

基于副产物揭示条浒苔热解机理

王 爽¹, 林晓驰¹, 胡亚敏¹, 王 谦¹, 徐姗楠²

(1. 江苏大学能源与动力工程学院, 镇江212013;

2. 中国水产科学研究院南海水产研究所农业部南海渔业资源开发利用重点实验室, 广州 510300)

摘 要: 以生物质条浒苔为原料, 石英管管式炉为反应器, 在 190、320、550 °C 热解温度下制备半焦, 以 X 射线光电子能谱法(XPS)为主要分析手段, 利用 XPS 检测不同热解温度下半焦表面结构变化, 同时结合热解气和半焦电镜扫描的分析结果揭示条浒苔的热解机理。研究表明: 条浒苔在低温段(<190 °C)热解过程中主要以脱水和部分小分子侧链的解聚为主; 在中温段(190~320 °C)热解过程中, 蛋白质、硫酸多糖及一些脂类物质开始不断解聚和重组; 在高温段(320~550 °C)热解过程中, 蛋白质与水溶性多糖基本热解完毕, 少量纤维素碳化生成 CO、CH₄ 气体并析出。

关键词: 生物质; 热解; 半焦; XPS; 脱水; 解聚; 气体

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

生物质有储量丰富、可再生、低污染等诸多优点, 已被广泛开发利用以缓解能源短缺、环境污染等问题。其中, 海藻作为生物质的的重要组成部分, 具有生长速度快、单位面积产量高、可高效捕集 CO₂ 转化太阳能, 且不占用任何耕地面积、与粮食作物无竞争等特点, 所以藻类已被建议用于生物燃料的生产。海藻作为一种复杂的高聚物, 其热裂解是一个复杂的物理化学过程。目前国内外很多学者对海藻热解机理进行了不同程度的研究。王 爽等^[1]研究了海藻热解生物油的成分; Bae 等^[2]对 3 种海藻进行热解制油的实验; Du Zhenyi 等^[3]和 Anastasakis 等^[4]采用 Py-GC/MS 对海藻主要成分(碳水化合物、脂类和蛋白质)进行热解特性研究。大多数学者对于生物质热解的关注焦点主要集中在生物油产率和成分、半焦产率以及热解气成分, 有关半焦在热解过程中元素的形态变化过程鲜有报道。

由于生物质的热解反应大多是在生物质颗粒内部孔隙中进行的, 反应会导致孔隙结构发生变化, 孔隙结构的变化又反过来影响反应的进行, 因

而研究热解过程中生物质孔隙结构对于揭示热解的反应机理具有重要意义。X 射线光电子能谱法(XPS)是近年来较流行的表面元素分析方法之一, 其优点在于样品处理简单, 获取的化学信息丰富以及在测量过程对样品不造成损伤, 不仅可用于分析样品中的元素, 同时可直接检测元素的存在形式, 已被广泛应用于各领域。刘艳华等^[5]用 XPS 确定煤及其残焦中硫的形态; 王 鹏等^[6]用 XPS 对纤维素热解焦表面进行结构分析; 李培生等^[7]用 XPS 对污泥和煤混烧过程中含氧官能团的变化规律进行研究。科学家用 XPS 对煤和陆生生物质开展了大量研究, 但对海藻的研究较少, 本文选取海藻类生物质条浒苔作为热解对象, 通过对热解副产物半焦的 XPS 技术分析, 结合部分热解气的分析结果, 揭示条浒苔的热解机理。

1 条浒苔半焦的制备

1.1 试验原料

试验原料为采集于福建的条浒苔。原料于热裂解实验前在自然条件下风干, 风干后粉碎, 用筛子筛选出颗粒粒径小于 0.18 mm 的样品, 在 105 °C 下干燥 24 h 除去自由水, 其工业分析与元素分析结

收稿日期: 2016-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(51676091); 中国博士后科学基金面上项目(2018M630529); 国家自然科学基金(51306078)

通信作者: 徐姗楠(1979—), 女, 博士、副研究员, 主要从事生物质能源的开发利用方面的研究。xushannan@scsfri.ac.cn

果见表 1。条浒苔的主要成分为蛋白质、水溶性硫酸多糖、脂类化合物和少量纤维素^[1],其蛋白质质量分数为 27.05%,脂肪质量分数为 1.18%,碳水化合物质量分数为 36.84%。

表 1 生物质样品的工业分析、元素分析

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis of biomass samples

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	[C]	[H]	[N]	[S]	[O]
10.13	57.99	21.15	10.73	36.33	5.47	4.93	2.26	27.47

注:ad 为干燥基。

1.2 试验装置及过程

生物质热解实验的主体装置为长 80 cm,内径 4 cm 的石英管管式炉,通过电加热的方式为生物质热解提供热量,并由温控仪来控制管式炉内的温度。为降低二次反应程度,本实验采用高纯度 N₂作为载气,将热解反应中放出的挥发性气体携带出管式炉,通过前期对条浒苔热解过程的热重分析(TG)和微商热重分析(DTG)曲线的研究^[8],发现条浒苔在热解过程中的质量损失在约 186 ℃开始,在约 323 ℃出现一个明显的热失重速率峰,在 546 ℃之后,热失重变化越来越小,所以选取条浒苔裂解温度分别为 190、320、550 ℃。

在实验开始前,用较大流量(约 1000 mL/min)的 N₂通入实验装置中 15 min,以除去管式炉和各连接管道中的空气,随后调节 N₂流量至 500 mL/min,管式炉开始加热,待炉温升到设定温度并保持恒定 5 min 后,迅速投料至炉内进行热解反应,产生的挥发分随载气被集气袋收集,持续反应 25 min 后关闭电炉,并在纯 N₂气氛下冷却至室温,随后取出半焦进行分析。条浒苔原样记为 Y0,条浒苔 190、320、550 ℃的半焦分别记为 Y1、Y2、Y3。

1.3 检测设备及数据处理

条浒苔原样及不同温度半焦的表面结构分析采用型号为 ESCALAB250i 美国赛默飞世耳科技公司的 X 射线光电子能谱仪。靶源为单色器 Al 靶,采用通过能 100 eV,步长为 1 的 XPS 全谱扫描进行样品表面元素种类及相对含量的分析;采用通过能 30 eV,步长为 0.1 的 XPS 窄谱扫描进行元素的化学态及各种化学态的相对含量的分析。同时为消除核电效应的影响,采用 C1s(284.6 eV)作内标进行校正。XPS 谱图中,纵坐标是电子记数,横坐标为电子结合能。所得 C1s、O1s 的 XPS 谱图采用

XPSPEAK 软件进行分峰拟合,各结合能的归属均参考文献[9~13]。

条浒苔不同温度热解气采用浙江福立气相色谱仪检测,对其组分进行定性和定量分析,气相色谱的检测条件:进样量为 0.5 mL,进样口温度为 200 ℃,色谱柱(AL203-S)温度为 220 ℃,载气为 N₂,载气流量、参比流量、尾吹流量分别为 300、10 和 30 mL/min。

条浒苔不同温度半焦表面孔隙形貌采用荷兰 FEI 公司的 Quanta 200 扫描电镜进行分析,该仪器在高真空模式(3.0 nm, 30 kV),样品移动范围 X=Y=50 nm,分辨率为 130 eV,束斑影响区位 1 μm。

2 结果与讨论

2.1 含碳官能团

图 1 为条浒苔原样及各温度下半焦的 C1s 的分峰拟合图。由图 1 可知,条浒苔原样及半焦中碳的赋存状态主要有 4 种,按照键能从小到大的顺序排列,对应的官能团分别为碳碳键(C—C)、碳氮键(C—N)、醚基(C—O)、羰基(C=O),分别记为 C1、C2、C3、C4,对应的结合能分别为 284.4±0.3、285.7±0.3、286.6±0.3、288.5±0.3 eV,样品含碳官能团的 XPS 分析见表 2。

表 2 碳元素存在形式和相对含量的 XPS 测定结果

Table 2 Carbon form and content of XPS measurement results

存在形式	结合能/eV	官能团	相对含量/%			
			Y0	Y1	Y2	Y3
C1	284.4	C—C	55.3	63.4	71.3	69.8
C2	285.7	C—N	18.7	18.6	10.2	1.8
C3	286.6	C—O	18.7	13.5	8.0	6.9
C4	288.5	C=O	7.3	4.5	10.5	5.7

对比焦样 Y1 和原样 Y0 的分析结果可知:C1

的相对比例上升,C2 的相对比例略有下降,而 C3 和 C4 的相对比例下降明显,这可能是由于条浒苔受热大量脱水造成的^[14],因为脱水使含氧的化学键减少,从而导致不含氧的官能团相对比例增加^[15]。而官能团 C—N 所代表的物质应该是蛋白质,从表 2 中可看出在该温度下,蛋白质基本还未开始热解。对比焦样 Y2 与焦样 Y1 可知,C1 和 C4 相对比例明显上升,C2 和 C3 的相对比例明显下降,这主要是因为随着热解温度的上升,蛋白质开始热解,使得 C—N 官能团减少,同时 C—O 官能团向 C—C 转化,并且生成 C=O^[6],即条浒苔脱水解聚生成脂肪

族化合物和醛类物质。对比焦样 Y3 和焦样 Y2 可知,当热解温度进一步升至 550 ℃,C2 的相对比例持续降低,并可忽略不计,说明在 550 ℃的热解条件下,蛋白质基本全部热解转化,而此时 C3、C4 相对比例略微减小,这可能是由于条浒苔中部分水溶性多糖的醚键断裂,生成芳香族化合物并析出^[16],同时少量纤维素在高温下碳化,一部分变成 CO、CH₄随挥发分析出,另一部分留在半焦之中。

2.2 含氧官能团

样品含氧官能团的 XPS 分析见表 3。图 2 为条浒苔原样及各温度下半焦的 O1s 的分峰拟合图。通过图 2 可知,O1s 主要有 4 个峰,分别为醚基(C—O)、羟基(—OH)、羧基(COO—)、无机氧,分别记为 O1、O2、O3、O4,对应的结合能分别为 530.0 ± 0.3 、 531.4 ± 0.3 、 532.0 ± 0.3 、 533.1 ± 0.3 eV。

表 3 氧元素存在形式和相对含量的 XPS 测定结果

Table 3 Oxygen form and content of XPS measurement results

存在形式	结合能/eV	官能团	相对含量/%			
			Y0	Y1	Y2	Y3
O1	530.0	C—O	8.5	6.2	8.0	8.0
O2	531.4	—OH	73.5	69.9	75.3	75.1
O3	532.0	COO—	14.5	18.5	11.8	5.1
O4	533.1	无机氧	3.5	5.4	4.9	11.8

对比焦样 Y1 和原样 Y0 可知,除 O3、O4 相对比例上升比较明显,其他官能团的相对含量变化不大。O3 相对比例的上升可能是由于条浒苔受热大量脱水解聚生成脂肪族化合物和醛类物质^[17],从而使得 C—O 官能团氧化并向 COO—转化,这也与前面的推断一致;O4 代表无机氧,而条浒苔中的无机氧主要是以金属氧化物的形式存在,低温下这些物质的形态相对稳定,所以在条浒苔脱水解聚使得有机氧含量减少时,无机氧的相对比例增加^[13]。对比焦样 Y2 与焦样 Y1 可知,O3 的相对比例又开始明显下降,这可能是由于随着热解温度的上升,COO—官能团所代表的物质发生脱羧反应生成 CO₂ 并析出,因而 O3 的官能团大量减少。对比焦样 Y3 与焦样 Y2 可知,当热解温度上升至 550 ℃,O4 的相对比例上升明显,这可能是由于部分金属氧化物在高温下熔融析出,在半焦表面富集,使半焦表面无机氧含量增加^[18]。

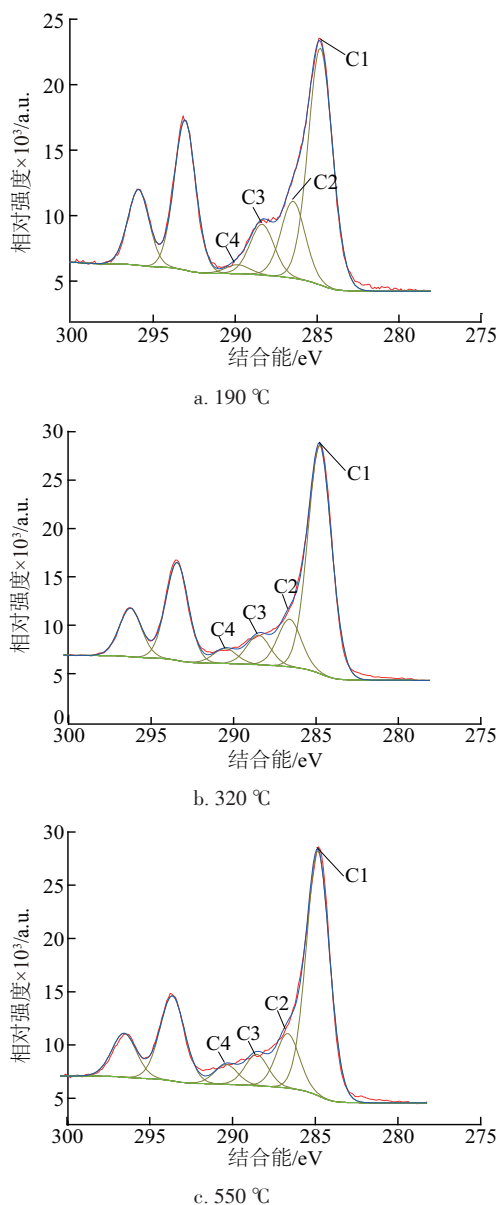


图 1 条浒苔各温度下半焦的 C1s 的分峰拟合图

Fig. 1 XPS diagram about C1s of semicokes

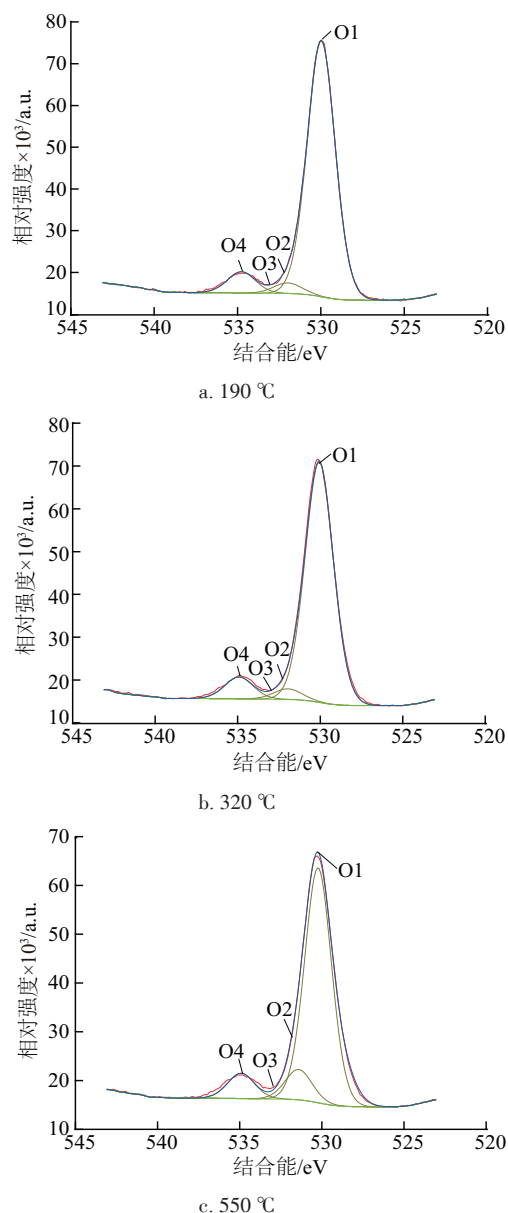


图2 条浒苔各温度下半焦的O1s的分峰拟合图

Fig. 2 XPS diagram about O1s of semicokes

2.3 热解气的分析

条浒苔不同温度热解气烃类组分的相对含量如表4所示。随着温度的升高,各组分的相对含量呈现一致性,即随着热解温度的升高,相对含量先增加后减小,由此可推测出在190℃热解阶段,条浒苔主要发生脱水反应和一些末端小分子侧链的解聚反应,如末端的一OH、—COOH、C—C等键的断裂,析出少量C1~C3烃类气体产物^[19],其中甲烷的相对含量最高,这可能是由于甲氧基、醇类官能团、杂原子连接的甲氧基类脂肪侧链中甲基的脱落而

形成的,因为其所需的活化能较小;当热解温度达到320℃时,烃类物质的相对含量明显增加,可推测出此温度段是条浒苔的主要反应阶段,芳香环结构断裂开环,大分子不断解聚和重组^[20],而此时少部分硫酸多糖分解生成SO₂,蛋白质也初步开始热解,相比其他气体烃类物质比例较大;高温550℃阶段,烃类相对含量都明显减小,可知此时反应慢慢进入尾声,大分子几乎完全解聚,除了产生CO、H₂外,蛋白质与硫酸多糖生成较多的NO_x与SO₂等气体^[1]。可见若为了获取更多的烃类气体,选择的热解温度不宜过高。

表4 热解气中主要烃类物质的相对含量(%)

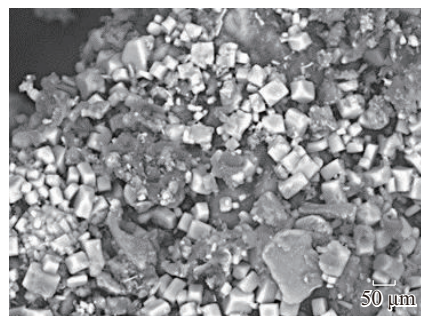
Table 4 Relative content of hydrocarbon pyrolysis gas(%)

烃类	190 °C	320 °C	550 °C
CH ₄	10.4	19.0	12.2
C ₂ H ₆	2.9	17.4	4.6
C ₂ H ₄	7.4	8.1	3.5
C ₃ H ₈	1.8	14.6	4.0
C ₃ H ₆	7.0	11.7	7.0
C ₂ H ₂	0.7	2.1	0.5
C ₄ H ₁₀	0.8	3.7	1.3

2.4 半焦的电镜扫描图像

图3为条浒苔不同温度半焦的电镜扫描图像(放大倍数为50倍)。从图3可看出,热解温度对条浒苔半焦的表面形态有较大的影响。在190℃热解时,条浒苔几乎无明显的圆孔,主要呈现不规则颗粒状的聚集态;当热解温度升高到320℃时,半焦表面颗粒状形态明显减少,表面变得光滑并开始形成大小不等的小气孔;当热解温度升高到550℃时,半焦中较大气孔周围产生更多的小气孔,并开始出现孔的坍塌烧结现象,这可能与条浒苔碱金属含量较高有关,在高温下有可能形成局部高温使半焦出现烧结情况而破坏孔结构^[21]。综上,条浒苔热解过程中孔隙的形成规律可描述为:在热解初期,条浒苔不断吸收能量,此时发生的反应是水分的析出和一些大分子侧链的缓慢解聚,随着温度的升高,条浒苔内挥发分析出速度逐渐加快,半焦表面孔隙数量明显增加,半焦的内部结构也开始变得越来越复杂,同时孔隙的形态呈现出不规则的特征,随着温度的进一步升高,半焦表面开始出现孔的坍塌熔融

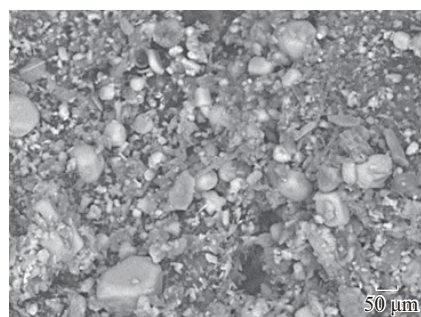
现象;反应后期,随着半焦内碳氢键以及碳氧键的进一步缩聚以及灰的熔融,半焦表面的孔隙结构最终以中孔和大孔^[22]为主。



a. 190 °C



b. 320 °C



c. 550 °C

图3 条浒苔各温度下半焦的电镜扫描图

Fig. 3 SEM of semicokes at different temperatures of

Enteromorpha clathrate

3 结 论

以条浒苔为原料,在石英管管式炉上进行热解研究。通过对热解副产物的分析探究条浒苔的热解机理,结论表明:

1)条浒苔在低温段(<190 °C)热解过程中主要以脱水和部分小分子侧链的解聚为主;在中温段(190~320 °C)热解过程中,蛋白质、硫酸多糖及一些脂类物质开始不断解聚和重组,此时大量挥发分析

出,为热解的主要阶段;在高温段(320~550 °C)热解过程中,蛋白质与水溶性多糖基本热解完毕,少量纤维素碳化生成CO、CH₄并析出。

2)条浒苔在高温550 °C热解阶段,大分子几乎完全解聚,烃类气体相对含量开始减小,所以欲获取更多烃类气体,选择的热解温度不宜过高。

3)条浒苔的孔隙结构较发达,在热解反应过程中,半焦孔隙数量增加,结构越来越复杂,形态呈不规则特征,小孔形成的同时出现大孔坍塌;反应后期,出现孔坍塌烧结现象。

[参考文献]

- [1] 王 爽,王 谦,徐姗楠,等.海藻热解生物油的成分分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(17): 204—211.
- [1] Wang Shuang, Wang Qian, Xu Shannan, et al. Compositional analysis of bio-oil from pyrolysis of algae [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(17): 204—211.
- [2] Bae Yoon Ju, Ryu Changkook, Jeon Jong-Ki, et al. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3512—3520.
- [3] Du Zhenyi, Hu Bing, Ma Xiaochen, et al. Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids[J]. Bioresource Technology, 2013, 130: 777—782.
- [4] Anastasakis K, Ross A B, Jones J M. Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macroalgae[J]. Fuel, 2011, 90(2): 598—607.
- [5] 刘艳华,车得福,徐通模.利用X射线光电子能谱确定煤及其残焦中硫的形态[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(1): 101—104.
- [5] Liu Yanhua, Che Defu, Xu Tongmo. X-ray photoelectron spectroscopy determination of the forms of sulfur in coal and its chars[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38(1): 101—104.
- [6] 王 鹏,张 坚,陈振国,等.基于XPS的纤维素热解焦表面结构分析[J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(4): 378—381.
- [6] Wang Peng, Zhang Jian, Chen Zhenguo, et al. Surface structure of pyrolytic char of cellulose based on XPS analysis [J]. Journal of Combustion Science and

- Technology, 2015, 21(4): 378—381.
- [7] 李培生, 胡 益, 胡念苏, 等. 污泥和煤混烧过程中含氧官能团的变化规律[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(8): 40—44.
- [7] Li Peisheng, Hu Yi, Hu Niansu, et al. Evolution of oxygen functionality during co-combustion of sewage sludge and coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(8): 40—44.
- [8] Wang S, Wang Q, Hu Y M, et al. Study on the synergistic co-pyrolysis behaviors of mixed rice husk and two types of seaweed by a combined TG-FTIR technique [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 114: 109—118.
- [9] Kelemen S R, Afeworki M, Gorbaty M L, et al. Characterization of organically bound oxygen forms in lignites, peats, and pyrolyzed peats by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solid-state ^{13}C NMR methods[J]. Energy & Fuels, 2002, 16(6): 1450—1462.
- [10] Kozłowski M. XPS study of reductively and non-reductively modified coals[J]. Fuel, 2004, 83(3): 259—265.
- [11] Grzybek T, Pietrzak R, Wachowska H. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxidized coals with different sulphur content [J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77: 1—7.
- [12] Harrison E Z, Oakes S R, Hysell M, et al. Organic chemicals in sewage sludges [J]. Science of the Total Environment, 2006, 367(2-3): 481—497.
- [13] 王 爽, 胡亚敏, 王 谦, 等. 基于不同组分的海藻热分解机理研究[J]. 太阳能学报, 2016, 15(12): 201—205.
- [13] Wang Shuang, Hu Yamin, Wang Qian, et al. Pyrolysis mechanism based in different components of seaweed[J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2016, 15(12): 201—205.
- [14] Oliveiral R C, Hammer P, Guibal E, et al. Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum (III) Biosorption on *Sargassum* sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 381—391.
- [15] Fullana A, Conesa J A, Font R, et al. Pyrolysis of sewage sludge: Nitrogenated compounds and pretreatment effects [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68: 561—575.
- [16] 赵世永, 吴沛沛, 李 鑫, 等. 神府煤中低温热解前后表面官能团和孔隙变化规律的研究[J]. 煤炭工程, 2006, 47(12): 114—117.
- [16] Zhao Shiyong, Wu Peipei, Li Xin, et al. Study on variation law of surface functional groups and pore of Shenfu coal after low-middle temperature pyrolysis [J]. Coal Engineering, 2006, 47(12): 114—117.
- [17] Wang Shuang, Jiang Xiumin, Wang Ning, et al. Research on pyrolysis characteristics of seaweed [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3723—3729.
- [18] Li Xiufeng, Xu Han, Wu Qingyu. Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2007, 98(4): 764—771.
- [19] 向 军, 胡 松, 孙路石, 等. 煤燃烧过程中碳、氧官能团演化行为[J]. 化工学报, 2006, 57(9): 2180—2184.
- [19] Xiang Jun, Hu Song, Sun Lushi, et al. Evolution of carbon and oxygen functional groups during coal combustion [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(9): 2180—2184.
- [20] Zhang Min, Resende F L P, Moutsoglou A, et al. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 98: 65—71.
- [21] 陈应泉, 朱 波, 王贤华, 等. 生物质热解过程中焦炭物化结构演变特性[J]. 太阳能学报, 2012, 33(8): 1267—1272.
- [21] Chen Yingquan, Zhu Bo, Wang Xianhua, et al. Evolution of char's physical and chemical structure during biomass pyrolysis [J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2012, 33(8): 1267—1272.
- [22] Sun Lina, Tuo Jincai, Zhang Mingfeng, et al. Formation and development of the pore structure in Chang 7 member oil-shale from Ordos Basin during organic matter evolution induced by hydrous pyrolysis [J]. Fuel, 2015, 158: 549—557.

PYROLYSIS MECHANISM OF SEAWEED BASED ON BYPRODUCTS

Wang Shuang¹, Lin Xiaochi¹, Hu Yamin¹, Wang Qian¹, Xu Shannan²

(1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Key Laboratory of South China Sea Fishery Resources Exploitation & Utilization, Ministry of Agriculture, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

Abstract: In this study, the char was prepared in a horizon tube furnace reactor by heating seaweed samples at 190 °C, 320 °C, and 550 °C. The surface structures of char at different pyrolysis temperatures were analyzed by XPS and the differences were given. The pyrolysis gas was analyzed by a gas chromatography, and the semicoke was tested by a scanning electron microscope. The experiment results reveal the pyrolysis mechanism of *Enteromorpha clathrata*. It was indicated that the *Enteromorpha clathrata* in low temperature stage (<190 °C) pyrolysis processed mainly by dehydration and part of the small molecular side chain depolymerization. During pyrolysis in middle temperature stage (190-320 °C), protein, sulfated polysaccharide and some lipids started to depolymerize and recombine constantly. And in high temperature stage (320-550 °C), decomposition of protein and water-soluble polysaccharide have finished basically and a little cellulose carbonized, generating CO, CH₄ and separating them out.

Keywords: biomass; pyrolysis; semicoke; XPS; dehydration; depolymerization; gas