

文章编号: 0253-2409(2017)03-0279-10

药渣热解过程 NO_x 前驱物生成特征及规律研究

詹昊^{1,2}, 阴秀丽¹, 黄艳琴¹, 张晓鸿^{1,2}, 袁洪友¹, 谢建军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: 以凉茶药渣 (HTW) 和青霉素菌渣 (PMW) 为对象, 结合热重 (TGA) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征, 在水平管式反应器上对比研究了热解 NO_x 前驱物的生成特征, 考察了热力因素和燃料理化特性的影响。结果表明, 蛋白质 N 为主要原料 N 结构, HTW 占全部, PMW 超过 80%, 决定了主导 NO_x 前驱物为 NH_3 ; 热力因素不改变此主导性, 但会影响前驱物生成路径, 改变组分比例及总产率, 其强弱顺序为: 高温快速 > 高温慢速 > 低温快速 \approx 低温慢速; 基于高温快速热解, 大粒径和低含水率可分别降低总产率 5%–11% 和 4%–6%; 燃料组分影响 NH_3 产率, 低温或慢速下, N 结构差别使 $\text{PMW} > \text{HTW}$; 高温快速下, 灰分元素差异使 $\text{PMW} < \text{HTW}$; 半焦 N 结构及 N 分布表明, 典型热解条件下总产率为 20%–45%, 与药渣种类无关, 可为其清洁利用提供参考。

关键词: 凉茶药渣; 青霉素药渣; NO_x 前驱物; 热解; NH_3 ; 总产率

中图分类号: TK6 文献标识码: A

Characteristics of NO_x precursors and their formation mechanism during pyrolysis of herb residues

ZHAN Hao^{1,2}, YIN Xiu-li¹, HUANG Yan-qin¹, ZHANG Xiao-hong^{1,2},
YUAN Hong-you¹, XIE Jian-jun¹, 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: Based on two herb residues—herbal tea waste (HTW) and penicillin mycelial waste (PMW), characteristics of NO_x precursors during their pyrolysis were investigated in a horizontal tubular reactor with the help of XPS and TGA technologies. Effects of thermal conditions and physicochemical properties of fuels were discussed and compared. The results demonstrate that protein-N is the main nitrogen form for both HTW and PMW, determining the dominance of NH_3 among NO_x precursors at any operational conditions. Thermal conditions would still change the ratio and total yield by intrinsically influencing their formation pathways. Subsequently, the effects could be sequenced as follows: high temperatures with rapid pyrolysis > high temperatures with slow pyrolysis > low temperatures with rapid pyrolysis \approx low temperatures with slow pyrolysis. Moreover, at high temperatures with rapid pyrolysis, increase in particle size or decrease in moisture content would result in reduction of total yield by 5%–11% and 4%–6%, respectively. In addition, NH_3 yield is produced at low temperatures or slow pyrolysis with sequence of $\text{PMW} > \text{HTW}$ and vice versa, depending on components in the fuels. Consequently, analyses on nitrogen forms in char and nitrogen distribution indicate that total yield of 20%–45% is observed to be independent of fuel type under typical pyrolysis conditions, which may provide helpful guidance for the clean reutilization of herb residues.

Key words: HTW; PMW; NO_x precursors; pyrolysis; NH_3 ; total yield

药渣是制药行业含药性原料经蒸煮、发酵等工序提取有效成分后的剩余残渣, 主要有中药渣和抗生素药渣两种。随着医药卫生事业的发展及需求, 中国废弃药渣产量日益增大且排放集中, 据 2009 年统计^[1], 中药渣年产量超过 1.2×10^7 t, 抗生素药渣约 1.0×10^7 t。一方面, 药渣有机质高, 富含纤维素、木质

素、蛋白质及多糖等成分, 其热值与一般低阶煤相当, 是典型生物质资源^[2]; 另一方面, 其初始含水率高 (通常在 70% 以上), 含一定营养成分, 极易腐烂^[3]。目前, 常规处理方式为填埋、焚烧和固定区域堆放, 会造成资源浪费和环境污染^[4]。因此, 从节约能源及保护环境出发, 对其资源化利用十分必要。

Received: 2016-11-24; Revised: 2017-01-06.

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

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

国家自然科学基金 (51661145022, 51676195) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>).

药渣经热化学转化(热解或气化)变为高附加值生物燃料(燃气、生物油或炭),是资源化利用的重要途径,目前不少学者关注于该方向研究并取得了一定进展。洗萍等^[5]论证了以两面针药渣为代表的木质中药渣具有良好热解气化特性,可制备洁净燃气;Wang等^[6]发现,合适温度及催化剂条件下,中药渣催化热解制取生物油,产率为34.26%,热值达25.95 MJ/kg;Guo等^[7-8]研究了工业规模循环流化床的药渣气化特性,处理量300 kg/h,稳定运行约200 h,合适条件下,燃气热值4.0-5.0 MJ/m³,冷气化效率62%-73%,碳转化效率87%-94%;Zeng等^[2]研究的中药渣两段流化床气化示范项目,处理量600 kg/h,燃气热值5 MJ/m³,含焦油量约0.4 g/m³;杨帅等^[9]研究发现,合适量比下,三种抗生素药渣均有良好热解气化特性,燃气热值在5.36 MJ/m³以上,焦油量可降至1 g/m³以下;关于抗生素药渣热解产物,尤占平等^[10]研究两种菌渣,热解气热值可达10-15 MJ/m³,贡丽鹏^[11]研究土霉素菌渣热解,制备的活性炭(产率为53.25%,比表面积为518.73 m²/g)或热解液(油相C元素含量达52.93%)均具有良好性能。这些研究充分表明,通过热解或气化实现药渣资源化利用,具有很好的前景。

生物质含一定N,经热解或气化会转化成气相N、焦油N及半焦N,气相N中NH₃、HCN及HNCO等组分,称为NO_x前驱物,其随热解或气化产物一起,在后端热利用中不仅使催化剂失活,且会转化为NO_x,造成温室效应、酸雨、光化学烟雾及臭氧层破

坏等环境问题^[12]。随着环保要求日益严格^[13],燃气中NO_x前驱物水平是制约其清洁热利用的关键。此外,气化或后端燃烧均伴随着热解^[14],因此,生物质热解NO_x前驱物的生成规律是基础,得到了学者们广泛研究^[15-20]。各药渣因富含蛋白质、氨基酸等成分,含N量(质量分数)高于常规生物质,中药渣为2%-4%^[2,6,7],抗生素药渣更高,达7%-9%^[10,11],但目前涉及药渣热解燃料N到NO_x前驱物迁移特征的研究报道很少,因此,获取其NO_x前驱物生成规律十分必要。

本研究以一类中药渣(凉茶药渣,“Herbal Tea Waste,简称HTW”)和一类抗生素药渣(青霉素菌渣,“Penicillin Mycelial Waste,简称PMW”)为对象,通过水平管式反应器,结合TGA和XPS表征手段,对比研究两者热解NO_x前驱物生成规律,考察升温速率、热解温度、粒径、含水率及组分特性等因素的影响,以获取药渣热解NO_x前驱物生成特征及机理,旨在为药渣清洁热利用提供理论依据或参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

所选原料HTW和PMW分别来自广州王老吉药业股份有限公司和石家庄制药集团有限公司。实验前先对原料进行预处理,包括烘干、机械粉碎、筛分、再烘干至恒重,获得合适粒径的干基样品,置于干燥器备用。为研究含水率的影响,对目标样品返吸水及适度烘干,获得目标含水率样品;对干基样品特性进行了相关分析,结果见表1。

表1 药渣原料特性
Table 1 Properties of herb residues

Sample	Proximate analysis $w_d/\%$			Ultimate analysis $w_{ast}/\%$							
	V	FC	A	C	H	S	N	O ^a			
HTW	67.71	15.63	16.66	51.14	6.80	0.18	3.37	38.51			
PMW	78.95	12.73	8.32	48.73	7.14	0.57	8.05	35.52			
Ash analysis (expressed as $w/\%$ of metal oxides)											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	CuO	SrO
21.98	7.92	7.66	0.40	4.82	4.56	20.78	7.64	0.44	0.09	0.03	0.08
0.39	0.14	3.62	2.85	0.50	30.82	22.64	19.15	0.01	0.09	0.02	0.03

^a: by difference

1.2 实验装置

选用水平管式反应器进行热解实验,同时包括匹配的供气及采样系统,装置流程示意图见图1。采用Ar(纯度:99.999%)为载气,以消除N₂对NO_x前驱物的影响。反应器内径44 mm,长度1200 mm,

通过温控电炉加热,热电偶监控反应器温度,温控装置调节温度及升温速率。焦油收集器装有有机溶剂(异丙醇),置于冰水混合物(0℃)中,以可拆卸密封方式与反应器连接,连接管采用电加热带保温,避免焦油在管壁冷凝。两条管线并联,分别吸收热解

气中 NO_x 前驱物 NH₃ 和 HCN, 每条管线由四个吸收瓶串联而成, 第一和第四个分别用于防止倒吸和除水分, 第二和第三个各装有 100 mL 吸收液, NH₃

为 H₃BO₃ 溶液 (5 g/L), HCN 为 NaOH 溶液 (0.2 mol/L)。过采样系统后的燃气若必要可收集检测组分, 也可排空。

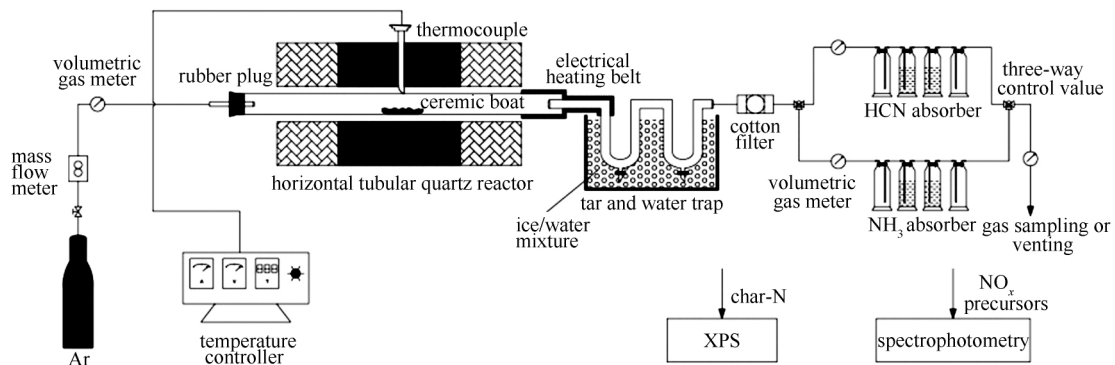


图1 实验装置流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental system

1.3 实验方法及步骤

考虑到升温速率的影响, 包括快速和慢速热解实验; NO_x 前驱物采样选用化学吸收法, 因 HNCO 在 H₂O 条件下会转化为 NH₃, 所测目标 NO_x 前驱物

为 NH₃ (包含 HNCO) 和 HCN^[16,19], 含量分析选用基于标准 HJ536-2009 和 HJ484-2009 的分光光度法。实验因素及操作条件见表 2。

表 2 实验因素及操作条件

Table 2 Operational conditions chosen for the experiments

Conditions	Value range
Pyrolysis temperature <i>t</i> /°C	300, 500, 600, 700, 800, 900
Heating rate <i>r</i> /(°C·min ⁻¹)	slow pyrolysis: 15; rapid pyrolysis: about 10 ³
Particle size <i>d</i> /μm	0-300, 300-600, 600-900
Moisture content <i>w</i> /%	0, 5, 10, 15, 20

实验步骤如下: 慢速热解时, 称量 3 g 样品(干基计) 装入瓷舟, 置于反应器加热中心; 开启载气, 流量设为 600 mL/min 吹扫反应器 30 min, 以排尽空气; 吹扫完后调节载气流量为 400 mL/min, 开启温控装置, 设定升温速率 15 °C/min, 加热反应器至指定终温, 稳定 30 min 以保证热解完全。快速热解时, 称量 3 g 样品装入瓷舟, 置于反应器冷端; 开启载气(流量: 400 mL/min) 吹扫, 同时开启温控装置, 加热反应器至预设终温; 当达到终温且载气吹扫 30 min 后, 将瓷舟迅速推至加热中心, 保持与慢速热解相同停留时间, 保证反应完全。

每轮采样环节, 热解气经焦油收集器吸收焦油后, 所含 NO_x 前驱物经两路吸收液被吸收, 计量两路气体流量 *V*₁ 和 *V*₂, 助于确定吸收液中 NH₃ 和 HCN 含量; 因 NH₃ 和 HCN 在水中溶解度高^[19], 部分会滞留于焦油收集器的冷凝水, 采用旋转蒸发器 (YRE-201D, 予华仪器, 河南巩义) 去除有机相, 旋

转蒸发器工作条件: 温度: 56 °C, 真空度: 0.05 MPa, 速率: 80 r/min, 含冷凝水的焦油相保存, 待分析。待反应器冷却后, 收集瓷舟半焦, 称重并保存, 待分析。

基于标准, 溶解在液相(焦油相和吸收液)的 NH₄⁺ 和 CN⁻ 通过水质分析仪 (DR2700, HACH, USA) 测定, 平行测量三次, 以保证精确度, 换算成 NH₃-N 和 HCN-N 质量, 其总量各自为焦油相和吸收液中的总和^[21], 计算过程见式 (1) 和式 (2)。

$$m_{\text{NH}_3\text{-N}} = m_3 + \frac{m_1}{(V_1 / (V_1 + V_2))} \quad (1)$$

$$m_{\text{HCN-N}} = m_4 + \frac{m_2}{(V_2 / (V_1 + V_2))} \quad (2)$$

式中 *m*_{NH₃-N} 和 *m*_{HCN-N} 分别为 NH₃-N 和 HCN-N 总质量; *m*₃ 和 *m*₄ 分别为焦油相 NH₃-N 和 HCN-N 的测定换算值; *m*₁ 和 *m*₂ 分别为吸收液 NH₃-N 和 HCN-N 的测定换算值, *V*₁ 和 *V*₂ 分别为 NH₃ 和

HCN 吸收支管的流量。

此外,为配合分析,采用 TGA (Q50,TA Instruments,USA) 分析原料热失重行为;采用 XPS (ESCALAB 250Xi,Thermo VG Scientific,UK) 表征原料及半焦 N 结构特征;结合称重法及元素分析,确定三相 N 分布情况。

2 结果与讨论

2.1 原料热失重特征

热重分析表征惰性气氛下生物质随温度变化的热降解行为,有助于分析热力因素对 NO_x 前驱物生成规律的影响。本研究先分析了原料热失重特征,图 2 为 Ar 气氛两药渣在 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的热重(TG)和微分热重(DTG)曲线。

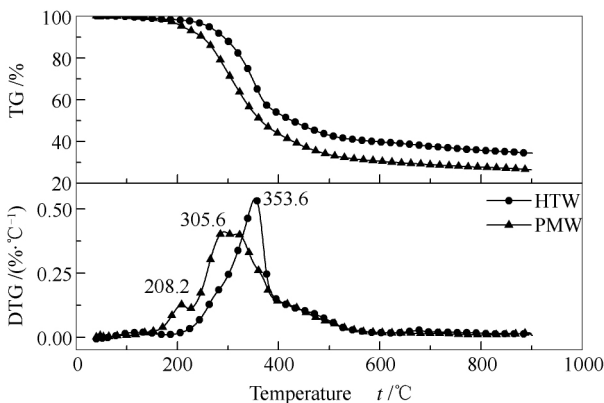


图 2 两药渣 TG-DTG 曲线

Figure 2 TG/DTG curves of herb residues at heating rate of $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

由图 2 可知,两药渣主失重温度区间均为 $200\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$,包括初次解聚反应(主要为纤维素降解)和进一步挥发分降解(木质素和半纤维素热解),与文献^[2]吻合。但两者失重率和 DTG 峰存在差异,HTW 失重率约 65.5%,在 $353.6\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现

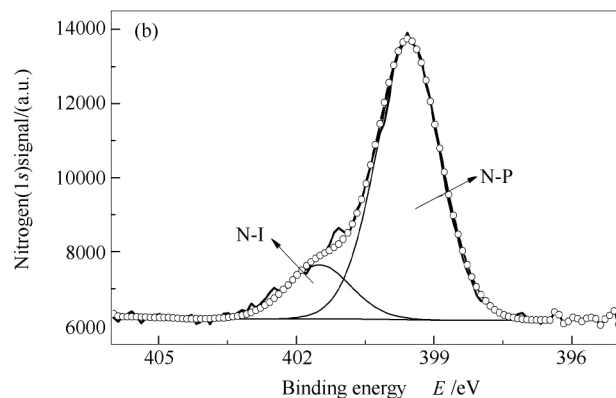
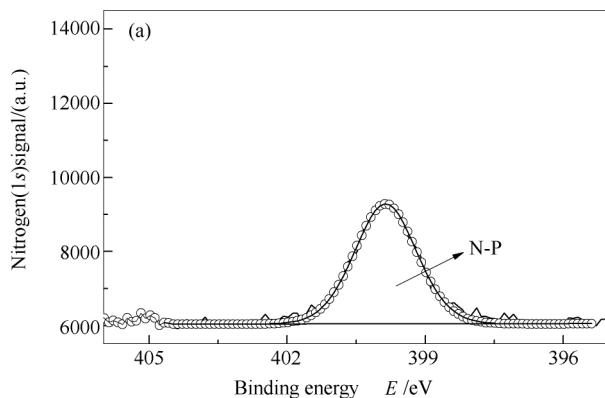


图 3 两药渣原料 XPS(N 1s) 谱图

Figure 3 N 1s XPS spectra of herb residues

(a): HTW; (b): PMW

一个 DTG 峰($0.54\%/^\circ\text{C}$);PMW 热失重率约 73.5% 除在 $305.6\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一个 DTG 主峰($0.41\%/^\circ\text{C}$)外,在 $208.2\text{ }^\circ\text{C}$ 附近还存在一次峰($0.13\%/^\circ\text{C}$)。失重率差别源于灰分差异,DTG 峰差异说明:相比 HTW,PMW 热解在较低温更显著,其次峰推测与无机盐结构热分解有关。两药渣热失重特征的同异性,可为后续讨论温度及燃料组分的影响提供依据。

2.2 原料 N 结构特征

XPS 可表征燃料表面 N 结构特征,一般来说,N 结构种类有吡啶 N(N-6)、蛋白质 N(N-P)、吡咯 N(N-5)、季氮 N(N-Q)/无机 N(N-I)和氮氧化物 N(N-X),相应结合能归属为 398.8 ± 0.2 、 399.9 ± 0.2 、 400.4 ± 0.2 、 401.4 ± 0.2 和 $402\text{--}405\text{ eV}$ ^[22-24]。基于以上 N 结构结合能位置,采用 XPSPEAK 专用软件对原料 N 1s 的 XPS 谱图进行分峰拟合,其规则为: C 1s (284.6 eV) 校正,70% Gaussian-30% Lorentzian, 1.65 eV FWHM, Shirley 类型扣背底。得拟合后的药渣原料 XPS(N 1s) 谱图,具体见图 3。

由图 3 可知,HTW 在 399.86 eV 有一单峰,可判断为 N-P;PMW 在 399.95 eV 有一大峰,峰面积约 82.2%,可判断为 N-P,此外,在 401.72 eV 还有一小峰,峰面积约 17.8%,可知,两药渣原料主要 N 结构为 N-P。通过结合能比较,PMW 在 401.72 eV 的峰对应为 N-Q 或 N-I,而 N-Q 为更稳定 N 结构,存在于高温半焦中,来源于 N-5 及 N-6 的转化^[24],因此,PMW 该峰可判断为 N-I,与污泥原料 N 结构 XPS 表征结果相符^[23]。此外,该研究指出 N-I 不稳定, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下会分解,对比 PMW 的 DTG 和 XPS 图,可确定 $208.2\text{ }^\circ\text{C}$ 的 DTG 次峰是由 N-I 结构分解所致。原料 N 结构特征可为 NO_x 前驱物生成规律提供依据。

2.3 热力因素的影响

热力因素包括热解温度和升温速率,两者共同作用决定热解产物类型及产率^[14],显然,两者对于热解过程的燃料 N 迁移至关重要。基于含水率为 0%和粒径为 0-300 μm 的药渣原料,讨论了热解温

度和升温速率对 NO_x 前驱物生成的影响。图 4 为两种热解类型(指升温速率)下 NO_x 前驱物随温度的变化,图 5 为热解温度和类型对组分比例及总产率的影响。

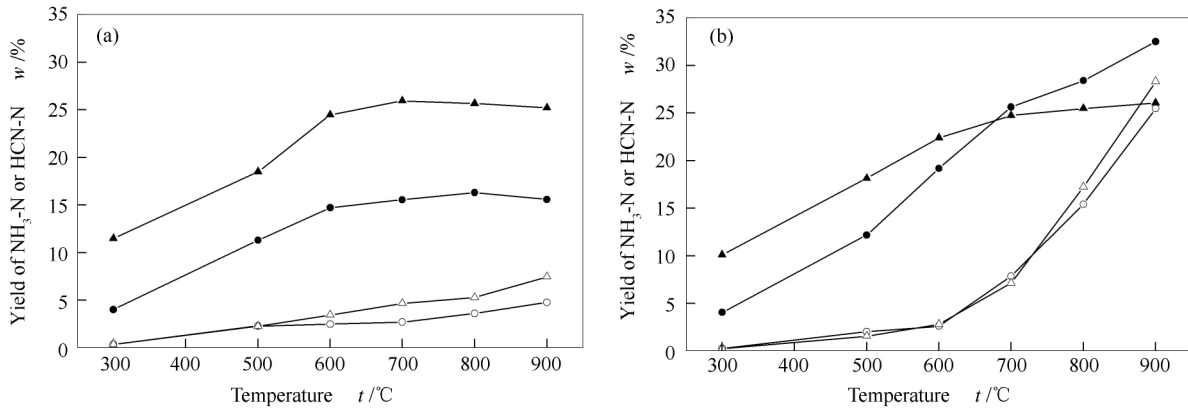


图 4 两种热解类型下 NO_x 前驱物随热解温度的变化

Figure 4 Change of each NO_x precursor vs. pyrolysis temperature under two pyrolysis types

(a): slow pyrolysis-15 °C/min; (b): rapid pyrolysis

—●— HTW-NH₃; —○— HTW-HCN; —▲— PMW-NH₃; —△— PMW-HCN

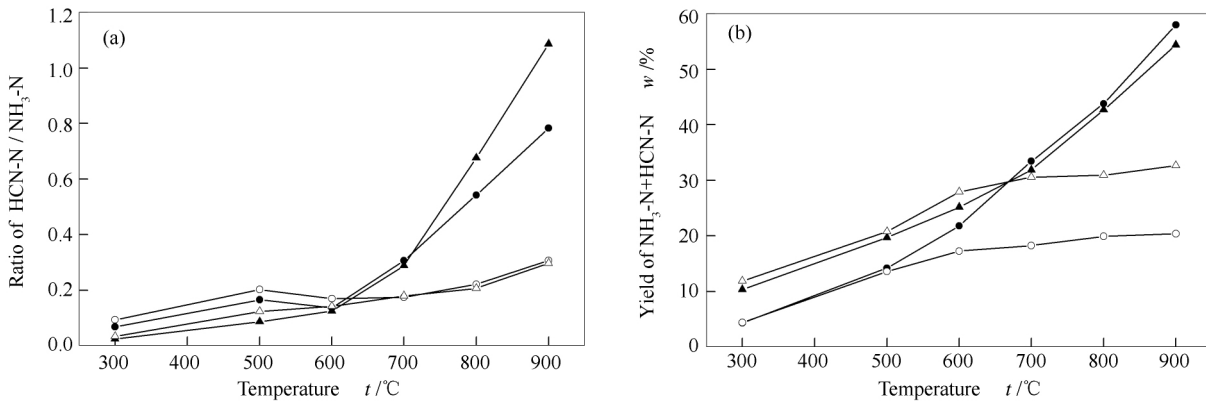


图 5 热解温度及类型对 NO_x 前驱物生成的影响

Figure 5 Effects of pyrolysis temperature and type on the formation of NO_x precursors

(a): ratio of HCN-N/NH₃-N; (b): total yield of NO_x precursors

—●— rapid-HTW; —○— slow-HTW; —▲— rapid-PMW; —△— slow-PMW

由图 4、图 5 可知,热力因素变化,两药渣 NH₃ 为主导 NO_x 前驱物,说明热力因素不改变 NO_x 前驱物主导组分。由研究^[12,15,23,25-27]可归纳 N-P 热解的 NO_x 前驱物来源: NH₃ 源于初次反应 N-P 解聚或胺 N 脱氢,二次反应 H 自由基作用的杂环 N(半焦或焦油)与 HCN 加氢氢化,或 HCN 水解; HCN 源于初次反应胺 N 脱氢,二次反应焦油环酰胺热裂解(脘 N 裂解或杂环 N 开环)。此过程的中间产物,如胺 N、脘 N 及杂环 N 均源于原料 N-P 转化,如 N-P 解聚成焦油或半焦胺 N,焦油胺 N 脱氢成脘 N 或聚合成杂环 N,半焦胺 N 转化为杂环 N。这些中间产物

经不同路径二次反应生成 NO_x 前驱物,有报道^[23,25]指出,中间产物二次反应对 NO_x 前驱物的贡献占 80% 以上。由此可推断,原料 N 结构特征是决定 NO_x 前驱物主导组分的关键。

低温段(<500 °C),慢速热解(图 4(a)),NO_x 前驱物源于燃料 N 结构的直接分解。两药渣主要 N 结构为 N-P,该阶段以 N-P 解聚及解聚生成的胺 N 脱氢为主^[22],且随温度升高而增强,故 NH₃-N 产率维持一定水平,随温度升高而上升。而胺 N 脱氢反应较弱,且无其他 HCN 生成路径,故 HCN-N 产率很低。该规律与 Tian 等^[27]关于污泥慢速热解的研

究相似。对比图4(a)与4(b),低温段两组分产率,快速与慢速热解基本相等,反映到组分比例(图5(a))和总产率(图5(b)),两类型曲线差别均很小,说明升温速率在低温段对 NO_x 前驱物影响很小。

高温段($>500\text{ }^\circ\text{C}$),高温提供更多活化能,提高反应速率,促进焦油N和半焦N二次反应,因此,两组分产率均随温度升高而增加(图4)。图2证实两药渣脱挥发分均在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 前结束,慢速热解时(图4(a))挥发分即产即排,导致高温段参与二次反应的挥发分和H自由基均有限,环酰胺热裂解与H自由基作用的加氢氢化均受到限制^[15-25],故HCN-N和 NH_3 -N增量均不大。当温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$,反氨合成(NH_3 分解)加强^[17],而加氢氢化(NH_3 生成)受到限制, NH_3 -N产率有所下降。由图5可知,该阶段组分比例和总产率变化均不大。快速热解时(图4(b))脱挥发分反应和高温环境并存,大量挥发分参与二次反应,高温提供足够活化能,能显著加强环酰胺热裂解和加氢氢化反应,温度 $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, NH_3 -N增幅:HTW约20.3%,PMW约

7.9%,HCN-N增幅:HTW约23.5%,PMW约26.8%相比之下,HCN-N变化比 NH_3 -N更显著,说明该阶段环酰胺热裂解比加氢氢化更剧烈,尤其是PMW,HCN-N在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 超过 NH_3 -N。当温度过高时, NH_3 -N并无下降,说明此时加氢氢化仍强于反氨合成, NH_3 生成强于分解。故该阶段组分比例和总产率随温度急剧上升,均高于慢速热解(图5)。

综上所述,温度和升温速率均不改变 NO_x 前驱物主导组分,但联合作用于两组分产率。低温段($<500\text{ }^\circ\text{C}$),两组分产率受温度影响较小,且与升温速率无关;高温段($>500\text{ }^\circ\text{C}$),受热力因素影响,主导的二次反应不同,两组分产率呈较大差异,因此,后续讨论选定高温快速热解为固定条件。

2.4 燃料粒径或含水率的影响

因药渣形成过程的特殊性,粒径差异大和含水率高是其两个典型特征。基于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下快速热解,讨论了粒径(含水率为0%)和含水率(粒径为 $0\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$)对 NO_x 前驱物的影响。图6和图7分别为 NO_x 前驱物组分比例及总产率随粒径和含水率的变化。

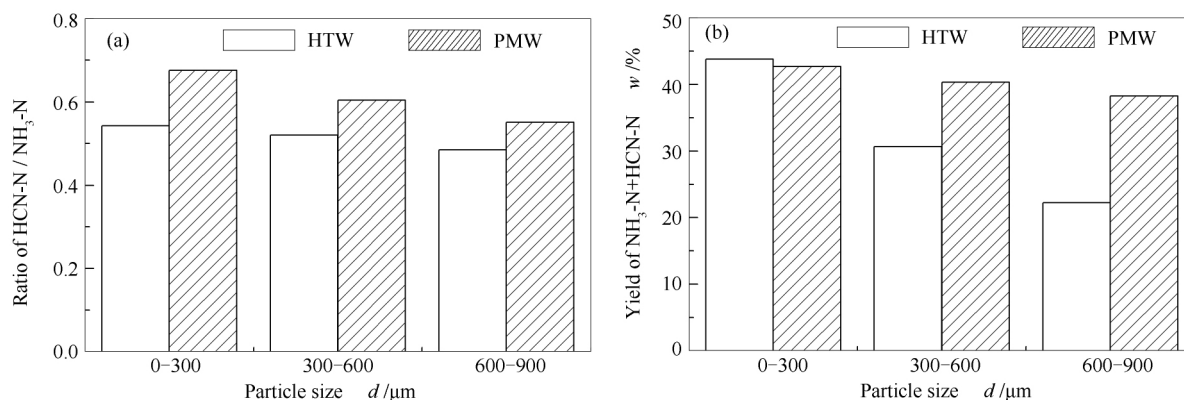


图6 快速热解下粒径对 NO_x 前驱物生成的影响

Figure 6 Effect of particle size on the formation of NO_x precursors under rapid pyrolysis

(a): ratio of HCN-N/ NH_3 -N; (b): total yield of NO_x precursors

由图6可知,粒径从 $0\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $600\text{--}900\text{ }\mu\text{m}$,总产率:PMW下降5%,HTW下降11%,组分比例有一定程度下降,说明大粒径倾向于 NH_3 。粒径减小,快速热解脱挥发分速率会提高,导致更多挥发分析出^[28],随之焦油N二次反应被加强,使总产率增加,这与Ren等^[18]关于秸秆慢速热解的结论一致。此外,组分比例($\text{HCN-N}/\text{NH}_3\text{-N}$)随粒径增大而下降,可解释为大粒径能保证气相与半焦孔隙停留时间,促进HCN加氢氢化成 NH_3 ,文献^[16,18]也提到了同样的现象和解释,说明药渣快速

热解,随粒径增大,HCN相比 NH_3 下降得更快。

由图7可知,含水率从0增至20%,两药渣总产率增幅为4%~6%,但组分比例变化较弱,且两药渣呈相反变化规律。高含水率燃料快速热解,可形成自气化环境,同时,会生成额外H自由基^[20]。自气化条件可促进挥发分热裂解,提高HCN产率,同时,H自由基作用的半焦N加氢氢化和 H_2O 作用的HCN水解,均会提高 NH_3 产率,因此,总产率增加。此外,药渣的高灰分特征也可能存在贡献,有报道^[29]证实:自气化条件下,灰分与水分相互作用,可

促进上述各二次反应。然而,组分比例变化较弱,说明 NH_3 和 HCN 增幅差别较小,在于主导两组分生成的二次反应存在强弱差异。两药渣呈相反变化,

可能原因在于两者灰分相关矿物元素差别较大,影响二次反应的强弱性,在后续讨论进一步解释。

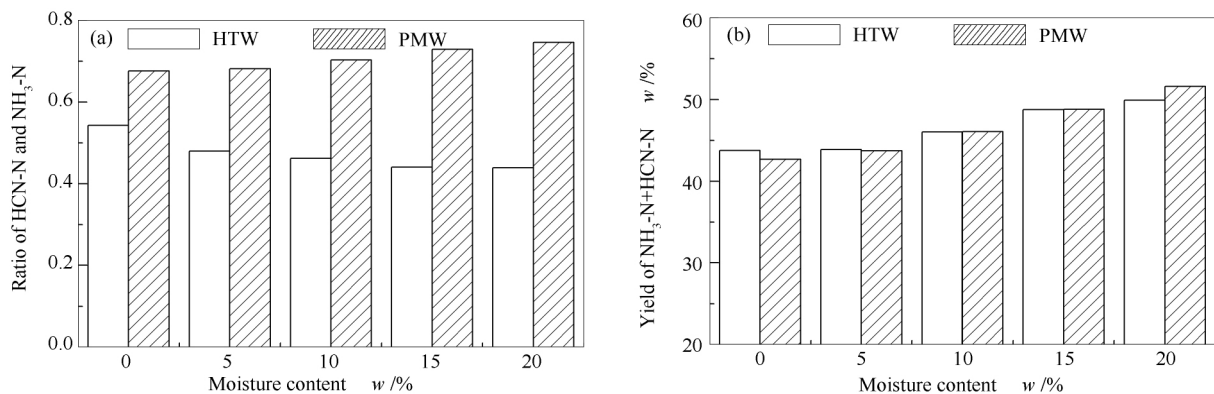


图7 快速热解下燃料含水率对 NO_x 前驱物生成的影响

Figure 7 Effect of moisture content on the formation of NO_x precursors under rapid pyrolysis

(a): ratio of $\text{HCN-N}/\text{NH}_3\text{-N}$; (b): total yield of NO_x precursors

2.5 燃料组分的影响

由上讨论可知,两药渣热解,各因素影响有诸多共性,但因两者组分差异,会使 NO_x 前驱物生成特征有所差别。低温下 NH_3 -N 产率,PMW 一直高于 HTW (图4),源于 N-I 低温分解释放 NH_3 ^[23],原料 TG 及 XPS 特征能佐证这一点,导致其组分比例低于 HTW,总产率高于 HTW (图5);高温慢速热解,Ren 等^[30,31]指出,矿物元素影响 NH_3 和 HCN 生成,其所含 Ca、Fe、Si 及 Al 起抑制作用,K 起促进作用。由表1可知,HTW 灰分约为 PMW 的两倍,对比矿物元素含量,其 Fe、Si、Al 及 Ca 明显高于 PMW,K 低于 PMW,故 NH_3 和 HCN 产率增幅,PMW 均高于 HTW (图4(a));高温快速热解,环酰胺热裂解及后续二次反应为关键特征。Zhou 等^[32]发现环酰胺热裂解,Ca、K 促进 NH_3 和 HCN 产率,Fe 促进 NH_3 而抑制 HCN 产率,对比可推断,因矿物元素作用,HTW 倾向 NH_3 ,PMW 倾向 HCN ,故 PMW 组分比例高于 HTW (图5(a))。该情况在水分自气化环境中更明显,因而图7(a)两药渣组分比例呈相反变化趋势。此外,关于总产率,两药渣几乎无差别 (图5(b)),说明总产率与燃料种类无关,典型条件 (600–800 °C 快速热解) 下总产率为 20%–45%,与前人研究^[12,16,19,26]相符。

2.6 热解燃料 N 结构变化及 N 分布分析

为进一步论证 NO_x 前驱物生成规律,对快速热解半焦 N 结构变化及过程 N 分布进行了分析。图

8 为基于与原料相同分峰拟合规则的半焦 XPS (N 1s) 谱图。由图8可知,随温度升高,两药渣半焦 N 结构种类和峰面积均发生变化,但趋势基本一致:低温下,燃料 N 由 N-P 及 N-I 向杂环 N (N-5 和 N-6) 转化,300 °C 时,PMW 的 N-I 已全部分解,500 °C 时,两者的 N-P 已全部转化;高温下,N-5 和 N-6 相对含量均在减小,逐渐向更稳定的 N-Q 和 N-X 转化。对各 N 结构峰面积积分,可得 N 结构相对含量随温度的变化,具体见图9。同时计算各相 N 含量,得 N 分布图,具体见图10。

由图9、图10可知,随温度升高,两药渣半焦杂环 N (N-5 和 N-6) 比例先增加后减少,而半焦 N 一直在减少,焦油 N 先增加后减少。说明快速热解,低温下,燃料 N 不断由半焦 N 向非半焦 N 迁移,且伴随半焦 N 结构变化;高温下,半焦杂环 N 减少和焦油 N 降低为 NO_x 前驱物主要来源。特殊地,300 °C 时,PMW 半焦杂环 N 高于 HTW,可能在于更多不稳定 N 结构 (N-I, 不稳定 N-P) 的转化;500 °C 时,两药渣半焦各 N 结构比例基本相似,但 PMW 半焦 N 量更少,可反映低温段两者 NO_x 前驱物的差别;800 °C 时,HTW 半焦 N-6/N-5 比值大于 PMW,有文献^[24,33]报道:N-5 易生成 NH_3 ,N-6 易生成 HCN ,可论证高温下 PMW 的 $\text{HCN-N}/\text{NH}_3\text{-N}$ 比值高于 HTW;而两药渣在半焦杂环 N 与非杂环 N,半焦 N 与焦油 N 比例上基本无差别,可佐证该条件下总产率与种类无关的结论。

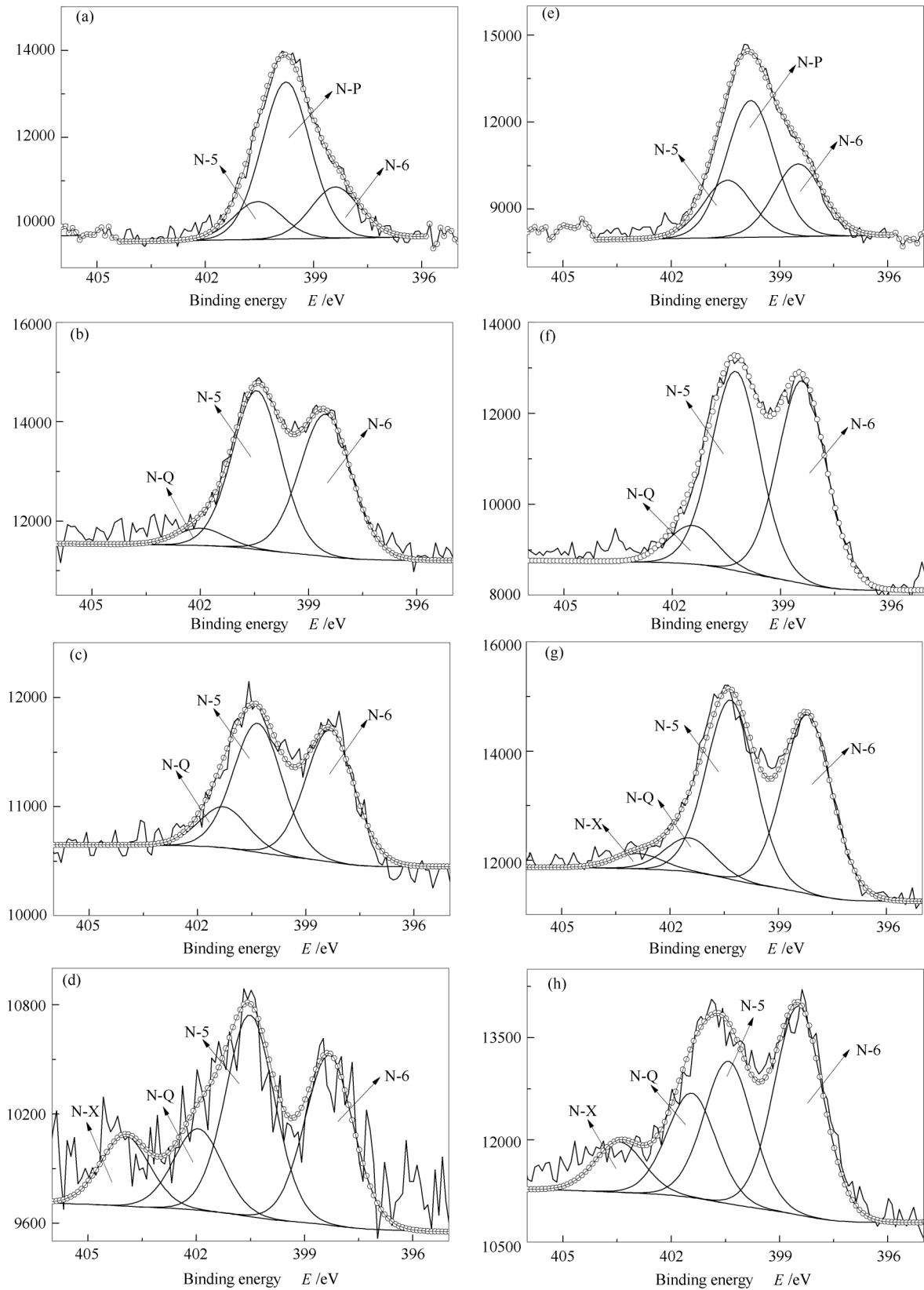


图8 快速热解各温度下半焦 XPS(N 1s) 谱图

Figure 8 N 1s XPS spectra of Char-N at different temperature for rapid pyrolysis

(a) ,(b) ,(c) ,(d) : 300 ,500 ,700 ,800 °C-HTW; (e) ,(f) ,(g) ,(h) : 300 ,500 ,700 ,800 °C-PMW

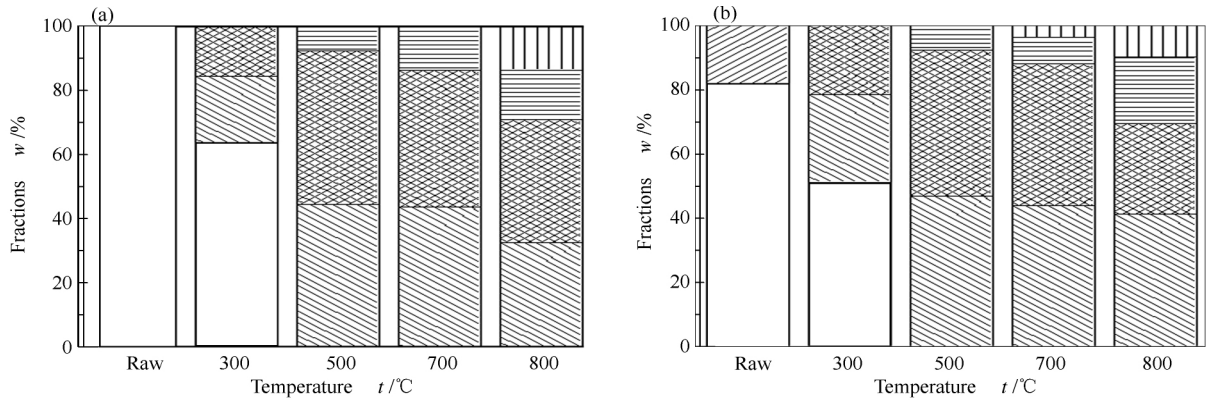


图9 快速热解 N 结构相对含量随温度的变化

Figure 9 Relative amount of each nitrogen functionality vs. the temperature under rapid pyrolysis

(a): HTW; (b): PMW

▨: N-X; ▤: N-Q; ▩: N-6; ▧: N-5; ▨: N-I; □: N-P

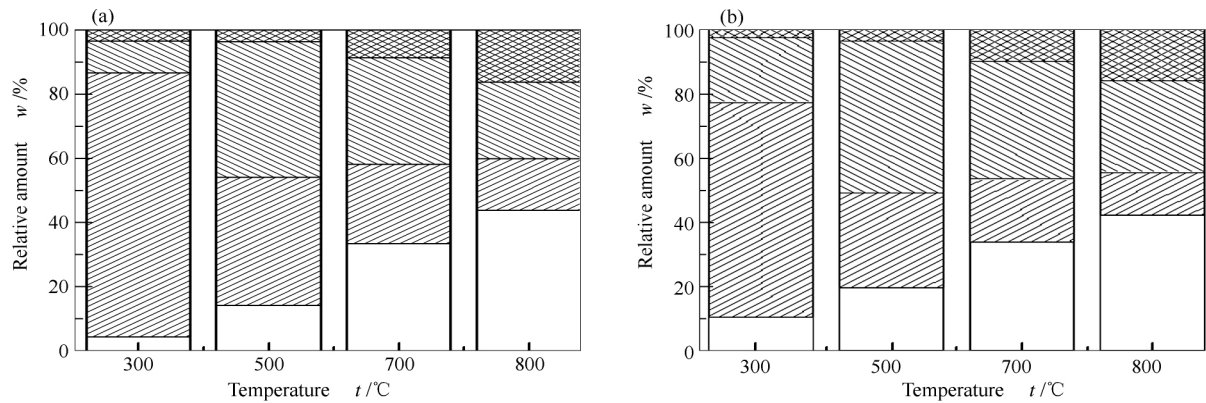


图10 快速热解 N 分布随温度的变化

Figure 10 Nitrogen distribution vs. the temperature under rapid pyrolysis

(a): HTW; (b): PMW

▩: rest-N; ▧: tar-N; ▨: char-N; □: NO_x precursors-N;

3 结论

两药渣原料 N 结构主要为 N-P, 决定了各条件下 NH₃ 为主导 NO_x 前驱物; 热力因素影响 NO_x 前驱物生成路径, 改变其组分比例及产率, 低温下, 快速和慢速热解作用最弱, 且无差别; 高温快速热解, NH₃ 和 HCN 产率急剧增大, 源于焦油 N 及半焦 N 二次反应; 高温快速热解, 大粒径可降低总产率 5%~11%, 且利于 NH₃ 生成; 低含水率可降低总产

率 4%~6%, 但对组分比例影响较弱; NH₃ 产率受燃料组分影响, 低温或慢速下, 因 N 结构差别, PMW > HTW, 高温快速下, 因灰分矿物元素对二次反应的催化作用, HTW < PMW; 高温快速热解, 两药渣组分比例差别较大, 但总产率与种类无关, 在 20%~45%, 通过合理选择热解条件, 可一定程度控制 NO_x 前驱物生成。

参考文献

- [1] 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.)
- [2] ZENG X, SHAO R Y, WANG F, DONG P W, YU J, XU G W. Industrial demonstration plant for the gasification of herb residue by fluidized bed two-stage process [J]. Bioresour Technol, 2016, 206: 93-98.
- [3] DONG L, XU G W, SUDA T, MURAKAMI T. Potential approaches to improve gasification of high water content biomass rich in cellulose in dual fluidized bed [J]. Fuel Process Technol, 2010, 91(8): 882-888.
- [4] 邹艳敏, 吴静波, 仰榴青, 赵江丽, 吴向阳. 中药渣的综合利用研究进展 [J]. 江苏中医药, 2008, 40(12): 113-115. (ZOU Yan-min, WU Jing-bo, YANG Liu-qing, ZHAO Jiang-li, WU Xiang-yang. Research development on the comprehensive utilization of Chinese herb residues [J]. Jiangsu J Tradit Chin Med, 2008, 40(12): 113-115.)
- [5] 洗萍, 钟莉莹, 王孝英. 两面针药渣的热解气化利用特性分析 [J]. 可再生能源, 2007, 25(1): 26-28.

- (XIAN Ping, ZHONG Li-ying, WANG Xiao-ying. The analyses of residue of anthoxylumnitidum decoction asgasification feedstock [J]. Renewable Energy Resour, 2007, **25**(1): 26-28.)
- [6] WANG P, ZHAN S H, YU H B, XUE X F, HONG N. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue) [J]. Bioresour Technol, 2010, **101**(9): 3236-3241.
- [7] GUO F Q, DONG Y P, DONG L, JING Y Z. An innovative example of herb residues recycling by gasification in a fluidized bed [J]. Waste Manage, 2013, **33**(4): 825-832.
- [8] GUO F Q, DONG Y P, ZHANG T H, DONG L, GUO C W, RAO Z H. Experimental study on herb residue gasification in an air-blown circulating fluidized bed gasifier [J]. Ind Eng Chem Res, 2014, **53**(34): 13264-13273.
- [9] 杨帅, 张兆玲, 孟剑锋, 董玉平, 梁敬翠, 盖超, 范鹏飞. 循环流化床中菌渣热解气化特性的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2015, **29**(4): 997-1002. (YANG Shuai, ZHANG Zhao-ling, MENG Jian-feng, DONG Yu-ping, LIANG Jing-cui, GAI Chao, FAN Peng-fei. Study on pyrolysis gasification of fungus residues in circulating fluidized beds [J]. J Chem Eng Chin Univ, 2015, **29**(4): 997-1002.)
- [10] 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**(5): 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**(5): 41-43.)
- [11] 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 tetracycline bacterial residue [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2012.)
- [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] GB 13271—2014, 锅炉大气污染物排放标准 [S]. (GB 13271—2014, Emission standard of air pollutants for boiler [S].)
- [14] BALAT M, BALAT M, KIRTAY E, BALAT H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems [J]. Energ Convers Manage, 2009, **50**(12): 3147-3157.
- [15] 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.
- [16] BECIDAN M, SKREIBERG O, HUSTAD J E. NO_x and N₂O precursors (NH₃ and HCN) in pyrolysis of biomass residues [J]. Energy Fuels, 2007, **21**(2): 1173-1180.
- [17] YUAN S, ZHOU Z J, LI J, CHEN X L, WANG F C. HCN and NH₃ released from biomass and soybean cake under rapid pyrolysis [J]. Energy Fuels, 2010, **24**(11): 6166-6171.
- [18] REN Q Q, ZHAO C S, WU X, LIANG C, CHEN X P, SHEN J Z, WANG Z. Formation of NO_x precursors during wheat straw pyrolysis and gasification with O₂ and CO₂ [J]. Fuel, 2010, **89**(5): 1064-1069.
- [19] 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.
- [20] TIAN F J, YU J L, MCKENZIE L J, HAYASHI J, LI C Z. Conversion of fuel-N into HCN and NH₃ during the pyrolysis and gasification in steam: A comparative study of coal and biomass [J]. Energy Fuels, 2007, **21**(2): 517-521.
- [21] AZNAR M, ANSELMO M S, MANYA J J, MURILLO M B. Experimental study examining the evolution of nitrogen compounds during the gasification of dried sewage sludge [J]. Energy Fuels, 2009, **23**: 3236-3245.
- [22] KELEMEN S R, AFEWORKI M, GORBATY M L, KWIAATEK 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.
- [23] 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.
- [24] WEI L H, WEN L, YANG T H, ZHANG N. Nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis [J]. Energy Fuels, 2015, **29**(8): 5088-5094.
- [25] ZHANG J, TIAN Y, CUI Y N, ZUO W, TAN T. Key intermediates in nitrogen transformation during microwave pyrolysis of sewage sludge: A protein model compound study [J]. Bioresour Technol, 2013, **132**: 57-63.
- [26] 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 Energy, 2011, **88**(12): 5032-5041.
- [27] 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.
- [28] BEIS S H, ONAY O, KOCKAR O M. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: Influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions [J]. Renewable Energy, 2002, **26**(1): 21-32.
- [29] TIAN F J, YU J L, MCKENZIE L J, HAYASHI J, LI C Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IX. Effects of coal ash and externally loaded-Na on fuel-N conversion during the reforming of coal and biomass in steam [J]. Fuel, 2006, **85**(10/11): 1411-1417.
- [30] REN Q Q, ZHAO C S, WU X, LIANG C, CHEN X P, SHEN J Z, TANG G Y, WANG Z. Effect of mineral matter on the formation of NO_x precursors during biomass pyrolysis [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2009, **85**(1/2): 447-453.
- [31] REN Q Q, ZHAO C S, WU X, LIANG C, CHEN X P, SHEN J Z, WANG Z. Catalytic effects of Fe, Al and Si on the formation of NO_x precursors and HCl during straw pyrolysis [J]. J Therm Anal Calorim, 2010, **99**(1): 301-306.
- [32] ZHOU J Q, GAO P, DONG C Q, YANG Y P. TG-FTIR analysis of nitrogen conversion during straw pyrolysis: A model compound study [J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(12): 1427-1432.
- [33] 袁帅, 李军, 陈雪莉, 代正华, 周志杰, 王辅臣. 吡咯型氮快速热解中 NH₃ 和 HCN 生成机理研究 [J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(11): 801-805. (YUAN Shuai, LI Jun, CHEN Xue-li, DAI Zheng-hua, ZHOU Zhi-jie, WANG Fu-chen. Study on NH₃ and HCN formation mechanisms during rapid pyrolysis of pyrrolic nitrogen [J]. J Fuel Chem Technol, 2011, **39**(11): 801-805.)