

文章编号: 0253-2409(2017)10-1219-11

抗生素菌渣热解 N 官能团变化特征及其与 NO_x 前驱物关系研究

詹昊^{1,2}, 林均衡^{1,2}, 黄艳琴¹, 阴秀丽¹, 刘华财¹, 袁洪友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: 以青霉素菌渣(PMW)和土霉素菌渣(TMW)为对象,在水平管式反应器中进行快速热解,采用X射线光电子能谱(XPS)表征和化学吸收-分光光度定量分析方法,研究了抗生素菌渣热解N官能团变化特征及其与NO_x前驱物的关系。结果表明,菌渣燃料N官能团分为无机N(N-IN)和蛋白质及其水解产物N(N-A)两种。决定菌渣NO_x前驱物以NH₃-N为主,N官能团主要为N-A,PMW占81.1%,TMW占59.0%。在低温区间,N-IN在150-250℃分解和N-A在250-450℃转化,为NH₃-N主要来源;PMW和TMW产率分别为20.9%和25.6%,而HCN-N产率小于2%,基本与燃料N官能团特征无关;该阶段伴随吡啶N(N-6)和吡咯N(N-5)的生成及转化,峰值在350-400℃。在高温区间,半焦N反应,主要是N-6和N-5的转化,为NH₃-N和部分HCN-N的来源;该阶段伴随少量更稳定质子化吡啶N(N-Q)和氮氧化物N(N-X)生成。由于N-IN和不稳定N-A低温下会快速分解,250-300℃下菌渣半焦N去除高达40%、能量损失可控制在25%,因此,采用合适低温热解处理菌渣,在保证能量前提下可有效去除燃料中的N。

关键词: 抗生素菌渣; N官能团; NO_x前驱物; 低温热解; N去除

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Evolution of nitrogen functionalities and their relation to NO_x precursors during pyrolysis of antibiotic mycelia wastes

ZHAN Hao^{1,2}, LIN Jun-heng^{1,2}, HUANG Yan-qin¹, YIN Xiu-li¹, LIU Hua-cai¹,
YUAN Hong-you¹, WU Chuang-zhi^{1*}

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, CAS, Guangdong Provincial 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: On the basis of rapid pyrolysis of two antibiotic mycelial wastes (AMWs), viz., penicillin mycelia waste (PMW) and terramycin mycelial waste (TMW), in a horizontal tubular quartz reactor, evolution of nitrogen functionalities and their relation to NO_x precursors were investigated with the help of XPS and chemical absorption-spectrophotometry methods. The results indicate that inorganic-N (N-IN) and amide-N/amine-N/amino-N (N-A) are two kinds of nitrogen functionalities in the raw AMWs samples, determining the predominance of NH₃-N among NO_x precursors. N-A is found to be the main one with the proportion of 81.1% and 59.0% for PMW and TMW, respectively. At low temperatures, the decomposition of N-IN and the conversion of N-A mainly occur at 150-250 °C and 250-450 °C, respectively, which are two routes for most NH₃-N with yields of 20.9% (PMW) and 25.6% (TMW). While HCN-N is produced with a small amount less than 2%, having no relationship with the characteristics of nitrogen functionalities in fuels. Besides, pyridinic-N (N-6) and pyrrolic-N (N-5) are also formed and then converted with peak values at 350-400 °C. At high temperatures, the conversion of N-6 and N-5 is prevailing, leading to the basically equal increments on NH₃-N and HCN-N. Simultaneously, a minor amount of more stable quaternary nitrogen (N-Q) and N-oxide (N-X) is produced. Typically, due to the rapid decomposition of N-IN and labile N-A at low-temperature pyrolysis, nitrogen removal can reach up to 40% while energy loss can be controlled within 25% when pyrolyzing at 250-300 °C. As a result, low-temperature pyrolysis could be an effective method for nitrogen removal whereas preserving the energy in AMWs.

Key words: AMWs; nitrogen functionalities; NO_x precursors; low-temperature pyrolysis; nitrogen removal

中国是抗生素生产大国,抗生素发酵工艺会产生大量菌渣,主要成分为菌丝体、剩余培养基、发酵

代谢产物及少量残留抗生素^[1]。据统计,2009年中国抗生素菌渣产量达到 1.0×10^7 t^[2]。菌渣因其形

Received: 2017-05-25; Revised: 2017-08-13.

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

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51676195, 51661145022).

国家自然科学基金(51676195, 51661145022)资助

成过程,富含有机质和菌体蛋白,热值与低阶煤相当^[1,3],是一种典型生物质资源。通过热化学转化或热利用可实现其减量化、无害化及资源化利用,许多研究集中在该领域,如水热制生物燃料^[4,5]、热解制汽或油^[6,7]、热解活化制活性炭^[7,8]及燃烧供能^[9,10]。这些说明经热化学过程将菌渣转化为高附加值生物基产品或直接供能,具有发展前景。

生物质热解是热化学转化和热利用的基础,本身可制备生物燃料,同时又发生在其他(气化、燃烧)过程中^[11]。热解过程,生物质燃料N会转化为NO_x前驱物(NH₃、HCN及HNCO),其不仅与二次环境污染,如酸雨、温室效应、臭氧层破坏等相关^[12],还是形成大气PM_{2.5}的重要因素^[13]。因此,研究生物质热解燃料N到NO_x前驱物的迁移十分重要。NO_x前驱物中,HNCO生成量低,随温度升高而分解,且H₂O条件下转化为NH₃^[12],故NH₃和HCN为主要组分,其来源可概括为:初次反应燃料N的直接分解和二次反应半焦N及焦油N的进一步转化,受到热解条件(特别是热解温度)的影响。Hansson等^[12]论证了木质纤维类生物质燃料N主要以蛋白质N(N-P)赋存,蛋白质热解有两条路径:一是生成NH₃和半焦N;二是生成挥发分环酰胺,高温下环酰胺裂解为HCN主要来源;Tian等^[14,15]研究污泥和甘蔗渣热解,认为NH₃来源于低温下燃料氨基结构的裂解和高温下半焦N官能团的加氢氢化,而挥发分热裂解是生成HCN的主要路径;Cao等^[16]指出,污泥快速热解NH₃为主要NO_x前驱物,且产率随温度升高而增加,关于NO_x前驱物来源的解释与Tian等^[14]研究一致;Tian等^[17]发现,污泥燃料N官能团有N-P(主要)、无机N(N-IN)、吡啶N(N-6)和吡咯N(N-5),其微波热解过程,初次反应N-IN分解生成NH₃,不稳定N-P分解成焦油含N中间体,同时释放NH₃,稳定N-P、N-6及N-5转化为半焦杂环N,二次反应,HCN源于焦油含N中间体转化,NH₃源于半焦杂环N转化;Wei等^[18]认为,污泥主要N官能团为N-P和N-6,约占总N含量的80%,分别主要转化为NH₃和HCN,提高热解温度可促进半焦N转化为NO_x前驱物。以上研究均表明,生物质热解NO_x前驱物的生成与燃料(半焦)N官能团特征关系密切,但因绝大多数生物质N源的单一性和N官能团表征分峰的差异性,相关研究均集中在有机N。

与污泥相似,菌渣为典型工业生物质废弃物,含氮量很高,来源于培养基N源,包括铵氮及硝基氮

等N-IN和蛋白质及水解产物等有机N^[19],一般高达7%~9%^[3,5,8]。除有机N外,菌渣含一定量N-IN, Ma等^[20]采用XPS分析了菌渣燃料N官能团,发现N-IN(铵或质子化胺)含量高于有机N(胺或酰胺);Zhu等^[21]研究了三种菌渣热解燃料N转化路径,但该研究燃料N官能团的XPS分峰存在问题,认为谱图中401.4 eV峰归属胺N,热解NO_x前驱物生成机理未考虑N-IN的影响;Chen等^[22]研究了热解温度及类型对菌渣半焦N及NO_x前驱物的影响,提到了高温半焦N的变化取决于燃料有机N(蛋白质)的复杂反应。基于菌渣同时存在的N-IN和有机N,有关热解N官能团的变化特征及其对NO_x前驱物的影响,鲜有研究报道。

前面工作已获取各操作条件对药渣热解NO_x前驱物生成的影响规律^[23],基于此,本研究选择水平管式反应器快速热解条件,以两种抗生素菌渣——青霉素菌渣(Penicillin Mycelial Waste,简称PMW)和土霉素菌渣(Terramycin Mycelial Waste,简称TMW)为研究对象,采用XPS表征及化学吸收-分光光度定量方法,考察低高温热解燃料N官能团变化及NO_x前驱物生成特征,以获取不同反应阶段两者间的联系,同时,分析热解过程燃料(半焦)含N量及能量变化,旨在为菌渣热解NO_x前驱物的控制及N组分的有效去除提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

所选菌渣原料均来自于石家庄制药集团有限公司,实验前对原料进行包括烘干、粉碎、筛分、再烘恒重的预处理,得到粒径为0~300 μm的干基样品,置于干燥器备用。采用马弗炉(MXX1100-30, Shmicrox Co., Ltd., China)及自动量热仪(WZR-1T-CII, Changsha Bente Instruments Co., Ltd., China)、元素分析仪(Vario EL cube, Elementaranalyse, Germany)对样品分别进行了工业分析、元素分析,结果见表1。

1.2 热解实验

图1为实验流程示意图。实验流程包括供气、热解、采样及分析四个单元,供气单元采用99.999%高纯Ar为载气,流量设定为400 mL/min;热解装置为水平管式反应器(内径:44 mm,长度:1 200 mm),采用带有温控装置的电炉进行加热,设有热电偶监控反应器温度;采样单元与反应器以可拆密封方式连接,包括焦油冷阱和NO_x前驱物吸收装置,连接管

用电加热带保温,避免焦油冷凝。基于热解终温范围: 150–800 °C,进行批量快速热解实验,预设终温: 低温段(150–450 °C) 间隔 50 °C,高温段(500–800 °C) 间隔 100 °C,每轮实验,称量 3 g 样品装入瓷

舟,置于反应器冷端,开启温控装置和载气吹扫,当反应器达到预设终温且吹扫 30 min 后,迅速推入瓷舟至加热中心,稳定 30 min 以保证热解完全。

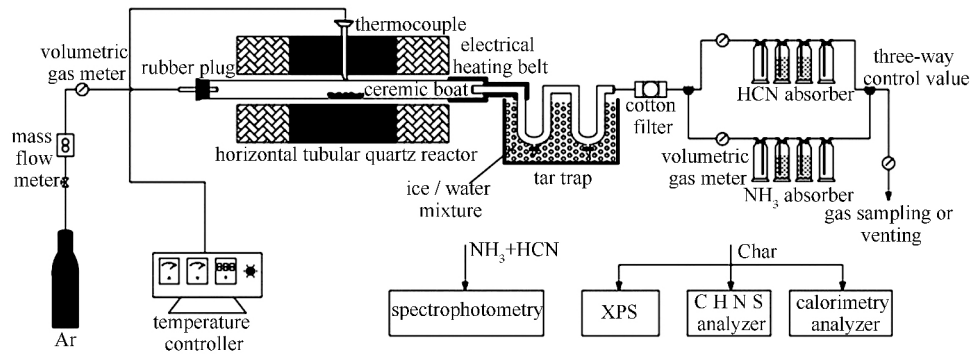


图 1 实验流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental system

表 1 抗生素菌渣的工业分析及元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analyses of antibiotic mycelial wastes (AMWs)

AMW	PMW	TMW
Proximate analysis $w_{db}/\%$		
Ash	8.09	14.85
Volatile matter	78.51	73.90
Fixed carbon	13.40	11.25
HHV $Q/(MJ \cdot kg^{-1})$	19.28	19.33
Ultimate analysis $w_{daf}/\%$		
Carbon	48.07	50.60
Hydrogen	6.96	7.17
Nitrogen	8.04	10.93
Sulfur	0.57	0.81
Oxygen (by difference)	36.36	30.49

采样环节,热解气先通入焦油冷阱(装有异丙醇,置于 0 °C 冰水混合物)去除焦油,再通入 NO_x 前驱物吸收装置,其采用两路管线并联形式,以避免 NO_x 前驱物组分(NH₃ 和 HCN) 因高溶解度造成的相互影响^[22]。每路管线由四个吸收瓶串联而成,第一和第二个分别用于防倒吸和除水分,剩余二个各装有 100 mL 吸收液,充分吸收 NO_x 前驱物组分, NH₃ 采用 H₃BO₃ 溶液(5 g/L),HCN 采用 NaOH 溶液(0.0 mol/L),同时计量两路管线热解气流量 Q_1 和 Q_2 ,有助于确定 NH₃ 和 HCN 含量。经吸收的前驱物组分会转化为对应离子(NH₃ → NH₄⁺, HCN → CN⁻) ,溶液离子溶度测定采用分光光度法。待反应器冷却,收集瓷舟半焦,对其进行特性分析(重量、元素、热值)及 N 官能团表征,过采样单元的热解气

可排空也可收集检测组分。

1.3 实验表征及分析方法

分光光度法选用标准 HJ536—2009(NH₃-N) 和 HJ484—2009(HCN-N),基于标准,吸收液中 NH₄⁺ 和 CN⁻ 离子溶度通过水质分析仪测定(DR3900, HACH, USA),每组平行测量三次,以保证精确度。根据管线流量、对应离子浓度及样品原料特性,可计算 NH₃-N 和 HCN-N 产率,过程见式(1) 和(2)。

$$Y_{NH_3-N} = \frac{14.01 \cdot c_1 \cdot V_1}{(Q_1 / (Q_1 + Q_2)) \cdot 18.04 \cdot (m_{fuel} \cdot w_{fuel-N})} \quad (1)$$

$$Y_{HCN-N} = \frac{14.01 \cdot c_2 \cdot V_2}{(Q_2 / (Q_1 + Q_2)) \cdot 26.02 \cdot (m_{fuel} \cdot w_{fuel-N})} \quad (2)$$

式中 Y_{NH_3-N} 和 Y_{HCN-N} 分别为 NH₃-N 和 HCN-N 产率 %; c_1 和 c_2 分别为吸收液 NH₄⁺ 和 CN⁻ 离子浓度, mg/L; V_1 和 V_2 分别为 NH₃ 和 HCN 吸收液体积, L; Q_1 和 Q_2 分别为 NH₃ 和 HCN 吸收管线流量, mL/min; m_{fuel} 为原料质量, mg; w_{fuel-N} 为原料含 N 率, %。

原料和半焦 N 官能团表征选用型号为 ESCALAB 250Xi(Thermo VG Scientific, UK) 的 X 射线光电子能谱仪(XPS),靶源为单色器 Al 靶(1 486.68 eV),功率 150 W,光点直径 500 μm,电子腾起角 90°。采用恒定通能模式扫描,通能 30 eV,步长 0.1 eV。分峰拟合前,以 C 1s(284.6 eV) 对 N 1s XPS 谱图进行能量校正。N 官能团种类分为 N-6、氨基 N/酰胺 N/胺类 N(N-A)、N-5、质子化吡

啉 N(N-Q) / N-IN 和氮氧化物 N(N-X), 相应电子结合能归属为 (398.8±0.2)、(399.8±0.3)、(400.4±0.2)、(401.4±0.2) 和 402-405 eV^[17,18,24-26]。根据以上 N 官能团结合能位置, 采用 XPSPEAK 专用软件 (选 70% - 30% Gaussian-Lorentzian, 1.65 eV FWHM) 对谱图分峰拟合, 选择 Shirley 类型扣背底。

此外, 为配合讨论, 采用 TGA (Q50, TA Instruments, USA) 分析原料热失重行为, 采用上述元素分析仪和量热仪分别测定各热解终温下半焦元素组成及热值, 半焦特性 (N 去除率、N 官能团产率、能量损失率) 计算过程如式 (3)、(4) 和 (5)。

$$Y_{N_{rem}} = 1 - \frac{m_{char} \cdot w_{char-N}}{m_{fuel} \cdot w_{fuel-N}} \quad (3)$$

$$Y_{N_{char}^*} = (1 - Y_{N_{rem}}) \cdot \frac{A_{N_{char}^*}}{\sum A_{N_{char}^*}} \quad (4)$$

$$Y_{q_{loss}} = 1 - \frac{m_{char} \cdot q_{char}}{m_{fuel} \cdot q_{fuel}} \quad (5)$$

式中 $Y_{N_{rem}}$ 和 $Y_{q_{loss}}$ 分别为半焦 N 去除率和能量损失率, %; $Y_{N_{char}^*}$ 为半焦某 N 官能团产率, %; m_{fuel} 和 m_{char} 为原料和热解所得半焦质量, g; w_{fuel-N} 和 w_{char-N} 为原料和热解所得半焦含 N 率, %; q_{fuel} 和 q_{char} 为原料和热解所得半焦单位质量热值, MJ/kg; $A_{N_{char}^*}$ 为半焦 XPS 谱图某 N 官能团峰面积, 1。

2 结果与讨论

2.1 菌渣热失重特征

热重分析有助于辨别菌渣不同组分热降解行为的差异性。基于此, 本研究先分析了样品热失重特征, 两菌渣在 Ar 气氛和 15 °C/min 升温速率下的 TG 和 DTG 曲线, 具体见图 2。

由图 2 可知, 两菌渣热解, 主失重区间均为 150-550 °C。根据 DTG 曲线, 可分为三个阶段, 但两者分界点有一定差别: 第一阶段 N-IN 结构的分解, PMW 在 150-223 °C, TMW 在 150-237 °C; 第二阶段蛋白质及可溶性多糖的热解, PMW 在 223-400 °C, TMW 在 237-400 °C; 第三阶段细胞壁纤维素、半纤维素等不溶性多糖的热解, 温度为 400-550 °C。三个阶段 DTG 曲线特征分别与文献^[23,27,31]相一致。两菌渣 DTG 曲线均有两个峰, 分别在第一和第二阶段。第一阶段为 DTG 侧次峰, PMW 较弱, 峰位为 208.2 °C, TMW 较强, 峰位为 215.7 °C; 第二阶段为 DTG 主宽峰, PMW 较强, 峰位为 305.6 °C, TMW 较弱, 峰位为 331.6 °C; 第三阶段两者 DTG 曲线基本重合, 以上 DTG 峰差异可能与两菌渣 N 官

能团相对含量有关。此外, 两菌渣主失重温度区间的失重, 温度低于 300 °C, TMW 更剧烈 (TMW 的 TG 曲线在下方), 取决于该区间 N-IN 的分解 (主导反应); 温度高于 300 °C, PMW 更剧烈 (PMW 的 TG 曲线在下方), 与该区间有机 N 的热解 (主要反应) 相关, 从热失重特性可反映两菌渣 N 官能团含量存在差异。关于总失重率, PMW 约 72.5%, TMW 约 68.0%, 其原因在于灰分差异。

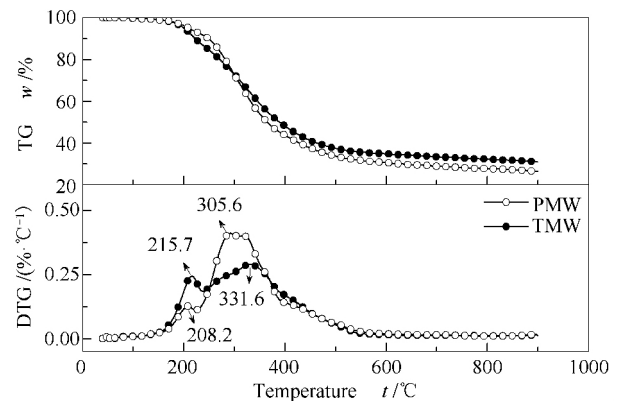


图 2 抗生素菌渣的 TG 和 DTG 曲线
Figure 2 TG and DTG curves of AMWs at 15 °C/min under Ar atmosphere

2.2 低温热解燃料 N 官能团演变特征

低温下燃料热解为脱挥发分及半焦生成的初次反应, 燃料 N 向半焦 N 转化, 同时伴随焦油 N 和 NO_x 前驱物的释放^[28]。随着热解终温升高, 固相 (从燃料到半焦) N 官能团发生种类和含量的演变, 同时影响 NO_x 前驱物的生成。相关文献^[15,17,29]报道: 低温阶段 NO_x 前驱物组分取决于燃料 N 官能团的直接分解, 因此, 采用 XPS 分析了两菌渣低温热解燃料到半焦 N 官能团的演变特征。基于相同分峰拟合规则, 图 3 为拟合后的从原料到各低温 (150-450 °C) 半焦的 XPS (N 1s) 谱图。

由图 3 可知, 菌渣原料 XPS 谱图有两峰, 分别对应 N-IN 和 N-A, 这里需要说明的是, N-IN 是指以铵基、硝基及质子化胺存在的 N 官能团, 峰位在 401.4 eV^[17,20], 与另一种更稳定 N 官能团——N-Q (来源于高温半焦杂环 N 的转化) 的峰位重合^[18,30]; N-A 代表生物质中以蛋白质及其水解产物 (酰胺、胺、氨基酸) 存在的 N 官能团, 这些 N 官能团 XPS 峰相近, 峰位从 399.5 到 400.1 eV 变化, 可归属在 399.8±0.3 eV 范围^[5,24,25,30]。由 N 官能团峰面积可知, PMW 燃料 N 主要为 N-A, 约占 81.1%,

N-4N 占 18.9% ,而 TMW 中 N-4N 比例明显提高 约 41.0% ,N-A 为 59.0%。

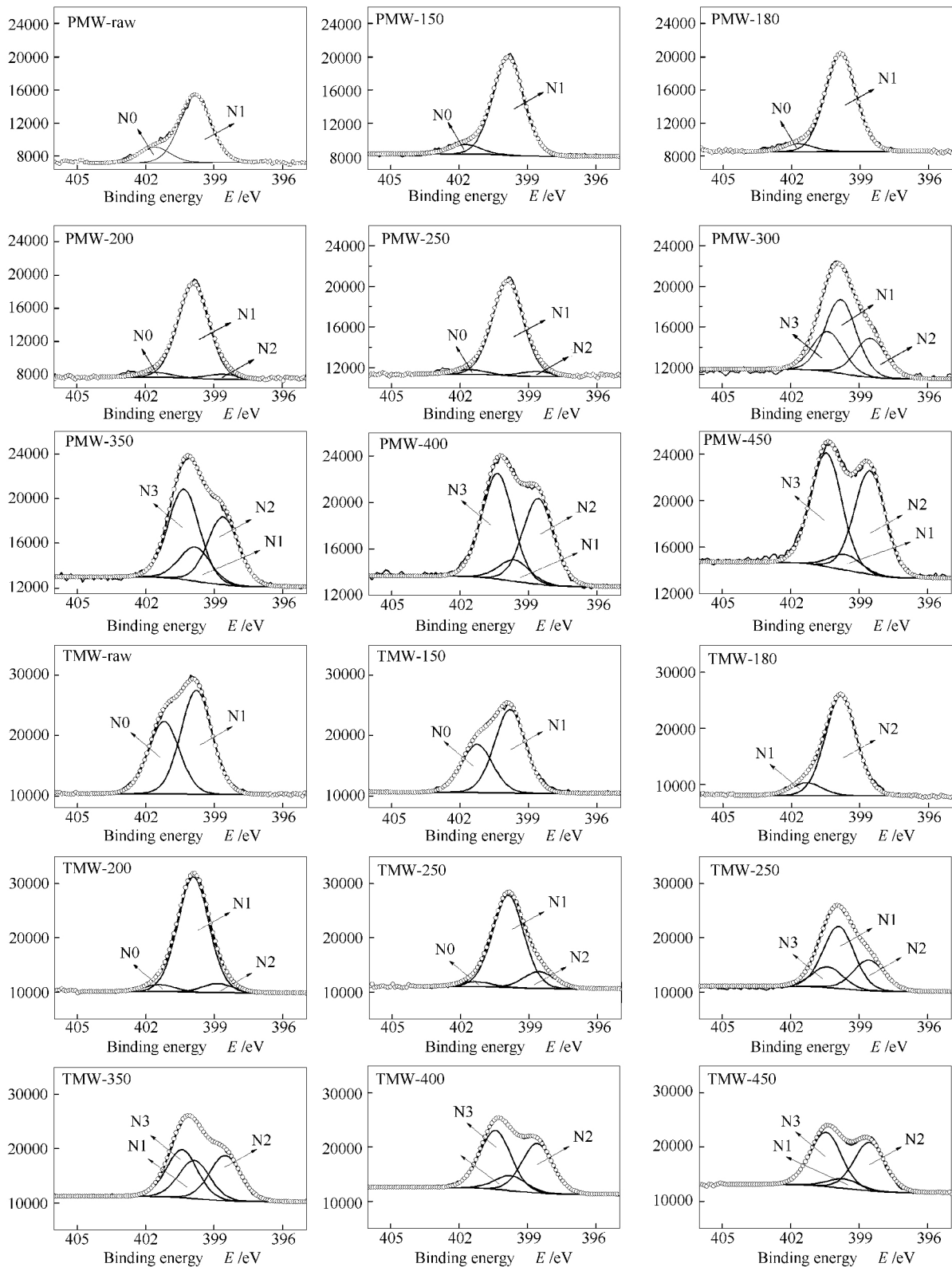


图 3 低温热解菌渣原料及各温度半焦的 XPS(N 1s) 谱图

Figure 3 N 1s XPS spectra of AMWs and AMWs-derived chars generated at low-temperature ranging from 150 to 450 °C (N0: N-4N; N1: N-A; N2: N-6; N3: N-5)

对比 XPS 和 DTG 谱图进一步说明 ,两菌渣 N 官能团含量的差异造成了其第一和第二阶段 DTG

峰的强弱差别。低温快速热解随着热解终温升高,菌渣 N 官能团变化趋势基本一致: N-IN 转化区间约 150–250 °C, 峰面积不断减小, 消失在 250–300 °C; N-A 峰 200 °C 以下基本无变化, 200 °C 以上逐渐变小, 转化区间为 250–450 °C; 低温半焦出现

N-6 和 N-5 两类杂环 N, 且峰面积不断增大, 谱图中 200 °C 出现 N-6 峰, 300 °C 才出现 N-5 峰, 说明 N-6 比 N-5 更易生成。对燃料及半焦 N 官能团峰面积积分, 以获取各 N 官能团相对比例随温度的变化, 具体见图 4。

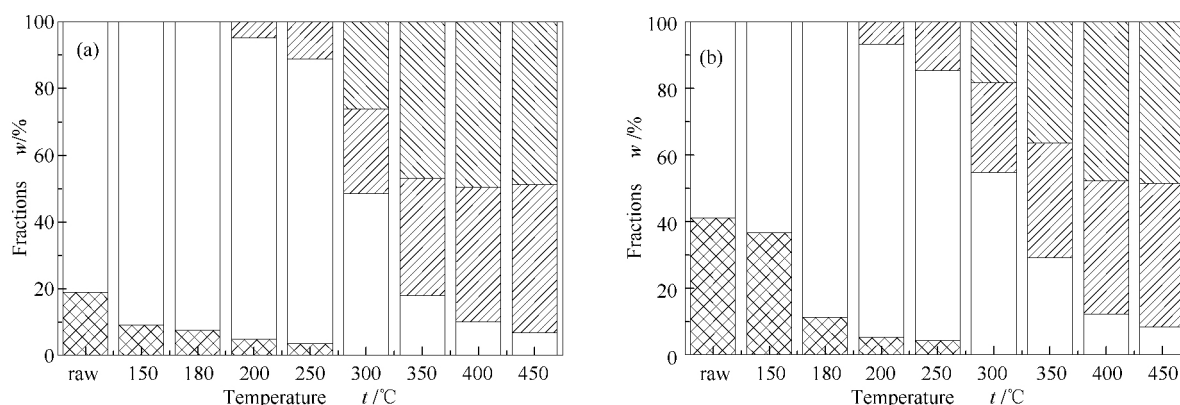


图4 低温热解各 N 官能团比例随温度的变化

Figure 4 Fraction of various nitrogen functionalities vs. the pyrolysis temperature in low temperature region

(a): PMW; (b): TMW

▨: N-IN; □: N-A; ▧: N-6; ▨: N-5;

由图 4 可知, 低温下从燃料到半焦, 两菌渣 N 官能团比例变化相似, 随温度升高, N-IN 和 N-A 在各自自主转化区间逐渐减少, 而两类杂环 N (N-5 和 N-6) 在相应温度出现且比例逐渐增加: 第一, N-IN 热稳定性不如 N-A, 180 °C 其比例减少至 7.5% (PMW) 和 11.3% (TMW), 低于 200 °C, N-A 峰基本无变化且无其他 N 官能团生成, N-IN 转化不会形成其他半焦 N 官能团, 导致 N-A 比例有所增加。150–250 °C (N-IN 转化区间), N-IN 比例减少的幅度, TMW 比 PMW 更大, 该结论可与低于 300 °C 的 DTG 峰强弱和热失重特征相互印证; 第二, N-A 比例 250–400 °C, PMW 减少约 75.2%, TMW 减少约 68.7%。低温热解, 有两条转化路径使菌渣 N-A 减少: 不含活性侧链的 N-A 热稳定性较差, 经键裂反应易生成非半焦 N^[17, 25], 含活性侧链的 N-A 热稳定性较好, 经交联反应易转化为半焦 N 官能团^[12, 30], 活性侧链是决定 N-A 转化的关键因素, 对比两菌渣 N-A 主转化区间减少的幅度, PMW 比 TMW 要大, 该结论与菌渣高于 300 °C 的 TG-DTG 特征相符; 第三, 低温区间有两类杂环 N (N-5 和 N-6) 生成, 源于上述较稳定 N-A 经交联反应而转化, 两者比例显著变化区间为 250–400 °C, 与 N-A 相一致, N-6 比 N-5 易生成的原因在于 N-6 比 N-5 更稳定^[18, 31], 400–450 °C, 两者比例基本相等, 趋于稳定。总的来看,

低温热解菌渣燃料到半焦 N 官能团演变特征为 N-IN 的分解、N-A 的转化及杂环 N (N-5 和 N-6) 的生成, 各 N 官能团比例变化趋势具有单调性, 且有各自特征温度区间。

2.3 高温热解燃料 N 官能团演变特征

高温快速热解, 初次反应(挥发分析出和半焦生成)和二次反应(焦油和半焦热裂解)同步进行, NO_x 前驱物的生成除初次反应贡献外, 依赖于二次反应半焦 N 和焦油 N 热裂解^[28]。文献^[17, 18, 29]认为, 高温下 NH₃ 组分源于 H 自由基作用的半焦 N 官能团加氢化, 同时半焦中 N 官能团开环也会对 HCN 组分做出贡献。因此, 采用 XPS 分析了高温区间(500–800 °C)不同热解终温下两菌渣半焦 N 官能团特征, 图 5 为基于相同分峰拟合规则的高温半焦 XPS (N 1s) 谱图。

由图 5 可知, 高温区间(≥500 °C), 菌渣半焦 N 官能团特征及变化趋势一致: 有 N-6、N-5、N-Q 和 N-X 共四种形式, 无 N-A 存在。500–800 °C, 半焦杂环 N (N-6 和 N-5) 峰面积在减少, 且伴随有新的 N 官能团 N-Q (500 °C 出现) 和 N-X (700 °C 出现) 峰面积的增大, 说明 N-Q 和 N-X 源于高温下 N-6 和 N-5 的二次反应。同样对 N 官能团峰面积积分, 可获取高温半焦各 N 官能团比例随温度的变化规律, 见图 6。

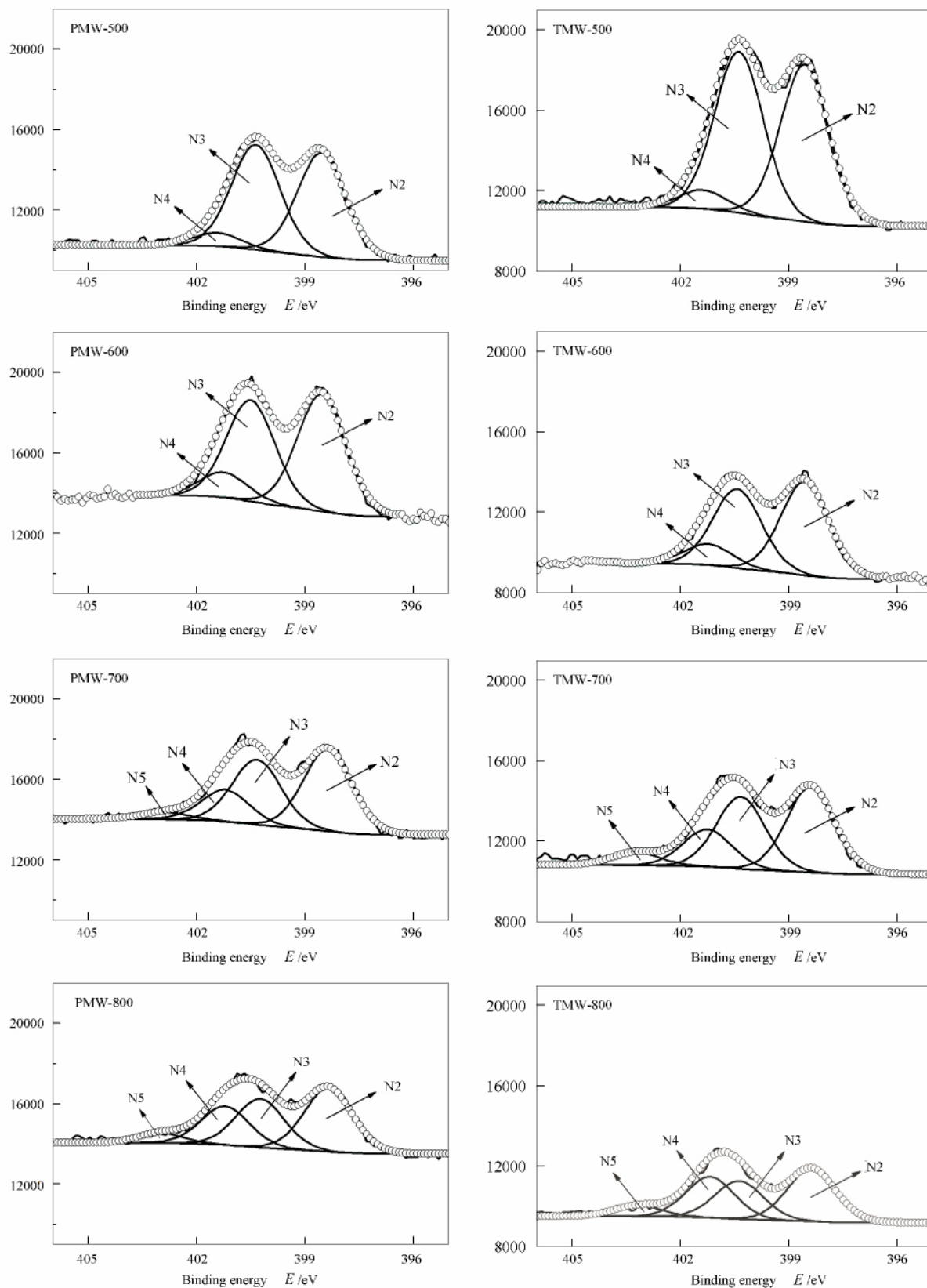


图 5 高温区间两菌渣各温度半焦的 XPS(N 1s) 谱图

Figure 5 N 1s XPS spectra of AMWs-derived chars produced at high-temperature ranging from 500 to 800 °C (N2: N-6; N3: N-5; N4: N-Q; N5: N-X)

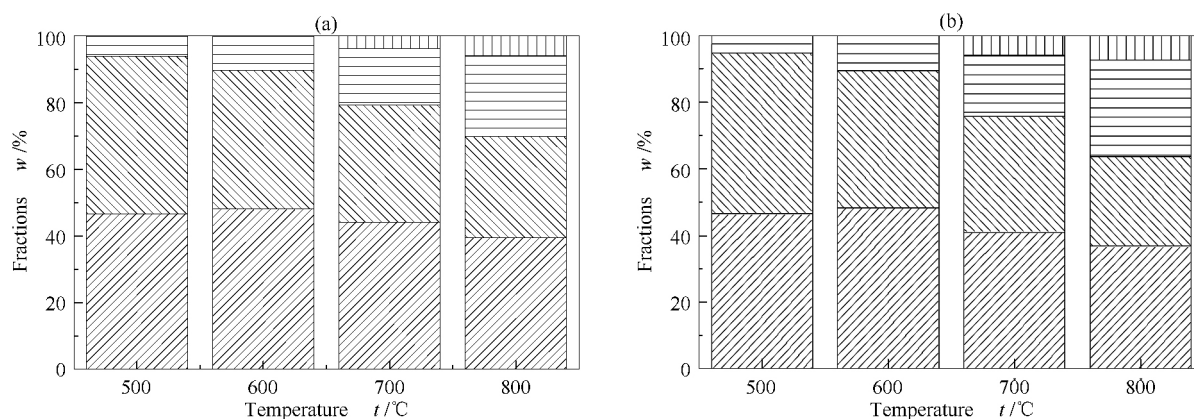


图6 快速热解高温下各N官能团比例随温度的变化

Figure 6 Fraction of various nitrogen functionalities vs. the pyrolysis temperature in high temperature region

(a): PMW; (b): TMW

▨: N-6; ▩: N-5; ▬: N-Q; ▮: N-X;

由图6可知,500–800 °C,初次反应形成的半焦两杂环N(N-6和N-5)所占比例,PMW和TMW分别减少了24.1%和30.9%,该减少的比例为N-Q和N-X所占比例的增幅。N-Q为更稳定的大分子杂环N,经上述N-6和N-5芳香杂环缩合过程而形成^[32],N-X为半焦表面的氮氧化物(N-O键)形态,通过N-6与表面含氧官能团结合作用而形成^[26]。相比N-5,N-6所占比例下降的幅度较小,在于其更优的热稳定性,相比N-Q,N-X形成于更高温度区间,可进一步反映N-6官能团的稳定性。总的来看,高温区间菌渣半焦N官能团演变特征为杂环N(N-6和N-5)的减少,同时伴随着更稳定N-Q和N-X的生成,两类杂环N的热稳定性影响半焦N官能团比例分布。

2.4 热解过程N官能团特征与NO_x前驱物的关系

为定量分析菌渣燃料(半焦)N官能团与NO_x前驱物的关系,结合燃料(半焦)含N率和各N官能团比例,得到了燃料及各热解终温半焦N官能团产率,同时通过化学吸收定量方法,获取了NO_x前驱物组分产率及比例随热解终温的变化,具体见图7。

低温下,一部分N-IN经反应 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$, $\text{NO}_{2/3}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}^-$ 可热分解成 NH_3 ^[17],另一部分,N-IN(质子化胺)经去质子化过程可形成胺类(N-A)^[5],因此,随温度升高,N-IN产率快速下降,250 °C时约3%,而200 °C以下N-A产率有所增加(图7(a)、图7(b))。温度高于200 °C,不稳定N-A经解聚(蛋白质)、脱氨/脱羧/脱水(氨基酸)易生成焦油N中间体,同时释放 NH_3 ,稳定N-A经交联反应易生成半焦杂环N(N-6和N-5)^[12,25,30],因此,N-

A产率急剧下降,如:250–400 °C,PMW和TMW分别下降约68%和60%,在450–500 °C转化完全。N-6和N-5产率初始呈增加趋势,随着温度继续升高,半焦二次反应越来越明显,会消耗N-6和N-5,两者产率在350–400 °C出现峰值。高温下,半焦两类杂环N,一方面发生加氢氢化和开环反应^[17];另一方面转化为更稳定N官能团^[18]。500–800 °C,两者总产率,PMW和TMW分别下降15.7%和13.1%,N-Q和N-X呈增长趋势,但产率很低,800 °C时,N-Q低于4%,N-X低于1%,高温半焦N官能团仍以N-6和N-5为主。结合图7(c)可知,燃料N官能团与NO_x前驱物关系,温度低于500 °C,HCN-N产率很低,在2%以下,说明菌渣初次反应燃料N官能团的变化对HCN的生成基本无影响。 NH_3 -N产率,PMW和TMW分别可达20.9%和25.6%,来源于N-IN和不稳定N-A的分解,其中,该区间 NH_3 -N产率,TMW一直高于PMW,推测原因为其含N-IN高的缘故;500–800 °C, NH_3 -N产率增幅为5.8%(PMW)和4.0%(TMW),来源于半焦杂环N加氢氢化反应^[14],HCN-N产率增幅为17.0%(PMW)和18.5%(TMW),经半焦N组分平衡算,来源于半焦杂环N开环反应的贡献:PMW为6.2%,TMW为4.9%,说明高温下半焦杂环N转化对 NH_3 -N和HCN-N的贡献基本持平,剩余大部分HCN-N源于二次反应焦油N的热裂解^[12,14,15]。此外,由图7(d)可知,两菌渣热解HCN-N/ NH_3 -N比例变化基本一致,且均小于1,说明整个温度区间NO_x前驱物以 NH_3 为主,这与菌渣燃料N的赋存形式(N-A和N-IN)密切相关,跟前文研究工作相一致^[23]。

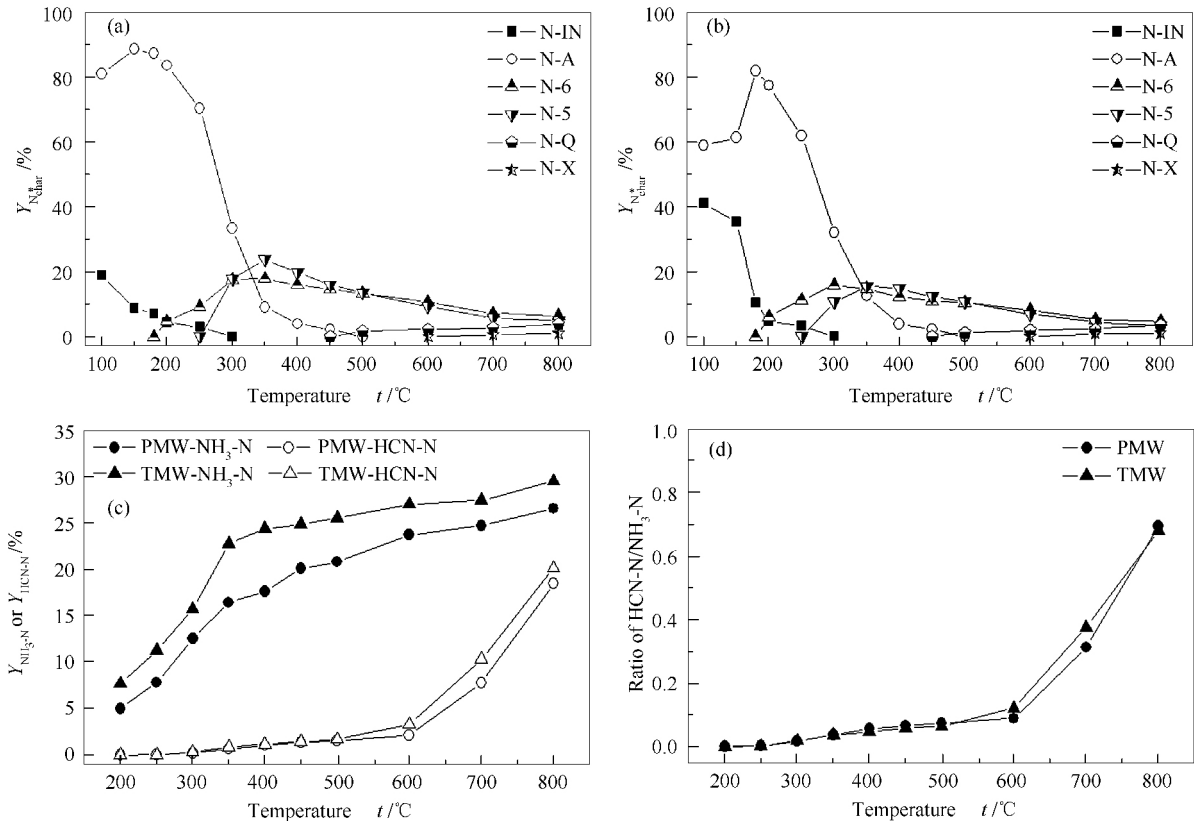


图 7 快速热解固相 N 官能团产率 (a, b)、NO_x 前驱物组分产率 (c) 及比例 (d) 随热解终温的变化
 Figure 7 Yield of various nitrogen functionalities in solid phase ((a): PMW, (b): TMW), yields (c) and ratio (d) of NO_x precursors vs. the pyrolysis temperature

2.5 热解过程燃料半焦 N 去除率及能量损失分析
 基于热解过程菌渣 N 官能团反应对温度敏感性的不同, 通过获取各热解终温半焦特性数据 (产

率、含 N 率、热值), 考察了半焦 N 去除率 ($Y_{N_{rem}}$) 及能量损失率 ($Y_{q_{loss}}$) 随热解终温的变化, 具体见图 8。

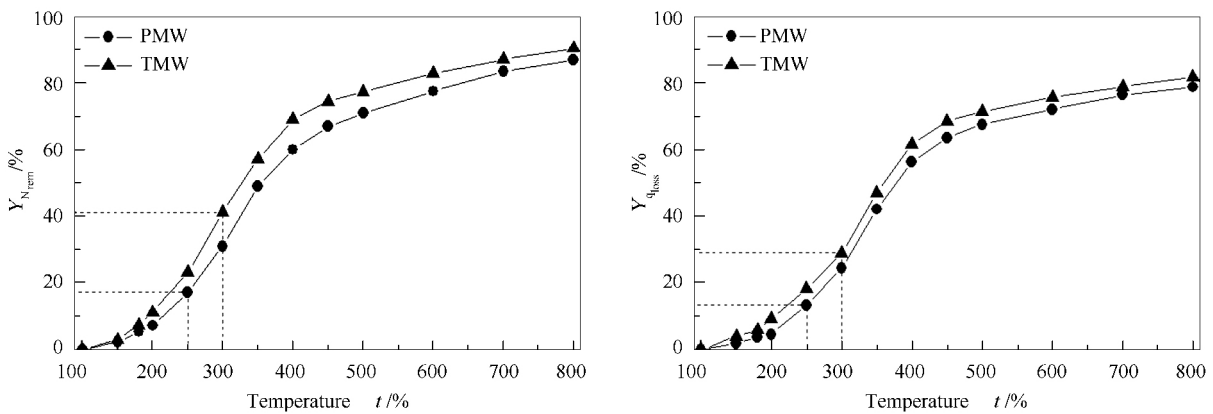


图 8 热解过程燃料半焦 $Y_{N_{rem}}$ 及 $Y_{q_{loss}}$ 随温度的变化
 Figure 8 Changes of $Y_{N_{rem}}$ and $Y_{q_{loss}}$ in chars vs. the temperature during rapid pyrolysis process

由图 8 可知, 随着热解终温升高, 两菌渣热解半焦 $Y_{N_{rem}}$ 增大, 同时伴随着 $Y_{q_{loss}}$ 增大。燃料的 N 去除及能量损失主要发生在低温初次热解, 高温二次反应对两者影响较小, 例如: 100-500 °C, 菌渣 $Y_{N_{rem}}$ 和 $Y_{q_{loss}}$ 增幅分别为 70% - 77% 和 69% - 73%; 500 -

800 °C, 两者增幅却分别只有 13% - 16% 和 11% - 12%。这说明低温热解对燃料 N 去除非常有效, 但会伴随能量损失的代价。不过, 从图 8 可以发现, 随温度升高, $Y_{q_{loss}}$ 增长的速度比 $Y_{N_{rem}}$ 要慢, 尤其在 <300 °C 的低温区间, 例如, 250 °C, $Y_{N_{rem}}$ 和 $Y_{q_{loss}}$ 平均

为21%和15%; 300 °C, $Y_{N_{rem}}$ 和 $Y_{q_{loss}}$ 平均为36%和25%, 说明对菌渣而言, 归因于低温N-IN和不稳定N-A的快速分解。选择合适低温区间(250–300 °C)进行初步热解, 在保证燃料能量前提下, 可有效去除燃料N。

3 结论

两菌渣燃料N官能团有N-A和N-IN两种, 以N-A为主, 但含量不同, PMW占81.1%, 而TMW只有59.0%, N官能团含量差异影响菌渣热失重特性及NO_x前驱物组分产率。

从燃料到低温半焦, N官能团演变特征包括: N-IN的分解(150–250 °C)、N-A的转化(250–450 °C)、N-6和N-5的生成及转化(峰值在350–400 °C)。

参考文献

- [1] 贡丽鹏, 郭斌, 任爱玲, 刘仁平, 宋汉宁. 抗生素菌渣理化特性[J]. 河北科技大学学报, 2012, 33(2): 190–196.
(GONG Li-peng, GUO Bin, REN Ai-ling, LIU Ren-ping, SONG Han-ming. Physical and chemical properties of antibiotics bacterial residue [J]. J Hebei Univ Sci Technol, 2012, 33(2): 190–196.)
- [2] 许光文, 纪文峰, 刘周恩, 万印华, 张小勇. 轻工生物质过程残渣高值化利用必要性与技术路线分析[J]. 过程工程学报, 2009, 9(3): 618–624.
(XU Guang-wen, JI Wen-feng, LIU Zhou-en, WAN Yin-hua, ZHANG Xiao-yong. Necessity and technical route of value-added utilization of biomass process residues in light industry [J]. Chin J Process Eng, 2009, 9(3): 618–624.)
- [3] GUO B, GONG L, DUAN E, LIU R, REN A, HAN J, ZHAO W. Characteristics of penicillin bacterial residue [J]. J Air Waste Manage, 2012, 62(4): 485–8.
- [4] ZHANG G Y, MA D C, PENG C N, LIU X X, XU G W. Process characteristics of hydrothermal treatment of antibiotic residue for solid biofuel [J]. Chem Eng J, 2014, 252(252): 230–238.
- [5] Ma D C, Zhang G Y, Zhao P T, AREPRASERT C, SHEN Y F, YOSHIKAWA K, XU G W. Hydrothermal treatment of antibiotic mycelial dreg: More understanding from fuel characteristics [J]. Chem Eng J, 2015, 273(8): 147–155.
- [6] 尤占平, 郝长生, 焦永刚, 赵亮, 封春红. 两种抗生素菌渣热解及燃烧特性对比研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 42(05): 41–43.
(YOU Zhan-ping, HAO Chang-sheng, JIAO Yong-gang, ZHAO Liang, FENG Chun-hong. Pyrolysis and combustion characteristics comparison studies of two kinds of antibiotic residues [J]. Ind Safety Environ Prot, 2016, 42(05): 41–43.)
- [7] 贡丽鹏. 土霉素菌渣热解技术的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.
(GONG Li-peng. Research on pyrolysis technology of terramycin bacterial residue [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2012.)
- [8] ZHOU B H, GAO Q, WANG H H, DUAN E H, GUO B, ZHU N. Preparation, characterization, and phenol adsorption of activated carbons from oxytetracycline bacterial residue [J]. J Air Waste Manage, 2012, 62(12): 1394–1402.
- [9] YANG S J, ZHU X D, WANG J S, XING J, LIU Y C, FENG Q, ZHANG S C, CHEN J M. Combustion of hazardous biological waste derived from the fermentation of antibiotics using TG-FTIR and Py-GC/MS techniques [J]. Bioresource Technol, 2015, 193: 156–163.
- [10] DU Y Y, JIANG X G, MA X J, LIU X D, LV G J, JIN Y Q, WANG F, CHI Y, YAN J H. Evaluation of cofiring bioferment residue with coal at different proportions: Combustion characteristics and kinetics [J]. Energy Fuels, 2013, 27(10): 6295–6303.
- [11] BALAT M, BALAT M, KIRTAY E, BALAT H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part I: Pyrolysis systems [J]. Energy Convers Manage, 2009, 50(12): 3147–3157.
- [12] HANSSON K M, SAMUELSSON J, TULLIN C, AMAND L E. Formation of H₂CO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds [J]. Combust Flame, 2004, 137(3): 265–277.
- [13] 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 PM_{2.5} chemical compositions in fourteen Chinese cities [J]. J Air Waste Manage, 2012, 62(10): 1214–1226.
- [14] 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.
- [15] TIAN F J, YU J L, MCKENZIE L J, HAYASHI J I, CHIBA T, LI C Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash with steam [J]. Fuel, 2005, 84(4): 371–376.
- [16] CAO J P, LI L Y, MORISHITA K, XIAO X B, ZHAO X Y, WEI X Y, TAKARADA T. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge [J]. Fuel, 2013, 104: 1–6.
- [17] TIAN Y, ZHANG J, ZUO W, CHEN L, CUI Y N, TAN T. Nitrogen conversion in relation to NH₃ and HCN during microwave pyrolysis of sewage sludge [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(7): 3498–3505.

菌渣高温半焦N官能团以N-6和N-5为主; 随着热解温度的升高, N-6和N-5少量转化为更稳定的N-Q和N-X, 其中N-6比N-5稳定, 杂环N热稳定性影响半焦各N官能团比例。

NO_x前驱物以NH₃-N为主, 低温初次热解, NH₃-N产率, PMW和TMW分别为20.9%和25.6%, 源于N-IN及不稳定N-A的分解, HCN-N产率小于2%, 基本与N官能团特征无关; 高温二次反应, NH₃-N源于半焦杂环N加氢氢化, 增幅为4.0%–5.8%, 同时, 杂环N开环会生成部分HCN-N, 其产率增幅与NH₃-N基本相等。

250–300 °C, 因N-IN和不稳定N-A快速分解, 燃料N去除高达40%, 能量损失可低于25%, 选择合适低温区间进行热解, 在保证能量前提下可有效去除菌渣燃料N。

- [18] WEI L H, WEN L, YANG T H, ZHANG N. Nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 2015, **29**(8): 5088–5094.
- [19] 成建华, 张文莉. 抗生素菌渣处理工艺设计[J]. *化工与医药工程*, 2003, **24**(2): 31–34. (CHENG J H, ZHANG W L. Technological design of antibiotic residue treatment[J]. *Chem Pharm Eng*, 2003, **24**(2): 31–34.)
- [20] MA D C, ZHANG G Y, AREEPRASERT C, LI C X, SHEN Y F, YOSHIKAWA K, XU G W. Characterization of NO emission in combustion of hydrothermally treated antibiotic mycelial residue[J]. *Chem Eng J*, 2016, **284**(1): 708–715.
- [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] CHEN H F, WANG Y, XU G W, YOSHIKAWA K. Fuel-N evolution during the pyrolysis of industrial biomass wastes with high nitrogen content[J]. *Energies*, 2012, **5**(12): 5418–5438.
- [23] ZHAN H, YIN X L, Huang Y Q, Zhang X H, Yuan H Y, Xie J J, Wu C Z. Characteristics of NO_x precursors and their formation mechanism during pyrolysis of herb residues[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, **45**(3): 279–288.
- [24] KELEMEN S R, AFEWORKI M, GORBATY M L, KWIAITEK P J, SANSONE M, WALTERS C C, COHEN A D. Thermal transformations of nitrogen and sulfur forms in peat related to coalification[J]. *Energy Fuels*, 2006, **20**(2): 635–652.
- [25] TIAN K, LIU W J, QIAN T T, JIANG H, YU H Q. Investigation on the evolution of N-containing organic compounds during pyrolysis of sewage sludge[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, **48**(18): 10888–10896.
- [26] 李梅, 杨俊和, 张启锋, 常海洲, 孙慧. 用 XPS 研究新西兰高硫煤热解过程中氮、硫官能团的转变规律[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(11): 1287–1293.
(LI Mei, YANG Jun-he, ZHANG Qi-feng, CHANG Hai-zhou, SUN Hui. XPS study on transformation of N- and S-functional groups during pyrolysis of high sulfur New Zealand coal[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(11): 1287–1293.)
- [27] 郭斌, 贡丽鹏, 刘仁平, 任爱玲, 宋汉宁. 土霉素菌渣的热解特性及动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2013, **34**(9): 1504–1508.
(GUO Bin, GONG Li-peng, LIU Ren-ping, REN Ai-ling, SONG Han-ling. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of terramycin bacterial residue[J]. *Acta Energi Sin*, 2013, **34**(9): 1504–1508.)
- [28] 詹昊, 张晓鸿, 阴秀丽, 吴创之. 生物质热化学转化过程含 N 污染物形成研究进展[J]. *化学进展*, 2016, **28**(12): 1880–1890.
(ZHAN Hao, ZHANG Xiao-hong, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi. Formation of nitrogenous pollutants during biomass thermo-chemical conversion[J]. *Prog Chem*, 2016, **28**(12): 1880–1890.)
- [29] CHEN H F, NAMIOKA T, YOSHIKAWA K. Characteristics of tar, NO_x precursors and their absorption performance with different scrubbing solvents during the pyrolysis of sewage sludge[J]. *Appl Energ*, 2011, **88**(12): 5032–5041.
- [30] 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.
- [31] 刘海明, 张军营, 郑楚光, 孟韵. 煤中吡咯型和吡啶型氮热解稳定性研究[J]. *华中科技大学学报: 自然科学版*, 2004, **32**(11): 13–15.
(LIU Hai-ming, ZHANG Jun-ying, ZHENG Chu-guang, MENG Yun. Quantum chemical study of the pyrolysis stability of pyrrolic nitrogen and pyridinic nitrogen in coal[J]. *J Huazhong Univ Sci Technol: Nat Sci Ed*, 2004, **32**(11): 13–15.)
- [32] XIE Z L, FENG J, ZHAO W, XIE K C, PRATT K C, LI C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IV. Pyrolysis of a set of Australian and Chinese coals[J]. *Fuel*, 2001, **80**(15): 2131–2138.