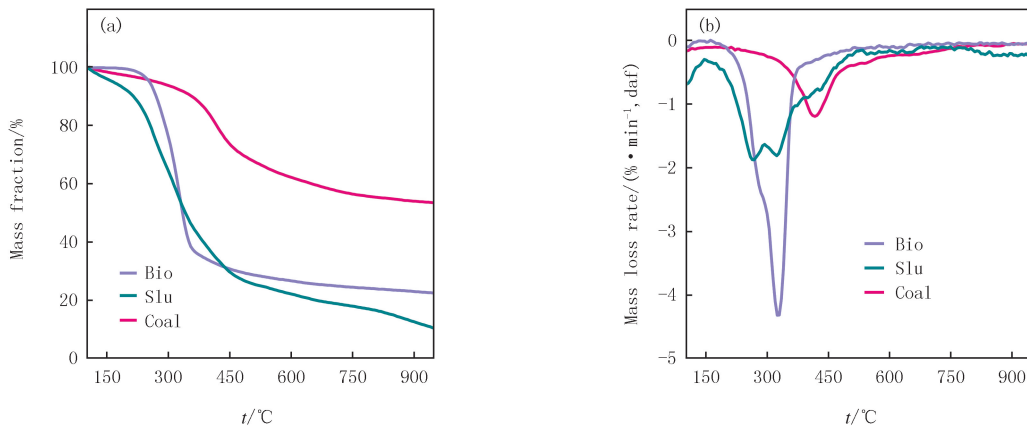


图4 不同原料的热失重曲线(a)和失重速率曲线(b)

Fig.4 The thermogravimetric curves(a) and the weight loss rate curves(b) of the different raw materials

2.2 原料结构对热解产物分布及析炭形成的影响

2.2.1 热解产物及析炭分布规律

图 5 为干燥无灰基准下 3 种原料在 N_2 气氛中热解产物以及析炭分布图。由图 5(a)可知,煤热解半焦产率(53.8%)最高,污泥热解半焦产率仅为 1.9% ,这与其结构特性密切相关。结合表 2 和表 3 数据来看,煤结构主要由 $C_{ar}-C_{ar}$ 键连接的芳核形成,芳烃含量高,更有利于半焦的形成;而污泥中 $C_{al}-C_{al}$, $C_{al}-H$ 和 $C_{al}-O$ 等脂肪键含量高,弱键更有利于挥发物的形成。从表 1 数据来看,污泥与生物质在挥发分、碳含量以及氧含量等方面相似,但污泥热解焦油产率为 24.2% ,气体产率高达 54.3% ,而生物质结构热解聚后主要形成了焦油,焦油产率高达 33.0% ,气体产率为 25.3% 。热解气的生成主要与羰基碳的分解和脂肪族碳的断裂有关。羰基和羰基碳键能小、不稳定,更容易分解成小分子气体化合物。污泥的羰基碳含量高于生物质,其脂肪碳含量相差不大且生物质中脂肪碳多以脂肪环醚的形式存在。相较之下,污泥更易热解生成小分子气体,生物质中脂肪碳更易反应转化成焦油。

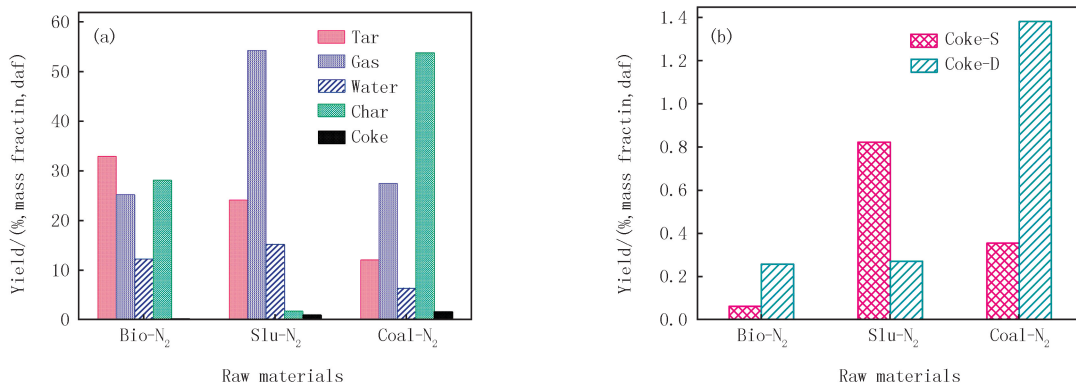


图5 不同原料热解产物(a)以及析炭(b)分布图

Fig.5 The pyrolysis products(a) and coke(b) distributions of the different raw materials

煤芳构化程度高,焦油气中重质芳烃含量较高,自由基碎片较大,而重质芳烃是析炭的主要来源,因此其热解产生的析炭产率最多(1.7%)。虽然污泥中芳碳含量低于生物质,但其热解析炭产率(1.1%)比生物质(0.3%)高,这是因为污泥热解挥发物释放量最高,挥发物中含氧化合物等小分子物质经缩聚反应形成析炭。析炭中 Coke-S 在载气作用下夹带至焦油中,分子量相对较小;而 Coke-D 分子量较大,沉积于反应器管壁。从图 5(b)可知,煤热解析炭中 Coke-D 产率最高,为 1.4% 。生物质 Coke-S 和 Coke-D 产率均较低。但煤和生物

质因芳碳率均高于污泥,二者热解析炭中 Coke-D 均比 Coke-S 高.污泥中 Coke-S 产率高达 0.9%,可见污泥挥发物产生的析炭大部分被夹带到焦油中,其析炭结构的缩合程度低于煤和生物质,析炭形成途径不同,污泥析炭主要是小分子化合物的缩聚,而煤形成的析炭主要来源于大分子化合物缩聚.

不同物质热解气体分布如图 6 所示,污泥热解气中 CO 产量最高,为 265.1 L/kg.温度较低时,CO 主要来自于羰基和甲氧基分解以及焦油二次反应^[26],污泥中羰基碳和羰基碳受热分解生成 CO 和 CO₂,部分 CO₂ 与半焦继续反应生成 CO;温度较高时,CO 来源于污泥中醚键的热分解反应^[27].H₂ 由高温下芳香自由基缩聚生成,煤中芳香结构丰富,因此其热解 H₂ 产量最高(243.4 L/kg),而生物质和污泥 H₂ 产量较低.CH₄ 气体释放主要与烷烃甲基、芳香烃侧链以及甲氧基的断裂有关^[28],热解时煤中脂肪族甲基以及芳环甲基侧链受热断裂使得其 CH₄ 产量最高(64.5 L/kg).结合表 1 结果,煤、生物质和污泥的 O/C 原子比值分别是 0.20、0.66 和 0.44,生物质中氧原子含量最高,而热解产生的含氧气体 CO 和 CO₂ 的产量比污泥低,可能由于生物质中氧元素主要迁移到了液体产物中,这与焦油产率结果对应,但污泥中的氧主要转化为 CO、CO₂.

2.2.2 热解焦油馏分及组分分布

根据沸点将焦油分为轻油(<170 °C)、酚油(170~210 °C)、萘油(211~230 °C)、洗油(231~300 °C)、蒽油(301~360 °C)以及沥青(>360 °C),如图 7 所示.N₂ 气氛下,生物质、污泥以及煤中轻质组分(沸点 < 360 °C)的产率分别为 27.3%、14.8%以及 7.6%.生物质基本结构单元小,在热解过程中连接生物质芳环结构的桥键受热断裂,芳香自由基碎片较小且容易被较多脂肪族自由基碎片稳定,生成较多的轻质焦油,其轻油产率高达 11.8%,沥青产率较低(5.8%).值得注意的是,污泥中虽然芳香碳含量最少,但其沥青产率高达 9.4%,可能是由污泥热解形成的小分子物质缩聚形成.而煤芳香团簇较大,热分解产生的大分子自由基碎片极易碰撞缩聚保留在固体焦产物中,因此沥青产率为 4.6%,但在焦油中占有很大比例(37.8%).

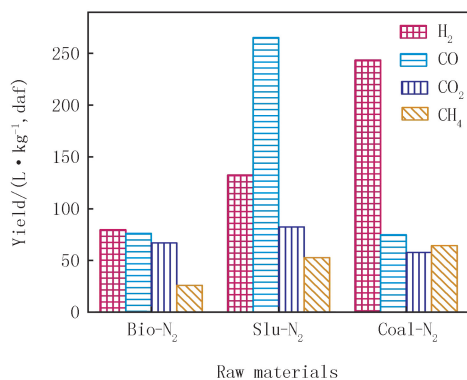


图6 不同原料热解气分布图

Fig.6 The pyrolysis gas distribution of the different raw materials

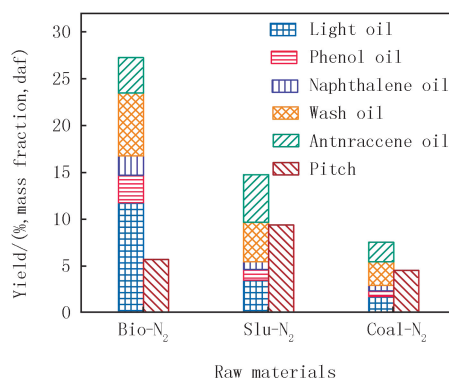


图7 不同原料热解焦油馏分产率分布图

Fig.7 The tar distillate yield distributions of the different raw materials

利用全二维气相色谱-质谱联用仪,考察不同物质热解焦油的化学组成,将焦油分为脂肪烃、酚类、含氧化合物、芳香烃以及杂原子化合物,各物质相对含量如图 8 所示.生物质焦油主要以含氧化合物以及酚类化合物为主,这与其结构中氧含量高且主要转移到焦油有关.酚类化合物含量与原料结构中 f_{ar}^{O3} ($C_{ar}-O$) 占比密切相关,生物质结构中 f_{ar}^{O3} 含量较煤结构中的少,但其焦油中酚类化合物含量(27.59%,峰面积占总峰面积的比值,下同)比煤高(19.71%),可能是因为 $-CH-O-$ 键断裂、环化以及进一步脱氢亦可形成酚类化合物.生物质焦油中含氧化合物占 55.77%,其中醇类化合物含量为 14.03%,酮类化合物含量为 23.8%.焦油中酮类化合物主要源于半纤维素侧链断裂;随着热解温度升高,半纤维素聚糖单元发生解聚、分解反应,生成大量呋喃类和环戊酮类化合物^[29].煤热解生成了更多芳香烃,在焦油中含量为 31.86%,其中主要为 2 环(18.17%)和 3 环(7.52%).多环芳烃不仅可由煤大分子芳香结构热分解形成,还可通过低分子化合物中烯烃发生 Diels-Alder 芳构化反应生成^[30].煤焦油脂肪烃占比最高,生物质焦油中脂肪烃占比最少.污泥焦油中芳烃含量较少,其中 2 环芳烃占比最大,相对含量为 2.33%.因污泥 N、S 杂原子含量高,杂原子化合物为其焦油的主要成分,占比高达 41.91%.同时含氧化合物也高达 39.57%,包括醇、醚、酸、酮和酯.

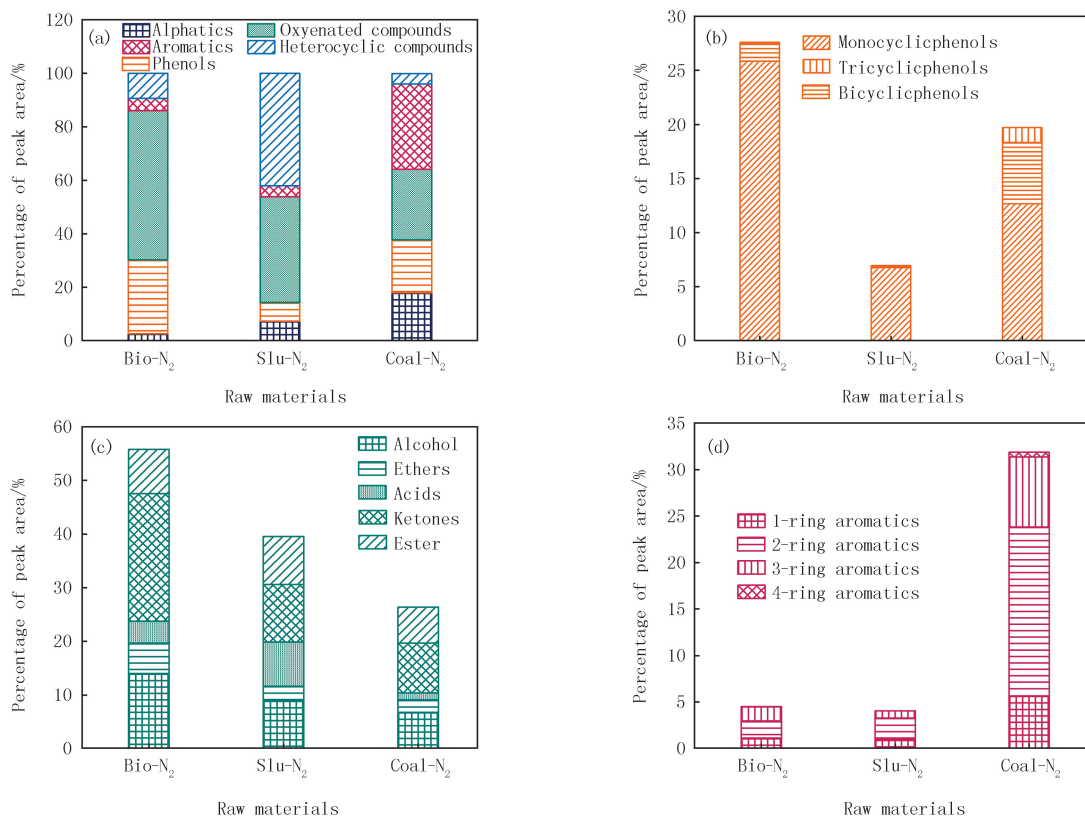


图8 不同原料热解焦油组分分布图(a), 酚类化合物分布图(b), 含氧化合物分布图(c), 芳香烃分布图(d)

Fig.8 Distribution of the pyrolysis tar components(a), phenolic compounds(b), oxygen-containing compounds(c), and aromatic hydrocarbon distribution(d) with the different raw materials

2.3 挥发物反应程度对热解产物分布以及析炭形成的影响

2.3.1 热解产物及析炭分布规律

高铝球接近化学惰性且比表面积和孔体积都非常小,对焦油气吸附作用较弱,较难参与焦油气反应,以其为填料介质改变挥发物反应程度,进而考察挥发物反应过程对热解产物分布以及析炭形成的影响,如图9所示。从图9(a)中看出,改变挥发物反应程度后,生物质、污泥和煤热解焦油产率均有不同程度降低,分别从33.0%、24.2%、12.2%降低至25.4%、21.3%、9.7%。可见在高温条件下焦油气发生裂解、氢转移及缩聚反应,部分转化为小分子气体以及析炭,如生物质气体产率从25.3%增加至32.6%。改变挥发物反应程度后,生物质、污泥和煤的析炭产率分别增加了90.9%、29.1%和17.3%。对于生物质和污泥,Coke-S和Coke-D产率均增加,但Coke-S增加更为明显,其中生物质中Coke-S增加率高达70%。生物质和污泥热解挥发物含量相对较多,且其中含O和N原子的化合物占比较高,在改变挥发物反应程度后更易断裂,小分子物质缩聚反应明显。而煤中重质组分含量高,裂解产生的自由基碎片较大,缩聚反应形成的析炭芳香结构更为致密,Coke-D产率增加明显,并且其热解挥发物反应过程中,部分析炭沉积在高铝球上,Coke-A的产率(0.2%)比生物质和污泥多。

2.3.2 焦油品质及组分分布

图10为添加高铝球后3种原料热解焦油馏分产率分布图。改变挥发物反应程度后,生物质和煤焦油中轻质组分(沸点 $<360\text{ }^{\circ}\text{C}$)和沥青产率均降低,沥青产率分别从5.8%和4.6%降低至2.9%和3.1%。不同的是生物质中轻质组分产率降低更多。生物质焦油分子量小,其在热流场中更容易发生歧化反应,转化为小分子气体、重质组分等。值得注意的是,煤焦油中轻油产率升高,可见改变挥发物反应程度后部分脂肪长链经环化、芳构化反应进一步生成小分子芳香族化合物,且洗油、葱油和沥青等裂解亦可形成轻质焦油。而污泥中沥青产率增加了0.3%,轻质组分(包括轻油、葱油和洗油)有不同程度降低,可见对于污泥来说改变挥发物二次反应后,相对分子较小的化合物缩聚形成重质芳烃的反应更为明显。

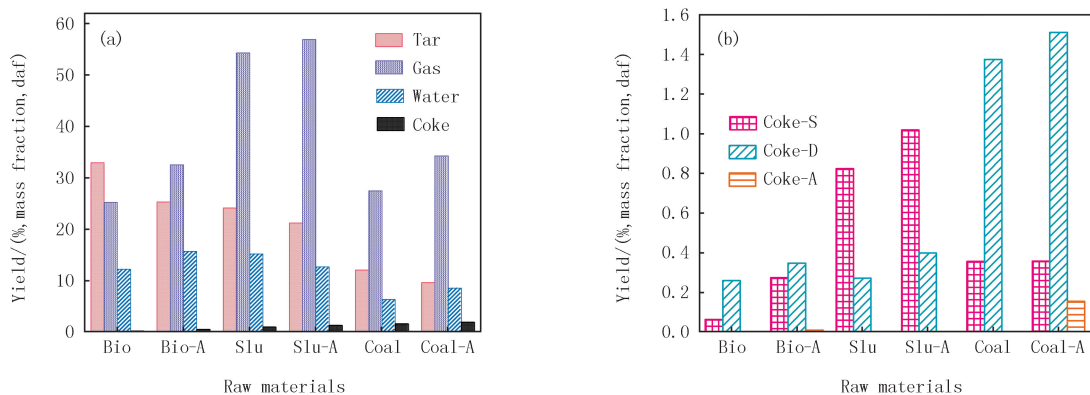


图9 挥发物反应对不同原料热解产物(a)及析炭(b)分布的影响(A:高铝球)

Fig.9 The effect of volatile reaction on the distribution of pyrolysis products(a) and coke(b) of the different raw materials(A:High aluminum ball)

3种原料在同一温度热解时产生的挥发物不同,挥发物反应行为有所区别,从而导致焦油化学组分变化存在差异,如图11所示.改变挥发物反应程度后,生物质和污泥焦油中脂肪烃含量变化不明显,但生物质焦油中酚类化合物占比减小,表明酚类化合物在挥发物反应过程中裂解缩聚反应加剧,转化为析炭.而煤焦油中烷烃化合物热裂解反应加剧,脂肪烃含量(峰面积占总峰面积的比值,下同)降低了4.60%.煤焦油中芳香烃化合物含量较高,在挥发物反应的作用下,2环和3环芳烃裂解加剧使其含量降低,单环芳烃含量升高.另外,3种物质热解焦油中含氧化合物含量均增加,其中污泥中增加最为明显,从39.57%增加至46.84%.而S、N原子以小分子气体的形式脱除,3种物质热解焦油中杂原子化合物相对含量均降低.

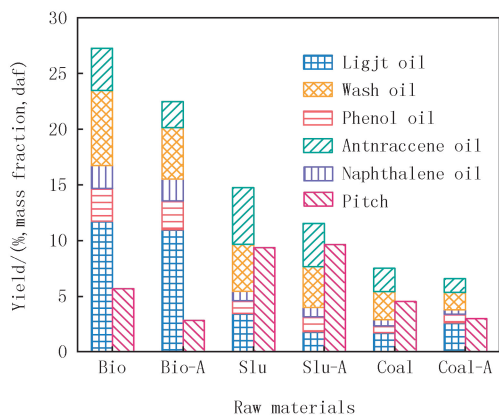


图10 挥发物反应对不同原料热解焦油馏分产率的影响(A:高铝球)

Fig.10 The effect of volatile reaction on the tar distillate yield of the different raw materials(A:High aluminum ball)

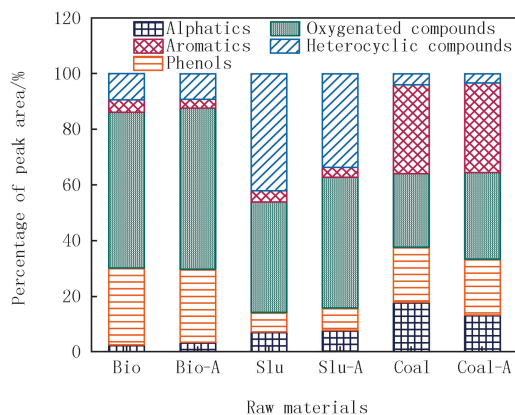


图11 挥发物反应对不同原料热解焦油组分分布的影响(A:高铝球)

Fig.11 The effect of volatile reaction on the distribution of pyrolysis tar components of the different raw materials (A:High aluminum ball)

3 结论

热解产物及析炭分布与原料结构存在密切关联.挥发物产率的高低主要与原料结构中弱键含量有关,生物质和污泥中脂肪碳占比大,挥发物产率高;煤中芳香碳含量高不易裂解,半焦产率高达53.8%(daf).此外,污泥结构中含有较多的羧基、羰基官能团,其热解气中CO产率高达265.1 L/kg.煤芳构化程度高,使得挥发物中重质组分含量高,热解产生的析炭产率(1.7%)最多.析炭的分布也因原料结构的差异而不同,生物质和煤中 f_{ar} 占比较大,其析炭多沉积在反应器中(Coke-D);而污泥中析炭主要是小分子化合物经缩聚反应形成,分子量较小,多悬浮在焦油中(Coke-S),产率高达0.8%.

挥发物反应行为亦会影响产物及析炭分布.改变挥发物反应程度导致焦油向热解气、热解水以及析炭转化,焦油总产率降低.其中生物质气体产率从25.3%增加至32.6%.另外,3种物质析炭产率分别增加了

90.9%、29.1%和 17.3%,但生物质和污泥 Coke-S 产率增加更明显,其中生物质增加率高达 70%。生物质和污泥热解挥发物中含 O、N 原子的化合物含量更高,改变挥发物反应程度后,小分子物质的缩聚反应更明显。而煤中重质组分含量高,裂解产生的自由基碎片较大,缩聚反应形成的析炭芳香结构更为致密且易沉积,Coke-D 产率增加明显,且高铝球上的析炭(Coke-A)产率比其他两种物质更高。3 种物质热解焦油中杂原子化合物相对含量均降低,S、N 原子以小分子气体的形式脱除。不同原料堵塞结焦原因存在差异性。为解决焦油气结焦导致管路阻塞的问题,应重点调控挥发物中多环芳烃、酚类以及杂原子化合物的相对含量。

参 考 文 献

- [1] JIN L J, BAI X Y, LI Y, et al. In-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar on carbon-based catalyst in a fixed-bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 147: 41-46.
- [2] 王学志. 生物质热解脱除焦油并制备高品质产物气[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
WANG X Z. Removal of tar and preparation of high quality product gas from biomass pyrolysis[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [3] LI S L, ZHANG S P, FENG Z Y, et al. Coke formation in the catalytic cracking of bio-oil model compounds[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, 34(1): 240-247.
- [4] JIN X, LI X R, KONG J, et al. Insights into coke formation during thermal reaction of six different distillates from the same coal tar[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 211: 106592.
- [5] XIONG Z, JIANG L, XU J, et al. Effects of the gas-/ liquid-phase interactions on the evolution of bio-oil during its thermal treatment[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(7): 8482-8492.
- [6] 李挺, 王倩, 申岩峰, 等. 过滤介质对低阶煤热解焦油气反应行为的影响研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(3): 257-264.
LI T, WANG Q, SHEN Y F, et al. Effect of filter media on gaseous tar reaction during low-rank coal pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(3): 257-264.
- [7] HAN J Z, WANG X D, YUE J R, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 122: 98-106.
- [8] WANG M Y, JIN L J, LI Y, et al. In situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over carbon-based catalysts coupled with CO₂ reforming of methane[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9356-9362.
- [9] YAN H W, NIE B S, PENG C, et al. Molecular model construction of low-quality coal and molecular simulation of chemical bond energy combined with materials studio[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17602-17616.
- [10] CHONG J K, CHENG X, XIAO L H, et al. Fine characterization of the macromolecular structure of Shanxi low-rank coal[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1273: 134359.
- [11] ZHAO N, LIU D, DU H, et al. Investigation on component separation and structure characterization of medium-low temperature coal tar[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(20): 4335.
- [12] CASAL M D, DIEZ M A, ALVAREZ R, et al. Primary tar of different coking coal ranks[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(3): 237-242.
- [13] QIN H, HOU D M, WANG X M, et al. Study on molecular structure model and reactivity of spent mushroom substrate: experiment and simulation[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2023, 14(7): 2191-2209.
- [14] LIU P, WANG Y, ZHOU Z Z, et al. Effect of carbon structure on hydrogen release derived from different biomass pyrolysis[J]. *Fuel*, 2020, 271: 117638.
- [15] HASSAN H, LIM J K, HAMEED B H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 645-655.
- [16] CERCIELLO F, SENNECA O, RUSSO C, et al. Comparison of primary volatiles from coal and biomass pyrolysis in N₂ and CO₂[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(12): 12822-12829.
- [17] 王翠苹, 梁文政, 王坤, 等. 基于铁基载氧体的污泥化学结构热解分子动力学模拟[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(3): 139-149.
WANG C P, LIANG W Z, WANG K, et al. Molecular dynamics simulation of chemical structure pyrolysis of sludge based on iron-based oxygen carrier[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(3): 139-149.
- [18] 王云峰, 秦梓雅, 李苗苗, 等. 污泥热解焦油的研究进展[J]. *市政技术*, 2017, 35(3): 142-144.
WANG Y F, QIN Z Y, LI M M, et al. Research progress of sludge pyrolysis tar[J]. *Municipal Engineering Technology*, 2017, 35(3): 142-144.
- [19] KESSAS S A, ESTEVES T, HEMATI M. Products distribution during sewage sludge pyrolysis in a sand and olivine fluidized bed reactor: comparison with woody waste[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(6): 3459-3484.
- [20] SONG Y, JIANG B, MATHEWS J P, et al. Structural transformations and hydrocarbon generation of low-rank coal (vitrinite) during slow heating pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 535-544.

- [21] YAN L J, BAI Y H, ZHAO R F, et al. Correlation between coal structure and release of the two organic compounds during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2015, 145: 12-17.
- [22] GRANT D M, PUGMIRE R J, FLETCHER T H, et al. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics[J]. *Energy & Fuels*, 1989, 3(2): 175-186.
- [23] LI Y H, CHANG F M, HUANG B, et al. Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117053.
- [24] TIAN B, QIAO Y Y, LIN X C, et al. Correlation between bond structures and volatile composition of Jining bituminous coal during fast pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 179: 99-107.
- [25] KRERKKAIWAN S, FUSHIMI C, TSUTSUMI A, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 115: 11-18.
- [26] JIA Y B, HUANG J J, WANG Y. Effects of calcium oxide on the cracking of coal tar in the freeboard of a fluidized bed[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(6): 1625-1632.
- [27] LIU J X, JIANG X M, SHEN J, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal. part 1. mechanisms of methane formation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87: 1027-1038.
- [28] LIU L L, KUMAR S, WANG Z H, et al. Catalytic effect of metal chlorides on coal pyrolysis and gasification part I. Combined TG-FTIR study for coal pyrolysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 655: 331-336.
- [29] 吕高金. 玉米秆及其主要组分的热解规律与生物油特征组分的定量分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- LYU G J. Pyrolysis characteristics of corn stalk and its main components and quantitative analysis of major components of bio oils[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [30] CHEN S J, SU H B, CHANG J E, et al. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) from the pyrolysis of scrap tires[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(6): 1209-1220.

Study on the influence mechanism of raw material composition and structure on the reaction of pyrolytic volatiles and the formation process of coke

Liu Qian¹, Wang Qian¹, Li Xiaorong¹, Tian Qian¹, Li Ting², Wang Meijun¹, Chang Liping¹, Yan Lunjing¹

(1. School of Chemistry and Engineering Technology; State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Department of Energy Chemistry and Materials Engineering, Shanxi Institute of Energy, Jinzhong 030600, China)

Abstract: In this paper, biomass, sludge and coal, with different structures, are used as raw materials to study the effect of its structural characteristics on the volatile reaction and coke formation process. The results showed that the content of aromatic carbon in coal structure was higher, which was conducive to the formation of semi-coke, while the high content of aliphatic cyclic ether in biomass was beneficial to the production of tar. The carboxyl and carbonyl carbon contents in sludge were high, which were easier to decompose into small molecular gas compounds. The biomass and coal had a higher yield of coke deposition on the reactor(Coke-D), respectively reached to 0.3% (mass fraction) and 1.4% (mass fraction), due to its higher proportion of aromatic carbon. Conversely, coke in sludge is mainly suspended in tar(Coke-S), because its aromatic carbon accounts for a small proportion and the generated molecular weight of coke is smaller. It was found that the yields of Coke-S over the biomass and sludge were significantly improved after changing the degree of reaction by adding the packing medium(high aluminum ball), wherein, the increase rate of Coke-S in biomass reached to 70%. This might be that the contents of compounds containing O and N atoms in the volatiles of biomass and sludge were high, the volatiles were more likely to break, and the condensation of small molecular substances was obvious. However, the coke derived from coal pyrolysis was inclined to deposit on the surfaces of the reactor and the high aluminum ball due to the fact that the coal pyrolysis volatiles had high content of heavy components and the formed-coke has a denser aromatic structure after changing the degree of reaction, resulting in the increase in the yields of Coke-D(1.5%, mass fraction) and Coke-A(0.2%, mass fraction), respectively. The coking formation process of tar gas was different due to the diverse structures of the raw material.

Keywords: materials structure; composition of volatiles; volatiles reaction; coke formation