

麦秆添加大量 CaO 热解的 TG-FTIR 实验研究

韩 龙, 王勤辉*, 杨玉坤, 余春江, 方梦祥, 骆仲泱

浙江大学热能工程研究所, 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘 要 利用热重-傅里叶变换红外光谱联用方法研究添加 CaO 对麦秆热解过程和挥发份析出特性的影响。热重和红外光谱分析均表明添加 CaO 后麦秆热解呈现两个明显的失重和挥发份析出阶段, 而纯麦秆热解则只有一个。CaO 在第一阶段不但能够吸收 CO₂, 而且能够降低甲苯、苯酚和蚁酸等焦油类物质的产生, 使得该阶段失重率和最大失重速率随 CaO 添加量增加而减小。CaCO₃ 的煅烧分解是添加 CaO 麦秆热解第二阶段产生的原因, 该阶段失重率和最大失重速率随 CaO 添加量增加而增大。研究结果表明, 在采用生物质为原料的零排放系统中添加 CaO 有利于捕获 CO₂ 和减少焦油物质的产生, 系统的气化温度应适当降低以防止 CaCO₃ 的煅烧分解。

关键词 生物质; CaO; CO₂ 捕集; 焦油分解; 零排放

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-0942-05

引 言

全球气候变暖使“低碳”甚至“零碳”排放成为能源技术发展的趋势, 因而近年来出现的零排放能源利用系统备受关注^[1-6]。生物质是一种来源广泛、清洁的可再生能源, 在生长过程中能够利用光合作用吸收 CO₂, 具有碳零排放的优点^[7]。生物质能源有望在未来扮演重要的角色, 采用废弃的生物质作为近零排放系统的原料能够变废为宝, 不但可以制取高纯度的氢气, 而且如果考虑后续的 CO₂ 捕获和存储, 有望实现温室气体 CO₂ 的负排放^[8, 9]。大量 CaO 存在条件下的生物质热解是近零排放系统无氧(水蒸气)制氢的重要基本反应, 能直接影响气化初始反应物(如气体、焦油和半焦)的分布和特性。国内外学者对生物质碱金属(主要为 Na, K)盐和碱土金属(主要为 Ca, Mg)盐催化生物质热解进行了广泛的研究, 这些报道多数采用脱盐、阳离子交换或者离子浸渍法对生物质原料进行预处理^[10-13]。但目前研究碱土金属氧化物 CaO 对生物质热解影响的报道很少。本文采用

热重-傅里叶变换红外光谱联用方法(TG-FTIR)研究 CaO 添加剂对麦秆热解过程和挥发份析出特性的影响。

1 实验与样品

麦秆生物质经过干燥和研磨, 取 70~100 目的筛分用于热解实验。麦秆成分分析如表 1 所示。每次实验麦秆样品的加入量为 8 mg。所用的 CaO 添加剂由 TherMax 500 型加热重分析仪器在 1 123 K 恒温 30 min 的条件下煅烧分析纯 CaCO₃ 获得。煅烧结束后, 为了避免所制得的 CaO 在空气中吸湿受潮, 样品需要在 N₂ 气氛下冷却至室温, 并且在取出后立即装入密封玻璃瓶。为进一步消除 CaO 样品因水分受热析出对麦秆热解失重造成的影响, 每次添加 CaO 的热解实验都要用等量的 CaO 样品(但不放入麦秆样品)做相同试验条件下的空白实验。添加 CaO 的热解实验先将麦秆样品均匀放入陶瓷坩埚(直径 5 mm, 高 3 mm), 之后再加入 CaO 添加剂使其在麦秆表面平铺形成薄层。CaO 样品的加入量为 7.4, 14.9 和 18.6 mg, 分别对应 Ca/C 摩尔比 2, 1 和 0.8。

Table 1 Ultimate and proximate analyses and heating value of wheat-straw

工业分析/(%, 空气干燥基)				Q _{dwt,ad} /(kJ·kg ⁻¹)	元素分析/(%, 空气干燥基)				
M	A	V	FC		C	H	O(diff.)	N	S
2.985	6.795	73.90	16.32	18 940	45.13	4.805	39.47	0.605	0.21

收稿日期: 2010-07-09, 修订日期: 2010-11-24

基金项目: 国家高技术研究发展(863 计划)项目(2006AA05Z114)和高等学校学科创新引智计划项目(B08026)资助

作者简介: 韩 龙, 1983 年生, 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室博士研究生 e-mail: puxian@zju. edu. cn

* 通讯联系人 e-mail: qhwang@cmee. zju. edu. cn

实验设备采用梅特勒-托利多 TGA-SDTA851e 热重分析仪和 Nicolet NETXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪。红外光谱波数范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为 4 cm^{-1} 。实验样品以 $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率由 368 K 程序升温至 $1\,173\text{ K}$ ，热解析出的挥发份由纯度 99.99% 、流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 携带至 FTIR 气池单元。为防止热解气体中的焦油类化合物冷凝，热解气体输送用的特氟龙管和 FTIR 气池单元需预热到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 。红外光谱仪采用反应迅速、低噪音的 DTGS (deuterated triglycine sulfate) 热电检测器检测析出的挥发份。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 1 和图 2 给出了纯麦秆热解和 CaO 催化麦秆热解的 TG 和 DTG 曲线。比较发现，CaO 的加入改变了麦秆热解的失重特性。纯麦秆热解呈现一个主要失重阶段，大部分挥发份在 $510\sim 650\text{ K}$ 温度范围内受热析出，温度高于 650 K 后热失重趋于平缓。而 CaO 催化热解呈现两个明显的失重阶段：第一个失重阶段与纯麦秆热解处于相同的温度范围；第二个失重阶段则出现在更高温度，大概在 $860\sim 1\,000\text{ K}$ 范围内。而且，随着 CaO 添加量的增加，第一阶段失重率和最大失重速率均逐渐减小，同时第二阶段失重率和最大失重速率

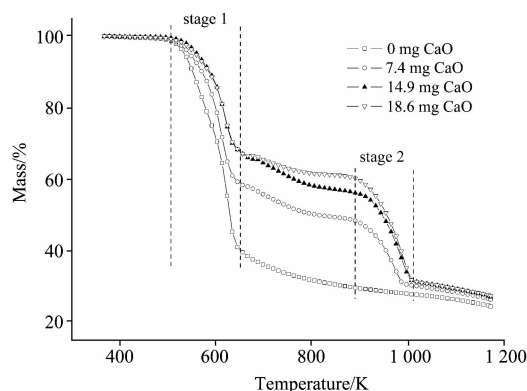


Fig. 1 Influence of CaO additives on TG curves of wheat-straw pyrolysis

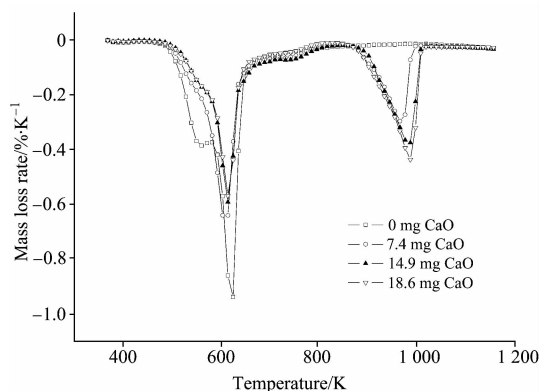


Fig. 2 Influence of CaO additives on DTG curves of wheat-straw pyrolysis

均逐渐增大。另外，由图 1 还可以看出 CaO 添加后热解总失重率相对减小，即热解半焦的产率增加，这与 Raveendran^[10] 和 Nowakowski^[11] 的结论一致。CaO 对热解过程的影响将结合红外光谱分析在 2.3 部分具体讨论。

2.2 热重与红外分析的关联及红外光谱物质的鉴定

麦秆热解挥发份由热重分析仪携带至 FTIR 气池单元会造成红外数据比热重分析数据在时间上有所延迟，修正方法为：将红外分析 Gram-Schmidt 曲线的峰值时间与热重 DTG 曲线相应的峰值温度对应，然后即可根据升温速率推算 Gram-Schmidt 曲线上每一时刻对应的温度。图 3 以纯麦秆和麦秆添加 14.9 mg CaO 样品的热解实验为例给出了时间延迟修正的结果。可见两种情况下 DTG 曲线与 Gram-Schmidt 曲线走势都能够一致，吻合良好。

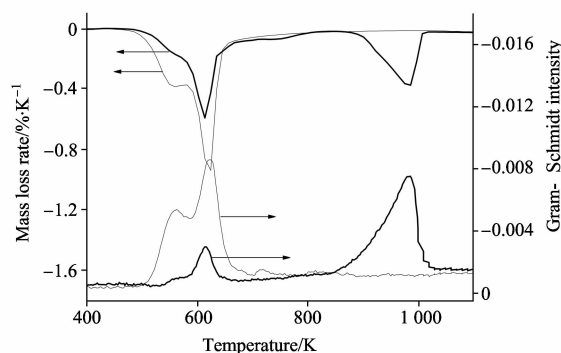


Fig. 3 Correlation between TG and FTIR results (thin line: pure wheat-straw; bold line: wheat-straw with 14.9 mg CaO additives)

生物质热解挥发份主要包括气体和焦油，本文相应地对两类物质进行红外光谱分析：(1) 小分子气体，包括 H_2O ， CO ， CO_2 ， CH_4 ，这四种气体是生物质热解气的主要成分。虽然 H_2 也是热解挥发份的重要组分，但由于 H_2 受红外辐射后分子振动不产生偶极矩的变化，无法用红外光谱进行分析^[14]，故本文不作讨论。(2) 焦油类物质。焦油可定义为合

Table 2 IR characteristic absorption bands for volatiles

挥发份	特征吸收峰/ cm^{-1}	官能团
H_2O	3 743	O—H
	1 508	H—O—H
CO	2 112, 2 181	C—O
CO_2	2 357, 670	C=O
CH_4	2 870	C—H
	1 460	H—C—H
toluene	2 933	C—H
	1 605; 1 497	C=C
<i>p</i> -xylene	1 512	C=C
	793	C—H
phenol	3 610, 1 360	O—H
	1 200	C—O(H)
formic acid	1 745	C=O
	1 180	C—O(H)

成气中除 C 原子数小于 6 的烃类以及苯之外的所有有机物的总称^[15]。本文选取甲苯(toluene)、间二甲苯(*p*-xylene)、苯酚(phenol)、蚁酸(formic acid)为代表进行研究。表 2 列出了各物质的红外光谱特征吸收峰和对应的官能团。可见不同的特征吸收峰对应不同的官能团,如 1 745 和 1 180 cm^{-1} 分别对应蚁酸的羰基 C=O 和 C—O(H); 同时,相同的官能团因分子键振动形式不同可能对应多个特征吸收峰,如 3 610 和 1 360 cm^{-1} 都为苯酚羟基 O—H 的特征吸收峰,但分别对应伸缩振动和面内弯曲振动两种分子键振动形式^[14]。

2.3 红外光谱分析

2.3.1 麦秆热解挥发份的析出过程

图 4 给出了纯麦秆热解过程的挥发份红外光谱变化。524 K 时热解失重刚刚开始,此时挥发份主要为 H_2O 以及少量的焦油类物质蚁酸。随着失重的增加,565 K 时 CO_2 和 CO 等气体有明显的析出,同时蚁酸析出量增大,还出现了大量的苯酚。625 K 为纯麦秆热解 DTG 曲线的峰值温度,此时除 CH_4 大量析出外,焦油类物质如甲苯、间二甲苯也大量析出,其他焦油类物质如苯酚和蚁酸的析出也增加到了最大值。温度进一步升高至 645 K 时,热解处于主要失重阶段的后期,挥发份种类与 625 K 时相同,但是各种物质的析出都相应减小。875 K 处于热解缓慢失重阶段,这个阶段主要析出 H_2O 和 CO_2 等小分子气体。总之,纯麦秆热解的挥发份析出呈现一个主要阶段,与热重分析一致。

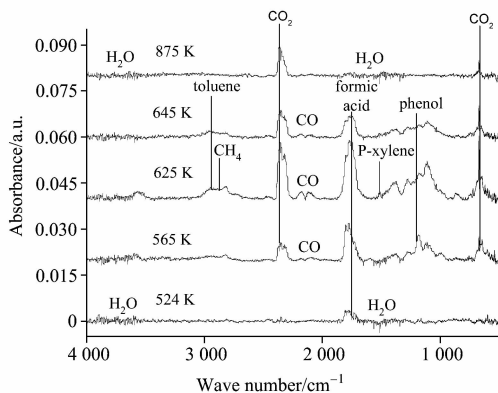


Fig. 4 Volatiles evolution process for pure wheat-straw pyrolysis

图 5 给出了添加 14.9 mg CaO 样品的麦秆热解过程的挥发份红外光谱变化。与热重分析相对应,526 K 时第一失重阶段刚刚开始,麦秆热解只有少量 H_2O 析出。590, 614, 627 K 分别对应热解第一失重阶段的前期、DTG 峰值温度和后期,该阶段的挥发份析出与纯麦秆热解的主要阶段明显不同,其主要挥发份为 H_2O , CO_2 , CO 和少量的 CH_4 , 同时出现了蚁酸的特征吸收峰,但是此阶段焦油物质如甲苯和蚁酸的析出都较少,苯酚的特征峰也不明显。710 K 处于两个主要失重阶段之间,热解挥发份主要为 CO_2 和少量的甲苯、蚁酸。温度继续升高,从 911~1 073 K 热解先后经过第二失重阶段前期、DTG 峰值、后期一直到最后的缓慢失重过程。可见添加 CaO 样品后,麦秆热解第二失重阶段的挥发份主要

为 CO_2 。综合来看,红外光谱的变化同样表明麦秆添加 CaO 后的热解呈现两个明显不同的挥发份析出阶段。

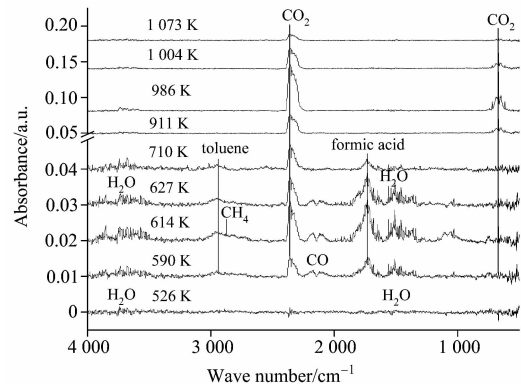


Fig. 5 Volatiles evolution process for CaO catalyzed wheat-straw pyrolysis (with 14.9 mg CaO additives)

2.3.2 麦秆热解 DTG 峰值温度的挥发份析出比较

为进一步研究 CaO 的添加对麦秆热解挥发份析出量的影响,有必要对纯麦秆热解和麦秆添加 CaO 热解在相同温度时挥发份析出的红外光谱进行分析。由于热重 DTG 曲线峰值温度的挥发份析出最明显,本文选择该处所对应的红外光谱进行比较。

图 6 给出了纯麦秆与添加 CaO 样品的麦秆在第一失重阶段 DTG 峰值温度的红外光谱图。可见随 CaO 添加量的增加, CO_2 的析出逐渐减小,说明热重分析中该阶段失重率和失重速率降低的一个重要原因是 CaO 通过碳酸化反应(1)吸收了 CO_2 。

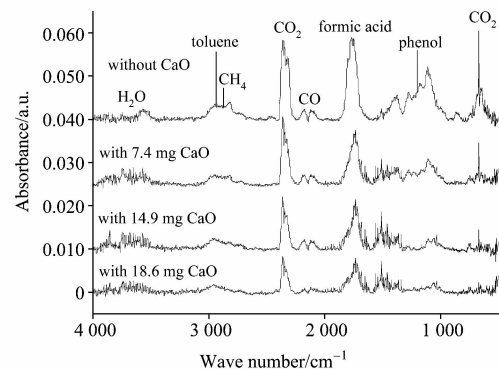
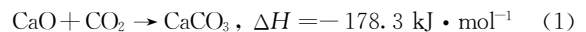
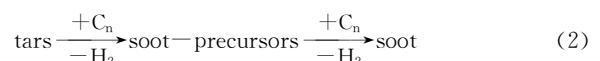


Fig. 6 Comparison of FTIR spectra at DTG peaks in the first stage

同时发现,随 CaO 添加量增加,麦秆热解的焦油类化合物如甲苯、苯酚以及蚁酸的析出都逐渐减小。因此,焦油析出的减少也是热解第一阶段的失重率和失重速率降低的原因,并且表明 CaO 能够对焦油类物质的分解转化起到促进作用。Jess^[16] 指出部分焦油类化合物在转化过程中可以通过式(2)生成炭黑从而增加热解残碳的比重。



这与本文热重分析中添加 CaO 使热解总失重减小的实验结果刚好一致。综合来看, CaO 在麦秆热解中不但能够捕捉 CO₂ 而且可以促进焦油分解转化, 为未来基于生物质的零排放系统的进一步发展提供了有利的实验支持。

图 7 给出了与图 6 相同条件下麦秆热解第二失重阶段 DTG 峰值温度的红外光谱图。纯麦秆热解采用了 940 K 时的红外光谱, 该温度与添加 CaO 样品实验的 DTG 峰值温度具有可比性。纯麦秆热解在第二失重阶段析出的 CO₂ 主要由羧基化合物的二次热裂解形成^[17]。相比纯麦秆热解, 添加

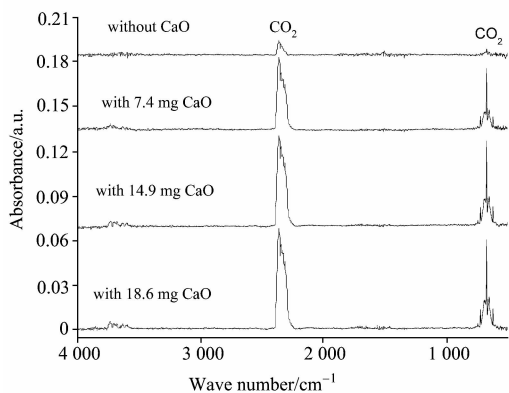


Fig. 7 Comparison of FTIR spectra at DTG peaks in the second stage

CaO 后麦秆热解 CO₂ 的析出量随 CaO 添加量的增加而逐渐增大。这是因为大量的 CO₂ 在热解第一失重阶段被 CaO 吸收后, 在第二失重阶段通过 CaCO₃ 的高温煅烧分解重新析出^[5]。在零排放系统实际应用中, 为保证 CaO 吸收剂充分吸收 CO₂ 和制取高纯度的 H₂, 气化温度应当适当降低以避免 CaCO₃ 高温下的煅烧分解。

3 结论

本文利用 TG-FTIR 方法研究添加大量 CaO 吸收剂对麦秆热解过程和挥发份析出特性的影响, 结论如下。

(1) 热重和红外光谱分析均表明 CaO 对麦秆热解有明显的影响, 添加 CaO 后麦秆热解呈现两个明显的失重和挥发份析出阶段, 而纯麦秆热解只有一个阶段。

(2) CaO 在第一阶段不但能够吸收 CO₂, 而且能够降低甲苯、苯酚和蚁酸等焦油类物质的产生, 使得该阶段失重率和最大失重速率随 CaO 添加量增加而减小。采用生物质为原料的零排放系统中添加 CaO 将有利于捕获 CO₂ 和减少焦油物质的产生。

(3) CaCO₃ 的煅烧分解是麦秆热解第二阶段产生的原因, 该阶段失重率和最大失重速率随 CaO 添加量增加而增大。零排放系统中气化炉的操作温度应当适当降低以防止 CaCO₃ 的高温煅烧分解。

References

- [1] Ziock H J, Lackner K S, Harrison D P. Zero Emission Coal Power, a New Concept. The First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, USA, 2001.
- [2] Rizeq R G, Lyon R K, Zamansky V M. Fuel-Flexible AGC Technology for H₂, Power, and Sequestration-Ready CO₂. The 26th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, Florida, USA, 2001.
- [3] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H, et al. Energy and Fuels, 2001, 15(2): 339.
- [4] WANG Qin-hui, SHEN Xun, LUO Zhong-yang, et al(王勤辉, 沈 洵, 骆仲决, 等). Power Engineering(动力工程), 2003, 23(5): 2711.
- [5] Wang Z H, Zhou J H, Wang Q H, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(7): 945.
- [6] GUAN Jian, WANG Qin-hui, LUO Zhong-yang, et al(关 键, 王勤辉, 骆仲决, 等). Proceedings of the CSEE(中国电机工程学报), 2006, 26(9): 7.
- [7] Youssef M A, Wahid S S, Mohamed M A, et al. Applied Energy, 2009, 86(12): 2644.
- [8] Guan J, Wang Q H, Li X M, et al. Renewable Energy, 2007, 32(15): 2502.
- [9] Florin N H, Harris A T. Chemical Engineering Science, 2008, 63(2): 287.
- [10] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. Fuel, 1995, 74(12): 1812.
- [11] Nowakowski D J, Jones J M, Brydson R M D, et al. Fuel, 2007, 86(15): 2389.
- [12] Wornat M J, Nelson P F. Energy & Fuels, 1992, 6(2): 136.
- [13] Shimada N, Kawamoto H, Saka S. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 81(1): 80.
- [14] LU Yong-quan, DENG Zhen-hua(卢涌泉, 邓振华). Practical Infrared Spectroscopy Analysis(实用红外光谱解析). Beijing: Publishing House of Electronics Industry(北京: 电子工业出版社), 1989.
- [15] Abu El-Rub Z, Bramer E A, Brem G. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(22): 6911.
- [16] Jess A. Fuel, 1996, 75(12): 1441.
- [17] Jia Y B, Huang J J, Wang Y. Energy & Fuels, 2004, 18(6): 1625.

TG-FTIR Study on Pyrolysis of Wheat-Straw with Abundant CaO Additives

HAN Long, WANG Qin-hui* , YANG Yu-kun, YU Chun-jiang, FANG Meng-xiang, LUO Zhong-yang
State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract Biomass pyrolysis in presence of abundant CaO additives is a fundamental process prior to CaO sorption enhanced gasification in biomass-based zero emission system. In the present study, thermogravimetric Fourier transform infrared (TG-FTIR) analysis was adopted to examine the effects of CaO additives on the mass loss process and volatiles evolution of wheat-straw pyrolysis. Observations from TG and FTIR analyses simultaneously demonstrated a two-stage process for CaO catalyzed wheat-straw pyrolysis, different from the single stage process for pure wheat-straw pyrolysis. CaO additives could not only absorb the released CO₂ but also reduce the yields of tar species such as toluene, phenol, and formic acid in the first stage, resulting in decreased mass loss and maximum mass loss rate in this stage with an increase in CaO addition. The second stage was attributed to the CaCO₃ decomposition and the mass loss and maximum mass loss rate increased with increasing amount of CaO additives. The results of the present study demonstrated the great potential of CaO additives to capture CO₂ and reduce tars yields in biomass-based zero emission system. The gasification temperature in the system should be lowered down to avoid CaCO₃ decomposition.

Keywords Biomass; CaO; CO₂ capture; Tar reduction; Zero emission

(Received Jul. 9, 2010; accepted Nov. 24, 2010)

* Corresponding author