

文章编号: 0253-2409(2016)12-1464-09

富氮生物质原料热解过程中 NO_x 前驱物释放特性研究

张晓鸿^{1,2}, 詹昊^{1,2}, 阴秀丽¹, 吴创之^{1,*}

(1.中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用热重分析-傅里叶红外光谱联用(TG-FTIR)和水平管式炉-X射线光电子能谱(XPS)研究了两种富氮生物质原料(大豆秸秆(SBS)和纤维板(FB))热解过程中NO_x前驱物(NH₃、HCN和HNCO)的释放特性,考察温度、升温速率及燃料含氮物质结构对其NO_x前驱物释放行为的影响。结果表明,燃料中的N来源不同(天然固有与人工添加)造成其转化差异: SBS释放的NO_x前驱物主要为NH₃而FB为NH₃、HCN(快速)和HNCO(慢速); FB气相N主要随挥发分析出,而SBS则相反,在二次反应阶段析出;两种燃料中N的转化随温度变化,低温下富集于半焦N,600℃以上时更多向非半焦N转移,NO_x前驱物以NH₃为主,高温及高升温速率利于HCN生成,若以减排NO_x为目的,热解温度控制在600℃为佳;两种燃料中N的结构均为胺类N(N-A),热解时部分N-A向半焦中杂环N转化,同时伴随杂环N分解;高温下吡啶N和吡咯N分解分别主要产生HCN和NH₃。

关键词: 大豆秸秆; 纤维板; 热解; NO_x前驱物; 含氮结构

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Release characteristic of NO_x precursors during the pyrolysis of nitrogen-rich biomass

ZHANG Xiao-hong^{1,2}, ZHAN Hao^{1,2}, YIN Xiu-li¹, WU Chuang-zhi^{1,*}

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, CAS, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The release of NO_x precursors (NH₃, HCN and HNCO) in the pyrolysis of two nitrogen-rich biomass materials, viz., soybean straw (SBS) and fiberboard (FB), were investigated by thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR, for slow pyrolysis) and horizontal tubular reactor-X-ray photoelectron spectroscopy (HTR-XPS, for rapid pyrolysis); the effects of final temperature, heating rate and nitrogen form in biomass on the release characteristic were considered. The results indicate that the evolution pathway is related to the form of nitrogen in biomass; nitrogen in SBS (SBS-N) is mainly converted to NH₃ during the secondary cracking reaction, whereas nitrogen in FB (FB-N) is transformed to NH₃, HCN (rapid) and HNCO (slow) during the primary pyrolysis reaction. Nitrogen in biomass (fuel-N) is inclined to convert to nitrogen in char (char-N) at low temperature and to nitrogen in tar (tar-N) or NO_x precursors at high temperature (> 600 °C), which suggests that a pyrolysis temperature below 600 °C can suppress the release of NO_x precursors. SBS-N and FB-N are characterized by protein and amide, respectively, which are partly converted to pyrrolic-N and pyridinic-N in char, forming preferably NH₃ and HCN, respectively.

Key words: soybean straw; fiberboard; pyrolysis; NO_x precursor; form of nitrogen

生物质热解可将生物质转化为热解燃气、热解油及热解炭,是目前实现生物质能高品位利用的主要方式之一^[1]。生物质燃料含一定量N,经热解过程会转化为NO_x前驱物,包括NH₃、HCN及HNCO,在后端能量利用中不仅会造成温室效应、酸雨、光化学烟雾等环境问题^[2],同时也是形成大气PM_{2.5}的重要因素^[3]。深入研发生物质热解过程燃

料N转化特性及规律,对于生物质能清洁利用意义显著,受到学者们关注。

热解温度、升温速率、燃料含N结构等因素会影响热解过程燃料N转化特性及规律,近年来,学者们进行了许多研究。综合关于不同生物质的研究^[2,4-7],可得热解温度及升温速率影响因素的相似规律:低温及慢速热解时,燃料N更多以半焦N及

Received: 2016-06-23; Revised: 2016-09-15.

* Corresponding author. E-mail: wucz@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51676195).

国家自然科学基金(51676195)资助

焦油 N 存在,气相 N 有限;NH₃、HCN 随热解温度升高而增加,其中,HCN 变化更显著;低温或慢速热解有利于转化为 NH₃,而高温或快速热解则有利于转化为 HCN。

因生物质种类繁多,燃料含 N 结构复杂且单一,直接研究燃料含 N 结构的影响规律报道较少。Hansson 等^[2,8]论证了生物质燃料 N 主要以蛋白质及游离氨基酸赋存,认为用该组合作为模型化合物可研究燃料含 N 结构的影响,然而,Ren 等^[9,10]研究得出,生物质成分(矿物元素、纤维素、木质素等)会影响模型化合物热解过程。因此,模型化合物规律并不能完全代表实际生物质含 N 结构的影响,生物质燃料含 N 结构特征及其影响需进一步研究。

本研究选取大豆秸秆(Soybean Straw,以下简称“SBS”)和纤维板(Fiberboard,以下简称“FB”)为原料,分别代表天然固有 N 源与人工添加 N 源的含 N 结构特征,一方面,采用热重分析仪-傅里叶红外光谱联用(TG-FTIR)技术,定性研究了两者慢速热解 NO_x 前驱物释放规律;另一方面,基于慢速热解热失重特征,采用水平固定床管式炉+化学吸收法,

定性研究了两者快速热解 NO_x 前驱物释放规律,同时定量对比了两者快速热解的 N 产物分布特征,结合 X 射线光电子能谱(XPS)技术对原料及热解过程固相的含 N 结构进行了表征。旨在对比两种原料热解 NO_x 前驱物释放行为的差异,获取热力因素(温度、升温速率)及燃料含 N 结构差异对燃料 N 转化特性的影响规律。所选目标原料均属各自领域生物质废弃物,据估计,中国每年 SBS 和 FB 产量分别达到 1.850×10⁷ t^[11]和 4.354×10⁷ m³^[12]规模,作为燃料重新热利用潜力大,因此,研究两种原料热解燃料 N 转化特性及规律对其实际热能清洁利用具有指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料 SBS 取自湖北仙桃;FB 取自广东江门,原材料为添加了 12%脲醛树脂的木质纤维。实验前原料经粉碎、筛分,收集 150–180 μm 粒径样品作为实验样品;所得样品在(105±5) °C 下干燥至平衡,置于干燥器中备用;基本物性分析见表 1。

表 1 豆秸与纤维板的元素分析与工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of soybean straw (SBS) and fiberboard (FB)

Sample	Ultimate analysis w/(% (dry-ash free basis)					Proximate analysis w/(% (dry basis)		
	C	H	N	S	O*	V	FC	A
SBS	46.74	6.59	1.40	0.06	45.21	77.77	16.91	5.32
FB	44.79	6.16	7.49	0.01	41.55	83.56	16.13	0.30

* : calculated by difference

由表 1 可知,FB 含 N 量高,为 7.49%,而木质纤维固有含 N 量通常不超过 0.1%,FB 的 N 主要来源

于脲醛树脂。SBS 和 FB 结构示意图见图 1。

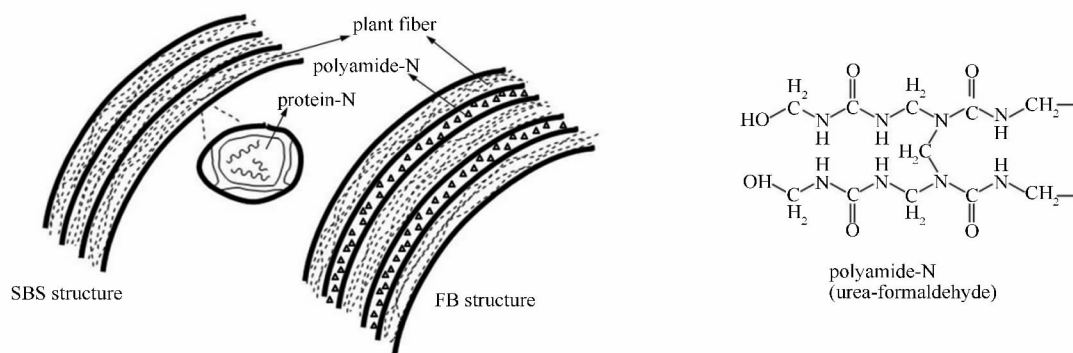


图 1 SBS 和 FB 结构示意图

Figure 1 Structure diagrams of SBS and FB

由图 1 可知,在 SBS 中,其 N 主要以蛋白质或氨基酸结构存在于细胞内^[2],即处于细胞壁包裹中;在 FB 中,作为胶黏剂的脲醛树脂为网状的聚酰

胺结构^[13],存在于木质纤维之间,即细胞外。内在的蛋白质 N 与外在的聚酰胺 N 分别代表两种原料天然固有 N 和人工添加 N 的特征。

1.2 实验装置及方法

1.2.1 慢速热解

慢速热解实验采用 TG (TA Q50-TGA) 和 FT-IR (Thermo Fisher Nicolet-6700) 联用进行, 获取“反应温度(时间)-波数-吸光度”红外三维谱图, 定性考察热解 NO_x 前驱物释放规律, 并以热失重特征作为快速热解实验温度选取的依据。实验时, 称量样品 20 mg 于 Al_2O_3 坩埚, 在 40 mL/min 高纯 Ar 吹扫

下, 以 40 K/min 升温速率升温至 1000 °C, 气相产物经金属管导入 FT-IR, 500–4 000 cm^{-1} 扫描, 避免因气相产物在管壁吸附造成检出时间延迟, 连接金属管恒温在 220 °C。

1.2.2 快速热解

快速热解实验采用水平固定床管式炉进行, 配合化学吸收法, 定量考察热解 NO_x 前驱物释放规律及 N 产物分布特征, 实验装置示意图见图 2。

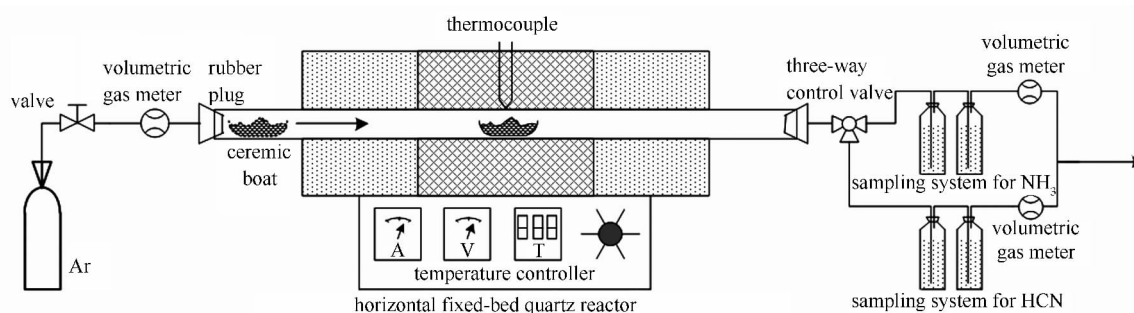


图 2 快速热解实验装置示意图

Figure 2 Schematic diagram of the reactor for rapid pyrolysis

本装置反应器为长 1 200 mm, 外径 50 mm, 壁厚 3 mm 的石英圆管, 内置耐高温陶瓷舟, 炉体采用电加热和热电偶控温, 两端采用活动密封连接方式, 一端连接吹扫载气, 另一端连接 HCN 和 NH_3 收集装置, 快速热解过程因 HNCN 本身生成量小, 采用化学吸收法吸收在 H_2O 存在环境下会生成 NH_3 [2], 因此, 已并入 NH_3 的计量。载气采用纯度为 99.999% 的 Ar, 收集装置由两组装有不同吸收液的蒙氏洗瓶并联而成。吸收液采用浓度为 0.05 mol/L 的 NaOH 和浓度为 0.002 5 mol/L 的 H_2SO_4 , 体积均为 100 mL, 分别吸收 HCN 和 NH_3 , 并采用分光光度法进行定量(参照 HJ 484—2009 和 HJ 534—2009)。

快速热解实验热解温度为: 300–800 °C, 每组实验温度间隔为 100 °C, 定量目标因素包括: NH_3 产率、HCN 产率、热解焦质量及含 N 量, 每组进行两次平行实验, 标准偏差为 $\pm 5\%$ 。具体实验步骤操作如下: 称量待测样品 3.00 g, 均匀平铺于耐高温陶瓷舟中, 将陶瓷舟置于石英圆管一端; 启动升温, 密封后以 1 000 mL/min 流量的 Ar 吹扫炉膛以排尽空气, 待温度稳定至设定值, 调整载气流量为 600 mL/min, 迅速将瓷舟推入炉中心高温区, 开始计时 10 min 至反应结束, 热解生成的气体经收集装置后排空, HCN 和 NH_3 被收集在蒙氏洗瓶中; 反应结束后, 将陶瓷舟拉至石英管一端未加热段, 继续保持载气吹扫至室温, 解密封, 收集热解残留半焦并称

重, 半焦含 N 量采用上述元素分析仪测定。

1.2.3 原料及半焦含 N 结构的表征

含 N 结构采用 X 射线光电子能谱 XPS (ESCALAB 250Xi) 来表征, 靶源为单色器 Al 靶, 所得曲线经过 Thermo Fisher 的 Advantage 软件按 C 1s 峰的结合能 284.8 eV 对 N 1s 峰进行校正并分峰, 各子峰分别代表生物质及其热解半焦中的各类 N 结构 [14, 15]: 吡啶类 (N-6) ((398.9 \pm 0.3) eV)、胺类 (N-A) ((399.7 \pm 0.4) eV)、吡咯类 (N-5) ((400.6 \pm 0.3) eV)、季氨类 (N-Q) ((401.4 \pm 0.3) eV)、 NO_x 类 (N-X) ((402.9 \pm 0.5) eV)。各子峰面积代表各 N 结构的相对含量, 经式(1)换算可以确定该 N 结构在半焦中含量。

$$K_{N^*} = \frac{m_{\text{char-N}}}{m_{\text{raw-N}}} \cdot \frac{A_{N^*}}{\sum A_{N^*}} \quad (1)$$

式中 K_{N^*} 是各 N 结构 N^* (N-6、N-A、N-5、N-Q、N-X) 的相对含量, $m_{\text{char-N}}$ 是焦-N 质量, $m_{\text{raw-N}}$ 是原料-N 质量, A_{N^*} 是各 N 结构 N^* 在 XPS 谱图中的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 慢速热解热失重特征及 NO_x 前驱物释放特性

2.1.1 慢速热解热失重特征

两种原料 SBS 与 FB 以升温速率 40 K/min 热解, 得失重曲线, 具体见图 3(a); 失重速率曲线, 具体见图 3(b)。

由图 3(a) 可知,两种原料热解的挥发分析出均发生在 200–380 °C。由图 3(b) 可知,两者失重速率变化趋势相近,峰值在 360 °C 附近,FB 峰值更大;此外,相比 SBS,发现 FB 在 280 °C 多出了一个次峰值,推测热解温度在 280 °C 附近时,FB 中某物质快速分解,出现峰值。Hirata 等^[13] 利用 TG 研究脲醛树脂

热解时,得出其分解主要发生在 200–300 °C,失重速率在 240 °C 达到最大,且其热解焦的 N 含量较低,故可判断 FB 中出现 280 °C 峰值是由其脲醛树脂分解所致。因此,通过热失重行为,确定失重速率最大时的温度 360 和 280 °C 分别相应相关原料后续讨论的特征温度。

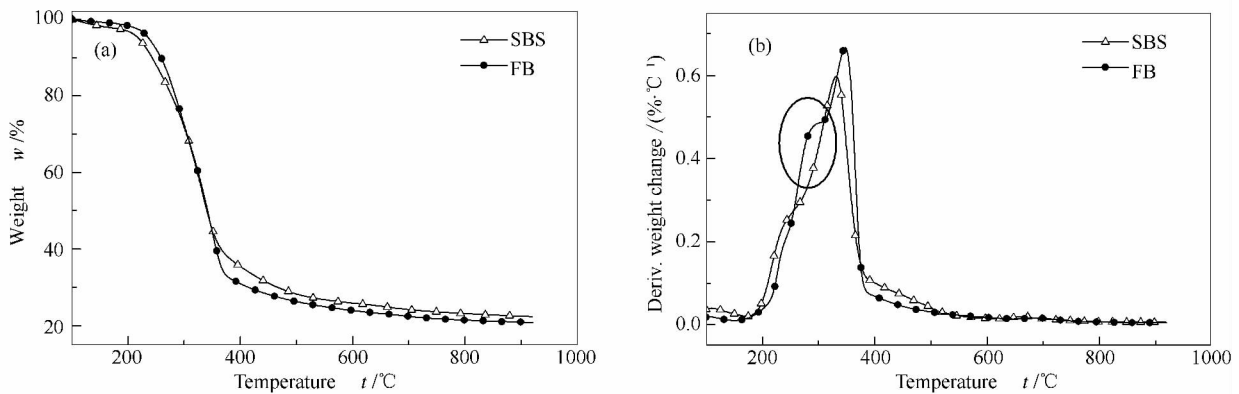


图 3 SBS 与 FB 热解失重曲线(升温速率: 40 K/min)

Figure 3 Curves of weight and its derivative during the slow pyrolysis of SBS and FB with a heating rate of 40 K/min
(a): weight change; (b): deriv. weight change

2.1.2 慢速热解条件下 NH₃、HCN 和 HNCO 释放特性

热解过程中 NO_x 前驱物主要是 NH₃、HCN 和 HNCO^[8,16,17] 红外光谱谱图中各自特征吸收峰依次是: NH₃ 对应 966 和 930 cm⁻¹ 处特征吸收峰,HCN

对应 720、3 270 和 3 300 cm⁻¹ 处特征吸收峰,HNCO 对应 2 251 和 2 285 cm⁻¹ 特征吸收峰。SBS 与 FB 两者保持 40 K/min 升温速率的慢速热解过程中,气相产物的红外三维谱图见图 4。

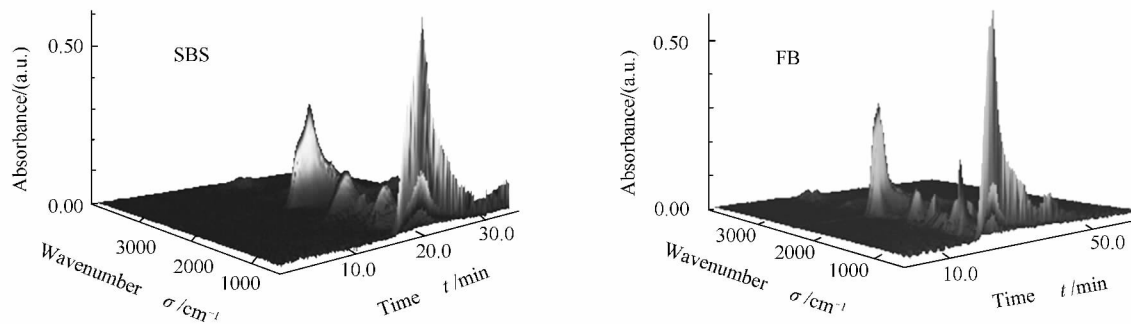


图 4 SBS 与 FB 慢速热解气相产物红外三维谱图(升温速率: 40 K/min)

Figure 4 3D FT-IR spectra of gaseous products during the slow pyrolysis of SBS and FB with a heating rate of 40 K/min

两者失重速率均在 360 °C 附近达到最大,以该特征温度(时间)为依据,在红外三维谱图中截取剖面,得 SBS 与 FB 瞬时气相产物红外光谱谱图,具体见图 5。

由图 5(a) 可知,SBS 谱图中主要 NO_x 前驱物特征吸收处均没有明显信号,说明 NH₃、HCN 及 HNCO 未随挥发分一并析出。

由图 5(b) 可知,FB 谱图中有 NH₃ 的特征吸收峰,HNCO 峰虽与其他峰有重叠但仍可辨认,而 HCN 处没有明显信号。这说明 FB 热解达到该温度时,挥发分中含有 NH₃ 和 HNCO,但不含 HCN。

为进一步分析获取两种原料慢速热解 NO_x 前驱物释放规律,对 NH₃ 和 HNCO 特征波数下的红外光谱图进行考察,具体见图 6。

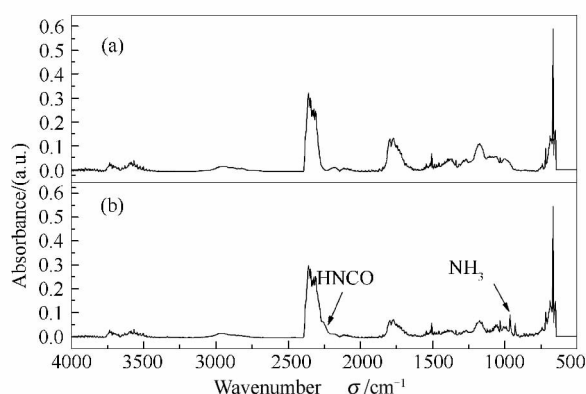


图5 SBS与FB热解气相产物的红外光谱谱图
Figure 5 FT-IR spectra of gaseous products for the pyrolysis of SBS (a) and FB (b) at 360 °C

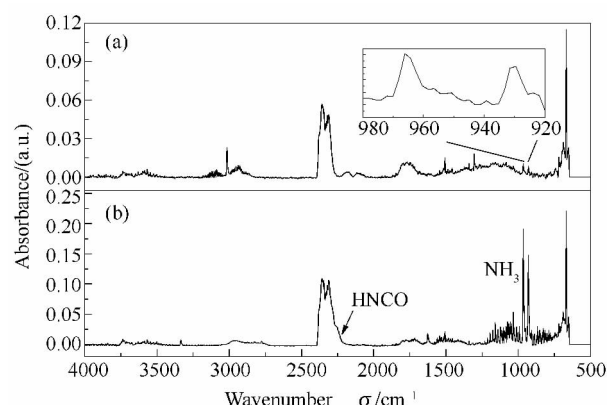


图7 SBS与FB热解气相产物的红外光谱谱图
Figure 7 FT-IR spectra of gaseous pyrolysis products for SBS at 660 °C (a) and FB at 280 °C (b)

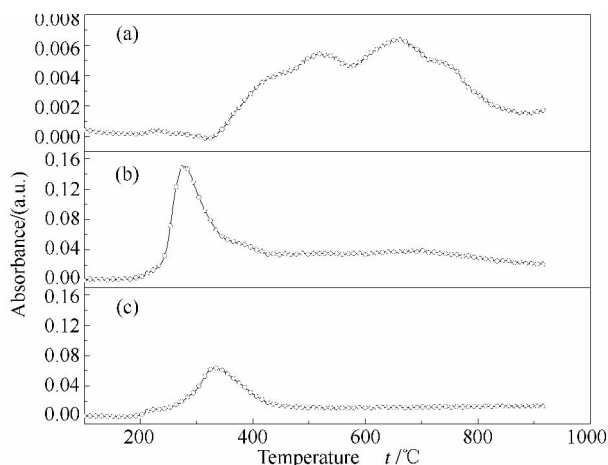


图6 NH₃和HCNCO吸光度随热解温度的变化
Figure 6 Absorbance profile of NH₃ and HCNCO during the pyrolysis
(a): SBS-NH₃; (b): FB-NH₃; (c): FB-HCNCO

根据朗伯-比尔定律^[18,19],对于同一组分,在光程长与摩尔吸光系数一定时,吸光度与其浓度成正比,因此图6(a)、6(b)、6(c)分别反映SBS-NH₃、FB-NH₃、FB-HCNCO浓度变化规律,SBS-HCNCO吸光度保持在低水平,故未给出。SBS-NH₃在360 °C左右开始析出,在660 °C左右浓度达到最大;FB-NH₃从200 °C左右开始析出,在280 °C左右浓度达到最大,FB-HCNCO从200 °C左右开始析出,在320 °C左右浓度达到峰值。以两种原料NH₃峰值处的温度为依据,对该峰值温度(SBS-660 °C,FB-280 °C)下的红外光谱图进行分析,取特征温度下红外三维谱图的剖面,具体见图7。由图7(a)可知,SBS热解温度升至660 °C时有NH₃析出;由7(b)对比图5(b)可知,FB热解温度在280 °C时,NH₃吸收峰比360 °C时强,说明NH₃比各类有机物更早析出。

因此结合图5、图6、图7可知,SBS慢速热解,NH₃是主要的NO_x前驱物,来源于焦油与半焦中含N化合物的二次裂解;而FB慢速热解时,NO_x前驱物主要为NH₃和HCNCO,在挥发分析出及二次反应阶段均有生成,在挥发分析出阶段产率较高,且NH₃析出峰值与失重速率曲线280 °C出现次峰的温度吻合,因此,可以进一步确定NH₃的峰值来源于脲醛树脂分解。

2.2 快速热解NO_x前驱物释放特性

2.2.1 快速热解条件下NH₃、HCN、HCNCO释放特性

图8为SBS和FB快速热解NH₃、HCN产率随热解终温的变化(由于采用化学吸收法,HCNCO已计入NH₃的计量)。

由图8可知,SBS与FB快速热解产生的NO_x前体物均以NH₃为主,低温范围,两者NH₃产率随温度升高变化不大,而温度达600 °C以上时,随温度升高产率增加;在HCN产率方面,SBS在各温度范围均维持较低水平,FB温度达600 °C后明显增多,且随温度升高迅速增加。一方面,低温下NH₃来源于燃料N结构水解,低温范围的温度升高对其影响较小,随着温度达到高温区间,焦油N及半焦N热裂解会增加NH₃来源,使产率随温度升高而增加;另一方面,对于FB而言,高温下HCN的迅速生成来源于挥发分二次裂解,相比慢速热解无HCN出现,说明高温、高升温速率有利于转化为HCN,这些结论与解释均与文献相一致^[2,4-6]。此外,SBS热解全过程HCN维持较低水平,可能原因在于随温度变化其燃料含N结构转化路径存在特殊性,需进一步结合燃料含N结构特征进行解释。除了NO_x前驱物(NH₃、HCN、HCNCO),热解过程燃料N还会转

化为半焦 N 及其他 N (包括焦油 N、N₂ 等) 采用 Ar 气氛热解 经半焦 N 及 NO_x 前驱物的计量, 经差减

法处理可得 N 产物分布, 图 9 为两种原料快速热解 N 产物分布随热解温度的变化。

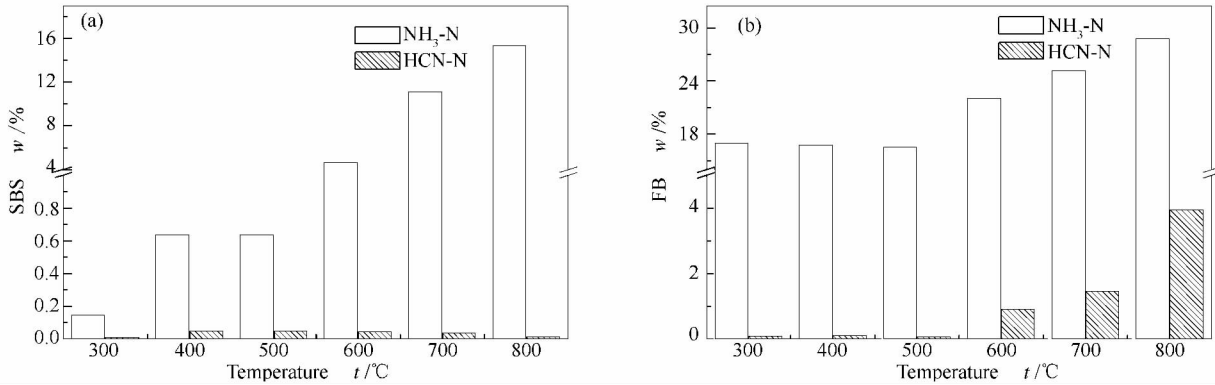


图 8 SBS 与 FB 快速热解 NH₃、HCN 产率随热解终温的变化

Figure 8 Yields of gaseous nitrogen-containing products during the rapid pyrolysis of SBS (a) and FB (b)

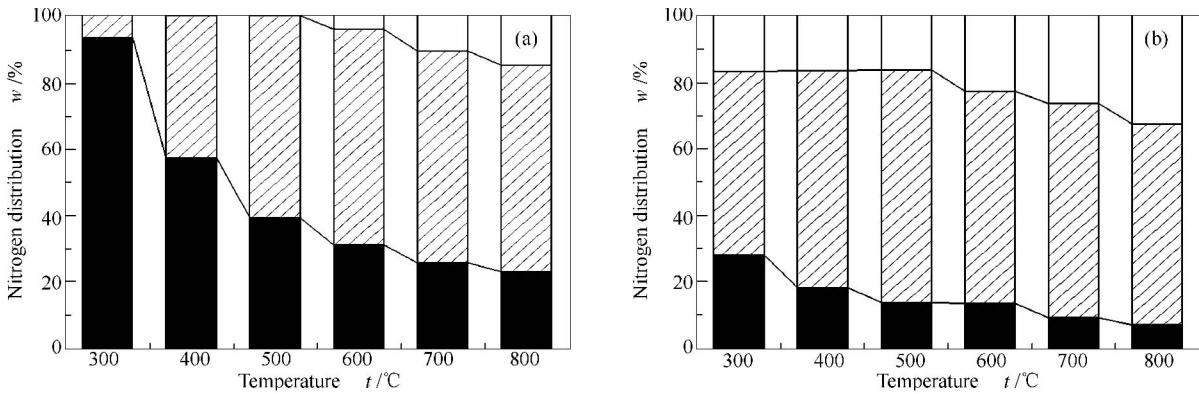


图 9 FB 与 SBS 快速热解 N 产物分布随热解温度变化

Figure 9 Nitrogen distribution in various products during the rapid pyrolysis of SBS (a) and FB (b)

□ : NO_x precursors; ▨ : other-N; ■ : char-N

由图 9 可知,一方面,两种原料 N 产物分布特征差异较大。对 SBS 而言,温度影响较大,低温时燃料 N 倾向于保留在半焦中,随着温度升高,更多燃料 N 转移到其他 N 中,600 °C 以上时则向 NO_x 前驱物转化;对于 FB 而言,温度影响相对较小,各热解温度下,原料 N 均倾向于向 NO_x 前驱物与其他 N 转化,600 °C 前倾向其他 N,600 °C 后倾向 NO_x 前驱物。

另一方面,SBS 热解半焦 N 产率高于 FB,如 400 °C,SBS 产率为 57.12%,FB 产率为 18.61%,且经对半焦进行元素分析发现,SBS 半焦含 N 量比其原料含 N 量高,而 FB 恰好相反。这说明 SBS 热解燃料 N 更倾向富集于半焦,而 FB 热解燃料 N 更易转移至非半焦 N 中。

若以减排 NO_x 为目的,热解时控制温度在 600 °C 左右为佳,这样可以在保证热解效率的前提下,将 N 污染物尽量保留在半焦及焦油中。

2.2.2 快速热解半焦 N 的 XPS 表征产物分布特征

根据各含 N 结构结合能归属特征,对两种原料及各自热解半焦 N 进行了 XPS 扫描,图 10 为两种原料及 500、700 °C 下半焦的 N 1s 谱图。由图 10 可知,两种生物质原料中含 N 结构均以 N-A 形式存在,具体到两者差别:SBS 为蛋白质 N,FB 为聚酰胺 N,这与相关文献^[2,13]所述相符。两种原料热解的半焦中 N 结构主要以 N-5、N-6 形式存在,另有少量 N-Q 和 N-X,这说明随着热解过程的进行,原料含 N 结构由 N-A 向杂环类 N (N-5 及 N-6) 转化。根据公式(1)将两种原料及各自热解半焦 N 各峰面积进行计算,可得热解过程各含 N 结构的相对含量变化趋势,具体见图 11。

由图 11 可知,随着热解温度的升高,原料中 N-A 逐渐分解,伴随非半焦 N 析出,首先形成半焦中 N-6,当热解温度达 400 °C 时,N-A 分解加剧,形成 N-6 和 N-5,随着热解温度的提高,SBS 半焦中 N-6

却并未减少。对比 SBS 与 FB 气相 N 的组成,推测 N-6 分解是高温下 HCN 的主要来源,也可能产生

NH_3 , 而 N-5 分解主要产生 NH_3 。

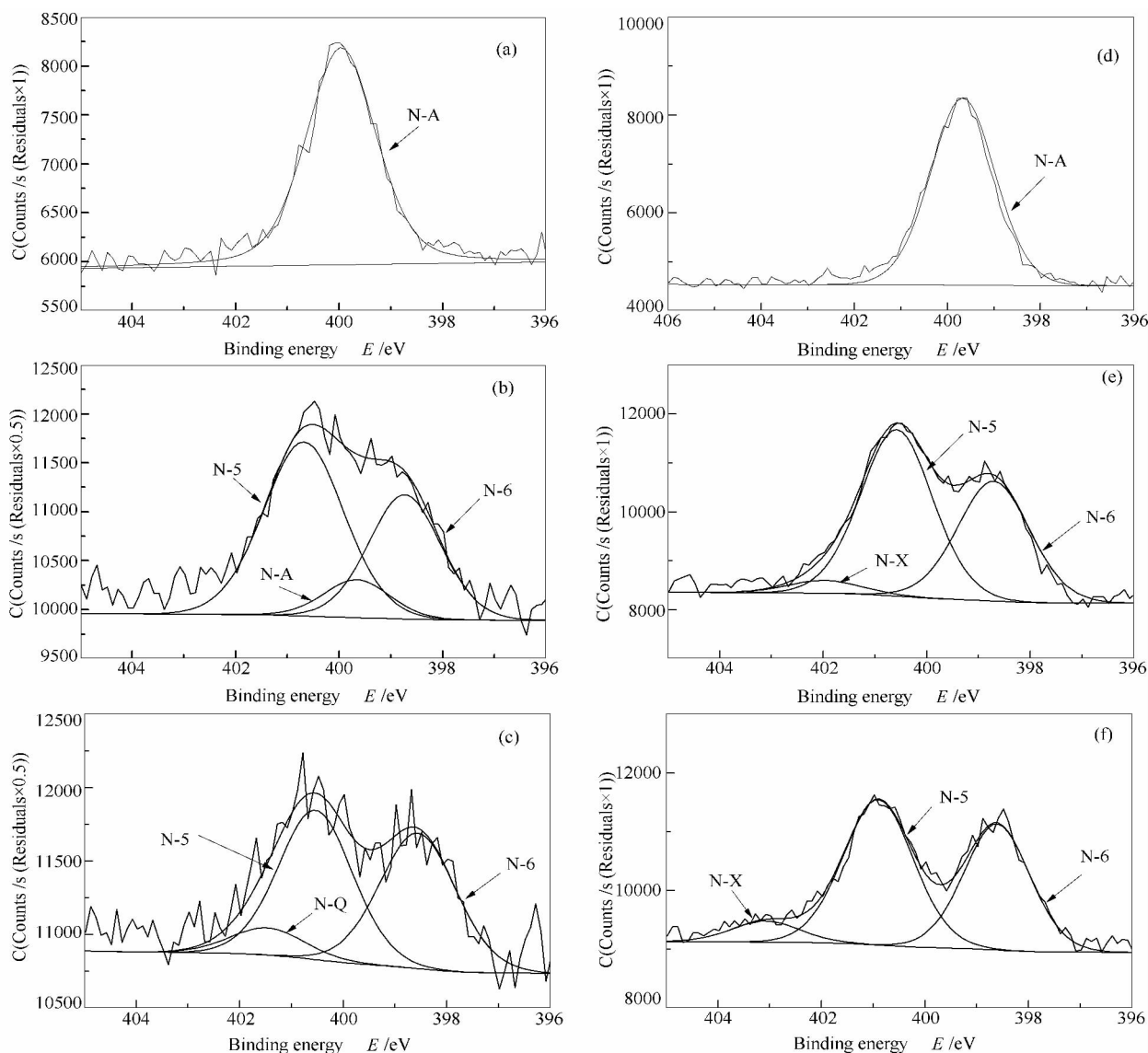


图 10 原料及特征温度下半焦的 N 1s 谱图

Figure 10 N 1s XPS spectra of the biomass and derived char by pyrolysis

(a): raw-SBS; (b): SBS-char-500; (c): SBS-char-700; (d): raw-FB; (e): FB-char-500; (f): FB-char-700

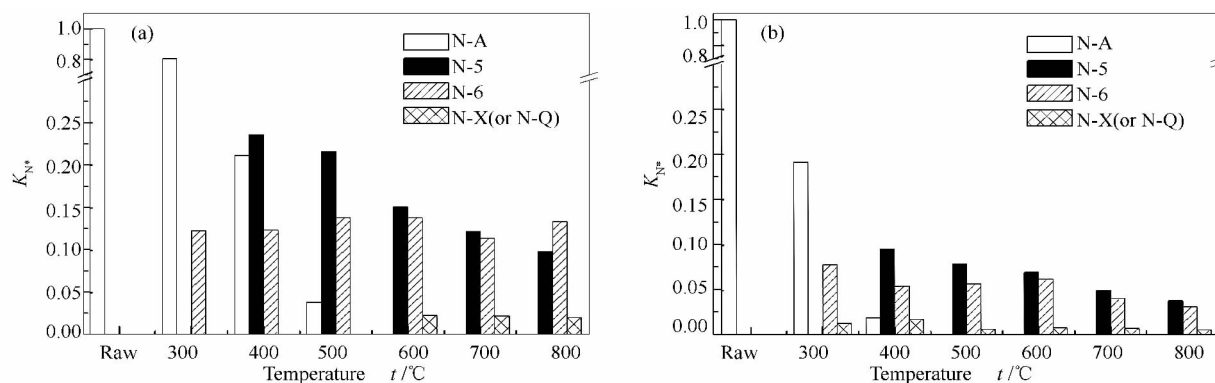


图 11 FB 与 SB 热解过程各含 N 结构相对含量随温度的变化

Figure 11 Forms of nitrogen in the raw biomass and derived char during the rapid pyrolysis of (a) SBS and (b) FB

袁帅等^[20]对 N-6 研究发现,其快速热解主要 N 产物为 HCN 和 NH_3 ,与本研究结果相符。Zhu 等^[21]利用 XPS 结合 TG-FTIR-MS 对抗生素菌丝发酵残渣慢速热解焦中的 N 结构分析,认为 HCN 除了来源于 N-6 分解还有 N-5 分解。其与本研究结果的差异,推测是由升温速率及原料差异的综合影响造成的。

2.3 SBS 与 FB 的 N 产物转化差异

图 12 为氨基酸热解 N 转化路径。如图 12 所示,从 Hansson 等^[8,22]、Leichtnam 等^[23]及 Ren 等^[9]的研究中可概括氨基酸热解 N 污染物的形成历程, NH_3 来源于氨基酸初次反应中脱氨反应,二次反应中伯胺分解反应、亚胺和开链酰胺双分子反应,HCN、HNCN 来源于二次反应环酰胺热裂解,此外 HCN 加氢氢化及 HNCN 水解可以转化为 NH_3 ,HNCN 高温下可以转化为 HCN。

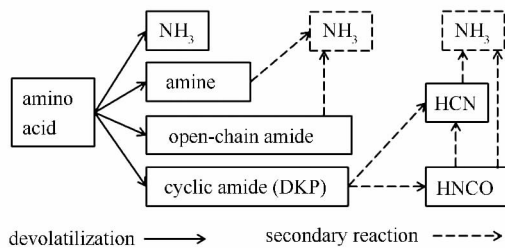


图 12 氨基酸热解 N 转化路径示意图

Figure 12 Evolution of amino acid nitrogen during pyrolysis

但上述针对氨基酸的研究结果尚需拓展到生物质本身,本研究利用 XPS 对生物质焦表征发现,生物质热解 酰胺结构的原料 N 除了以挥发分 N 析出外,还会以吡咯 N、吡啶 N 形式转移到半焦中,并伴随两者分解分别形成 NH_3 及 HCN,具体见图 13。

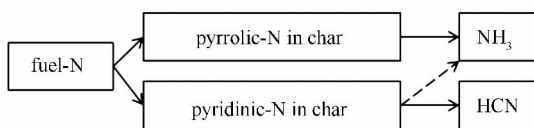


图 13 生物质热解半焦 N 转化路径示意图

Figure 13 Evolution of Char-N during the biomass pyrolysis

本研究两种原料热解 N 产物转化存在差异: SBS 气相 N 主要为 NH_3 而 FB 为 NH_3 和 HCN (快

速) 或 NH_3 和 HNCN (慢速); FB 气相 N 主要随挥发分析出,而 SBS 则相反,在二次反应阶段析出。其原因在于: SBS 属于天然生物质,其 N 主要处于蛋白质及游离氨基酸中,并被细胞壁(C 结构)包裹,热解时挥发分析出,C 结构逐渐分解,造成气相 N 析出缓慢,同时形成大量半焦。SBS-N 偏向于 NH_3 转化,源于大量半焦利于 HCN 加氢氢化转化为 NH_3 。其中, SBS 半焦中的 N-6 在高温未分解,也造成其 HCN 浓度较低; FB 属于人工 N 来源生物质, N 处于脲醛树脂中,结构见图 1。如图 1 可见大量开链的酰胺结构,遇热时,分解为大量 NH_3 ^[21]。慢速热解时,停留时间长,利于 HCN 加氢氢化;快速热解反之,不利于 HCN 加氢氢化。另外,部分 FB-N 快速热解时按图 13 的路径以吡咯 N、吡啶 N 形式转移到半焦中,并伴随两者分解分别形成 NH_3 及 HCN,造成高温热解时 HCN 浓度上升。

3 结论

原料含 N 结构对燃料 N 转化特性影响显著,燃料 N 在原料结构中存在方式的不同造成热解燃料 N 转化差异性显著:两种原料热解, SBS 释放的 NO_x 前驱物主要为 NH_3 而 FB 为 NH_3 和 HCN (快速) 或 NH_3 和 HNCN (慢速); FB 气相 N 主要随挥发分析出,而 SBS 则相反,在二次反应阶段析出。

两种原料燃料 N 转化随温度变化,低温有利于富集于半焦,高温利于向非半焦 N 转化。非半焦 N 中其他 N 与 NO_x 前驱物转化以 600 °C 附近为分界点,600 °C 左右以上时更多向后者转移;热解过程 NO_x 前驱物均以 NH_3 为主,HCN 含量较少,但高温及高升温速率条件下 HCN 将明显增加。以减排 NO_x 为目的,对 SBS 和 FB 而言,热解时控制温度在 600 °C 左右为佳,在保证热解效率的前提下,将 N 污染物尽量保留在半焦及焦油中。

两种原料燃料含 N 结构均以胺类 N-A 形式存在,其中, SBS 为蛋白质 N,FB 为聚酰胺 N;热解过程,燃料 N-A 一部分直接生成非半焦 N,一部分向半焦中杂环 N (N-5、N-6) 转化,同时伴随着杂环 N 的分解,N-5 和 N-6 分解分别取决于温度和原料种类,高温下半焦中 N-6 分解主要形成 HCN,N-5 分解形成 NH_3 。

参考文献

- [1] BALAT M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis[J]. Energy Source Part A, 2008, 30 (7): 620-635.
- [2] HANSSON K M, SAMUELSSON J, TULLIN C, AMAND L E. Formation of HNCN, HCN and NH_3 from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds[J]. Combust Flame, 2004, 137(3): 265-277.
- [3] CAO J J, SHEN Z X, CHOW J C, WATSON J G, LEE S C, TIE X X, HO K F, WANG G H, HAN Y M. Winter and summer $\text{PM}_{2.5}$

- chemical compositions in fourteen Chinese cities[J]. *J Air Waste Manage*, 2012, **62**(10): 1214–1226.
- [4] TIAN F J, LI B Q, CHEN Y, LI C Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part V. Pyrolysis of a sewage sludge[J]. *Fuel*, 2002, **81**(17): 2203–2208.
- [5] BECIDAN M, SKREIBERG O, HUSTAD J E. NO_x and N_2O precursors (NH_3 and HCN) in pyrolysis of biomass residues[J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**(2): 1173–1180.
- [6] YUAN S, ZHOU Z J, LI J, CHEN X L, WANG F C. HCN and NH_3 released from biomass and soybean cake under rapid pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 6166–6171.
- [7] REN Q Q. NO_x and N_2O precursors from co-pyrolysis of biomass and sludge[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2013, **112**(2): 997–1002.
- [8] HANSSON K M, SAMUELSSON J, AMAND L E, TULLIN C. The temperature's influence on the selectivity between HNCN and HCN from pyrolysis of 2,5-diketopiperazine and 2-pyridone[J]. *Fuel*, 2003, **82**(18): 2163–2172.
- [9] REN Q Q, ZHAO C S, CHEN X P, DUAN L B, LI Y J, MA C Y. NO_x and N_2O precursors (NH_3 and HCN) from biomass pyrolysis: Co-pyrolysis of amino acids and cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Proc Combust Inst*, 2011, **33**: 1715–1722.
- [10] REN Q Q, ZHAO C S. NO_x and N_2O precursors (NH_3 and HCN) from biomass pyrolysis: Interaction between amino acid and mineral matter[J]. *Appl Energy*, 2013, **112**: 170–174.
- [11] 谢光辉, 王晓玉, 韩东倩, 薛帅. 中国非禾谷类大田作物收获指数和秸秆系数[J]. 中国农业大学学报, 2011, (1): 9–17.
(XIE Guang-hui, WANG Xiao-yu, HAN Dong-qian, XUE Shuai. Harvest index and residue factor of non-cereal crops in China[J]. *J China Agric Univers*, 2011, (1): 9–17.)
- [12] 张发安, 张建辉. 中密度纤维板企业环保措施[J]. 林产工业, 2012, (2): 35–37+40.
(ZHANG Fa-an, ZHANG Jian-hui. Environmental protection measures to be used in MDF enterprise[J]. *China Forest Products Indust*, 2012, (2): 35–37+40.)
- [13] HIRATA T, KAWAMOTO S, OKURO A. Pyrolysis of melamine formaldehyde and urea formaldehyde resins[J]. *J Appl Polym Sci*, 1991, **42**(12): 3147–3163.
- [14] VALENTIM B, GUEDES A, BOAVIDA D. Nitrogen functionality in “oil window” rank range vitrinite rich coals and chars[J]. *Org Geochem*, 2011, **42**(5): 502–509.
- [15] WEI L H, WEN L, YANG T H, ZHANG N. Nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 2015, **29**(8): 5088–5094.
- [16] ZHOU H, JENSEN A D, GLARBORG P, KAVALIAUSKAS A. Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw[J]. *Fuel*, 2006, **85**(5/6): 705–716.
- [17] VERMEULEN I, BLOCK C, VANDECASTEELE C. Estimation of fuel-nitrogen oxide emissions from the element composition of the solid or waste fuel[J]. *Fuel*, 2012, **94**(1): 75–80.
- [18] EIGENMANN F, MACIEJEWSKI M, BAIKER A. Quantitative calibration of spectroscopic signals in combined TG-FTIR system[J]. *Thermochim Acta*, 2006, **440**(1): 81–92.
- [19] ZHU H M, JIANG X G, YAN J H, CHI Y, CEN K F. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2008, **82**(1): 1–9.
- [20] 袁帅, 李军, 周志杰, 王辅臣. 吡啶型氮快速热解中 HCN 和 NH_3 生成机理研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(6): 413–418.
(YUAN Shuai, LI Jun, ZHOU Zhi-jie, WANG Fu-cheng. Mechanisms of HCN and NH_3 formation during rapid pyrolysis of pyridinic nitrogen containing substances[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2011, **39**(6): 413–418.)
- [21] ZHU X D, YANG S J, WANG L, LIU Y C, QIAN F, YAO W Q, ZHANG S C, CHEN J M. Tracking the conversion of nitrogen during pyrolysis of antibiotic mycelial fermentation residues using XPS and TG-FTIR-MS technology[J]. *Environ Pollut*, 2016, **211**: 20–27.
- [22] HANSSON K M, AMAND L E, HABERMANN A, WINTER F. Pyrolysis of poly-L-leucine under combustion-like conditions[J]. *Fuel*, 2003, **82**(6): 653–660.
- [23] LEICHTNAM J N, SCHWARTZ D, GADIOU R.J. The behaviour of fuel-nitrogen during fast pyrolysis of polyamide at high temperature[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2000, **55**(2): 255–268.