

DOI:10.13941/j.cnki.21-1469/tk.2023.06.011

基于模型化合物的脱硫灰催化提质 生物质热解气研究

杜 启, 唐初阳, 安新元, 王 伊, 周善昆, 黄春红, 汪子棋
(辽宁科技大学 土木工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 该研究从清洁转化脱硫灰和生物质资源出发, 利用自制的碳基固废热解炉研究了低温条件下(<600℃)脱硫灰对棉杆热解的催化效果。研究发现: 脱硫灰明显促进了棉杆的热分解, 提高了棉杆热解气产率和低位热值, 提高了棉杆热解气中 H_2 , CH_4 和 C_2H_6 等富氢气的产量, 同时, 脱硫灰的催化效果降低了热解气中 CO 和 CO_2 的产量。通过模型化合物法研究发现: 脱硫灰对棉杆中的纤维素和木质素成分生成热解气的过程有不同的催化效果; 脱硫灰促进了脱硫灰/棉杆催化热解过程中纤维素生成 H_2 和木质素生成 CH_4 的化学反应, 抑制了纤维素生成 CO 和 CO_2 的化学过程。

关键词: 催化热解; 棉杆; 脱硫灰; 热解气; 模型化合物

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2023)06-0711-06

0 引言

中国是一个煤炭消耗大国, 2020 年的煤炭消费总量为 40.49 亿 t, 占能源年消费总量的 56%^[1]。目前, 我国动力煤燃烧产生的尾气多采用半干法处理, 即以水蒸气为介质, 输送 $Ca(OH)_2$ 和 CaO, 与尾气中的 SO_2 反应生成 $CaSO_3$, 其脱硫副产物即为脱硫灰^[2]。目前, 脱硫灰主要用于制备脱硫石膏, 其产品附加值较低, 生产过程耗能大, 容易产生次生污染^[3]。作为一种工业固体废弃物, 脱硫灰粒度细、密度低、亲水性差、难于降解、易于潮解, 其浸出液 pH 值较高, 呈强碱性^[4]。2020 年我国脱硫灰年产量达 1.3 亿 t, 大量的脱硫灰被直接填埋或露天堆放, 造成了较为严重的环境污染^[5]。作为一个农业大国, 我国农业残余物资源蕴藏量巨大, 2021 年仅秸秆产量就高达 8.65 亿 t^[6]。在“双碳”约束背景下, 生物质的资源化利用成为当前的研究热点。作为一种再生周期极短的“零碳”资源, 通过对生物质的热化学定向催化转化, 可以获得高热值燃气和活性多孔碳材料, 最终实现生物质资源利用的“负碳循环”^[7,8]。有研究发现, 钙系催化剂能够明显提高生物质热解过程中气相产物的产率和品质^[9,10]。但是, 由于生物质热解会破坏钙系催化剂的表面结构, 因此, 催化剂难以重复利

用, 这极大提高了生物质催化转化的成本^[11]。如能将富含 $CaSO_3$ 和 CaO 的脱硫灰用于低温催化生物质热解, 不但能够以低成本制备高品质燃气, 还可以利用火电厂废热, 协同转化工业固废和农业残余物, 生产负载 $CaSO_3$ 的活性碳材料, 从而部分替代目前常用于水处理的除氯活性炭, 最终实现“以废治废, 协同增效”的目的。

本研究将脱硫灰作为催化剂, 在低温条件下进行棉杆催化热解实验, 分析脱硫灰对棉杆热解产物分布的影响。在实验结果的基础上, 结合分析表征, 利用模型化合物法, 进一步考察脱硫灰和棉杆中不同组分对热解气中可燃成分生成的不同作用, 探究可能的催化反应机理。通过该研究的开展, 可以实现低能耗条件下协同转化脱硫灰和生物质, 制备高品质燃气的目的。同时, 热解过程中得到的负载 $CaSO_3$ 的活性半焦, 可以继续用于后续的废水净化研究。

1 材料和方法

1.1 实验原料

选用鞍山钢铁集团有限公司第二发电厂的脱硫灰和在鞍山地区采集的棉杆作为实验原料。将试样预先磨至粒径小于 0.178 mm, 然后置于 105℃烘箱中干燥 24 h, 分别放入棕色具口玻璃瓶中,

收稿日期: 2023-01-10。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0208100); 辽宁省教育厅高等学校基本科研重点攻关项目(LJKZZ20220044);

辽宁科技大学研究生科技创新项目(LKDYC202228)。

通讯作者: 唐初阳(1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为碳基固体废弃物的清洁转化和资源化利用。E-mail: astcy@126.com

在恒温恒湿条件下保存。棉杆的工业及元素分析结果见表1。由表1可知,棉杆的挥发分含量较高,可达78.88%,灰分含量较低,仅为4.13%。选用分析纯微晶纤维素(CE)和碱性木质素(LG)作为棉杆的模型化合物。采用文献[12]中的方法对棉杆中成分进行测定,经测定棉杆中的纤维素和木质素含量分别为45%和21%。对脱硫灰的空气干燥试样进行含水率的测定,发现其自由水含量为1.47%。

表1 棉杆的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of cotton stalk

工业分析/%				元素分析/%					
水分 _{ad}	灰分 _d	挥发分 _{daf}	固定碳 _{daf}	C	H	N	S	O	
2.31	4.13	78.88	21.22	48.11	6.02	0.98	0.19	44.70	

注:ad指空气干燥基;d指干燥基;daf指干燥无灰基;O元素含量由差减法计算得到。

脱硫灰的X射线荧光光谱分析(XRF)结果如表2所示。由表2中的数据可折算出CaSO₃和CaO在脱硫灰中的含量分别为39.75%和39.95%。

表2 脱硫灰的XRF结果

Table 2 XRF results of desulfurization ash %

CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cl	F	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
58.54	21.24	7.77	3.80	2.66	2.16	1.65	1.20	0.36	0.31	0.18

1.2 实验装置

低温催化热解实验在自制的碳基固废热解炉(图1)上进行。

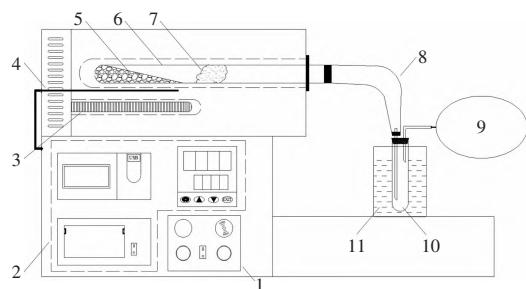


图1 碳基固废热解炉

Fig.1 Pyrolysis furnace of carbon-based solid waste

1-加热控制;2-温度显示;3-电加热管;4-热电偶;5-试样;6-石英管反应器;7-石英棉;8-接受管;9-铝箔采气袋;10-冷凝收集器;11-冰水混合物

将脱硫灰和棉杆的混合物放入石英管反应器的石英棉上,以5℃/min的升温速率从室温加热至600℃,并停留15min。热解半焦产率由热解实验前后石英管内试样的差重求得。热解液相产物包括热解水和热解油,通过冷凝收集器收集,经称重后通过甲苯夹带法测定热解水产率,由热解液

相产物产率和热解水产率差减进一步求得热解油产率。热解气体用铝箔采气袋收集,通过排水法测定其体积(V),利用GC126型气相色谱分析热解气体中各组分的相对含量(Y_n,n为热解气体中的各组分),进一步求得热解气各组分的产量(P_n)。

$$P_n = VY_n / m_{daf} \quad (1)$$

式中:m_{daf}为棉杆干燥无灰基质量,g。

1.3 分析方法

棉杆的工业分析按照GB/T 28731-2012进行;利用德国Elementar公司的Vario EL III型元素分析仪对棉杆进行元素分析;利用日本Shimadzu公司的XRF-1800型X射线荧光光谱分析仪对脱硫灰进行XRF分析;通过法国Setaram公司的TG-DTA/DSC型热重分析仪对脱硫灰和棉杆样品进行热重分析(将30mg左右试样置于热重天平,以10℃/min的升温速率从室温加热至900℃,选用纯度为99.99%的氩作为保护气,其流速为20mL/min)。

2 结果与分析

2.1 脱硫灰和棉杆的DTG分析

脱硫灰和棉杆的DTG分析如图2所示。由图2可知;当热解温度低于150℃时,随着热解温度的升高,棉杆主要进行脱水反应;棉杆的初始热解温度为195℃,主要热解温度为195~410℃,在该温度区间,棉杆释放出大量挥发分,最大热失重速率为0.89%/min,对应的最大热失重温度为324℃;当热解温度超过550℃后,棉杆的热分解反应趋于平稳,为成焦阶段。脱硫灰与棉杆的DTG曲线存在明显差异。在100~200℃,主要发生的是脱硫灰中自由水和CaSO₃-0.5H₂O晶体结晶水的脱除,失重量为2.5%;随着热解温度的升高,Ca(OH)₂水合物开始分解,释放出结晶水,这一

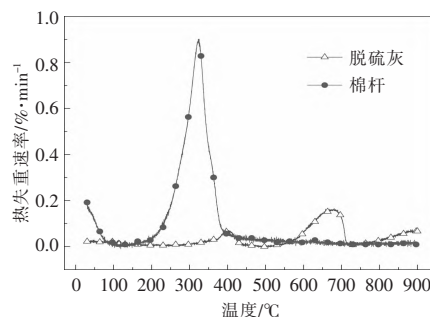


图2 脱硫灰和棉杆的DTG分析

Fig.2 DTG analyses of desulfurization ash and cotton stalk

过程一直持续到 400 ℃左右,失重量为 7.5%;在 530~720 ℃, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 发生分解反应,释放出 H_2O 和 CO_2 ,同时生成 CaO ,在该温度区间,脱硫灰的最大热失重速率为 0.16%/min,失重量为 14.59%;当热解温度超过 740 ℃后,脱硫灰中的 CaSO_3 发生分解,释放出 SO_2 。这也可以证明,当热解温度低于 600 ℃时,脱硫灰中的 CaSO_3 不会发生释放 SO_2 气体的分解反应。

2.2 脱硫灰对棉秆热解产物分布的影响

脱硫灰/棉秆混合比对催化热解产物产率(以干燥无灰基计,下同)分布的影响如图 3 所示。从图 3 可以发现:作为催化剂,脱硫灰明显降低了棉秆热解半焦的产率;当脱硫灰/棉秆混合比为 100/100 时,脱硫灰/棉秆的热解半焦产率为 12.13%,仅为棉秆单独热解时热解半焦产率的 62.33%;脱硫灰对热解水的生成有明显的促进作用,当脱硫灰/棉秆混合比大于 50/100 后,热解水产率显著增大;随着脱硫灰/棉秆混合比的增大,热解油产率总体上呈现出缓慢增大的趋势;随着脱硫灰/棉秆混合比的增大,热解气产率先升高后降低,其最大产率出现在混合比为 50/100 时,为 28.45%,比棉秆单独热解时的热解气产率(24.49%)提高了 16.17%。综上可知,在脱硫灰/棉秆热解过程中,脱硫灰明显促进了棉秆的热分解以及热解水和热解油的生成,在一定配比范围内,脱硫灰提高了热解气的产率。

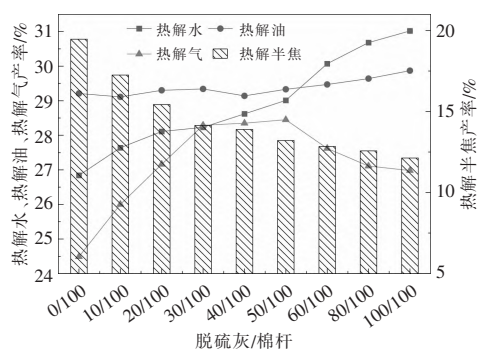
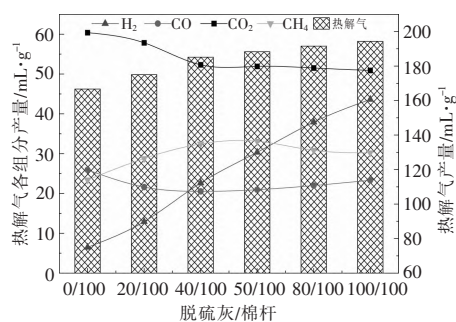


图 3 脱硫灰和棉秆催化热解产物产率

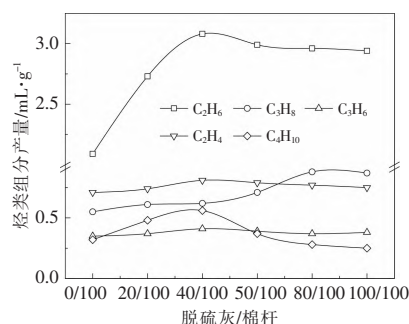
Fig.3 Product yields from catalytic pyrolysis of desulfurization ash and cotton stalk

2.3 脱硫灰对棉秆热解气组分的影响

脱硫灰/棉秆混合比对热解气各组分产量分布的影响如图 4 所示。从图 4 可以发现,随着脱硫灰/棉秆混合比的增大,脱硫灰/棉秆的热解气产



(a)热解气及其主要组分产量



(b)烃类组分产量

图 4 脱硫灰/棉秆热解气中的各组分产量

Fig.4 Each component yield of gas from pyrolysis of desulfurization ash and cotton stalk

量随之升高。热解气的主要成分为 CO_2 , CO , CH_4 , H_2 和 C_2H_6 ,气相色谱分析还在热解气中检测出少量的 C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 和 C_4H_{10} 。在脱硫灰/棉秆热解过程中,脱硫灰对热解气中主要成分的生成有明显的催化作用。从图 4 还可以看出:随着脱硫灰/棉秆混合比的增大, CO_2 和 CO 的生成受到抑制,其产量持续降低;当脱硫灰/棉秆的混合比为 100/100 时, CO_2 和 CO 的产量分别为棉秆单独热解时 CO_2 和 CO 产量的 84.29%和 89.93%;当脱硫灰/棉秆的混合比为 50/100 时, CO_2 和 CO 的产量分别为 51.92 mL/g 和 20.95 mL/g,分别比棉秆单独热解时对应产物的产量低 19.21%和 14.04%。与之相反,脱硫灰显著促进了棉秆热解过程中 H_2 的生成,当脱硫灰/棉秆的混合比分别为 50/100 和 100/100 时, H_2 的产量分别为 30.35 mL/g 和 43.62 mL/g,分别为棉秆单独热解时 H_2 产量(6.48 mL/g)的 4.68 倍和 6.73 倍。随着脱硫灰/棉秆混合比的增大, CH_4 和 C_2H_6 的产量先升高后降低,两者的最大产量均出现在脱硫灰/棉秆混合比为 50/100 时,分别为 33.11 mL/g 和 2.99 mL/g。上述实验结果说明:脱硫灰对棉秆热解有明显的催化作用,不但促进了棉秆的热化学分解,提高了热解气的

产量,还明显改变了热解气中各组分的产量,具体表现为抑制了 CO_2 和 CO 的生成,同时提高了 H_2 的产量;在一定的脱硫灰/棉杆混合比范围内,脱硫灰对 CH_4 、 C_2H_6 等烃类的生成有较为明显的定向促进作用。

脱硫灰/棉杆混合比对热解气的元素物质的量比和低位热值的影响如图 5 所示。

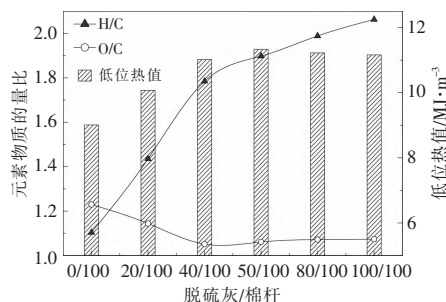


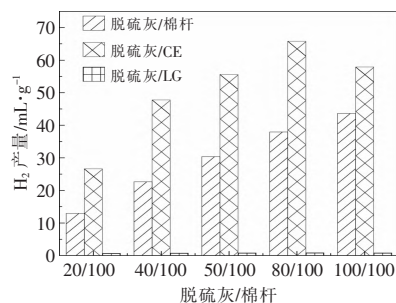
图 5 脱硫灰/棉杆热解气的元素物质的量比和低位热值
Fig.5 Element mole-ratio and low calorific values of gas from pyrolysis of desulfurization ash and cotton stalk

从图 5 可以看出,随着脱硫灰/棉杆混合比的不断增大,热解气的低位热值先升高后略有降低,其最大值出现在混合比为 50/100 时,为 $11.33 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$,比棉杆单独热解时的热解气低位热值 ($9.01 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) 提高了 25.75%。这主要是因为随着脱硫灰/棉杆混合比的增大,热解气中 CO_2 的产量降低, H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 等富氢燃气的产量提高,当脱硫灰/棉杆混合比为 80/100 和 100/100 时, CH_4 、 C_2H_6 、 C_4H_{10} 、 C_3H_6 、 C_2H_4 等烃类的产量下降。在脱硫灰/棉杆热解过程中,烃类和 H_2 、热解水的生成存在竞争关系,由于 H_2 产量的不断提高和热解水产率在混合比为 80/100 和 100/100 时的快速升高,使得烃类的产量下降。根据热解气中各组分的产量计算其 H/C 比和 O/C 比,计算结果表明:随着脱硫灰/棉杆混合比的不断增大,H/C 比持续增大;在混合比为 0/100~40/100 时,O/C 比明显降低;在混合比为 40/100~100/100 时,O/C 比基本不变。这说明在脱硫灰/棉杆热解过程中,脱硫灰不仅可以促进棉杆分解,降低热解半焦产率,还对热解产物的生成具有明显的定向催化作用,使得热解气的 H/C 比不断增大,这有力促进了燃气热值的提高。此外,在一定的脱硫灰/棉杆混合比范围内,脱硫灰对热解气还有明显的“脱氧”作用,降低了热解气的 O/C 比,从而进一步提高了热解气的品质。

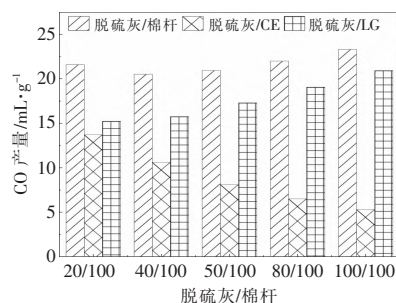
2.3 棉杆中不同成分催化热解行为分析

为进一步考察脱硫灰对棉杆热解气中不同组分生成的定向催化作用,选用 CE 和 LG 作为棉杆中纤维素和木质素成分的模型化合物。按照脱硫灰/棉杆热解实验的混合比 (20/100, 40/100, 50/100, 80/100 和 100/100), 折算脱硫灰/CE 热解实验的混合比 (9/100, 18/100, 22.5/100, 36/100 和 45/100) 和脱硫灰/LG 热解实验的混合比 (4.2/100, 8.4/100, 10.5/100, 16.8/100 和 21/100)。脱硫灰/棉杆、脱硫灰/CE 及脱硫灰/LG 的混合比对热解气中各组分产量的影响如图 6 所示。

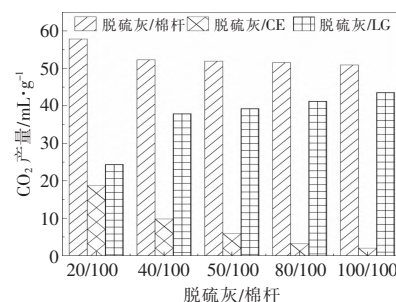
由图 6 可以发现,在脱硫灰的催化作用下,CE 和 LG 热解生成的热解气的各组分产量差异很大。从图 6(a) 可以看出, H_2 产量的排序为脱硫灰/CE>脱硫灰/棉杆>脱硫灰/LG, 在不同脱硫灰/LG 混合比条件下,热解气中的 H_2 产量均小于 0.8 mL/g 。这说明棉杆热解过程中产生的 H_2 主要来自



(a) H_2 产量



(b) CO 产量



(c) CO_2 产量

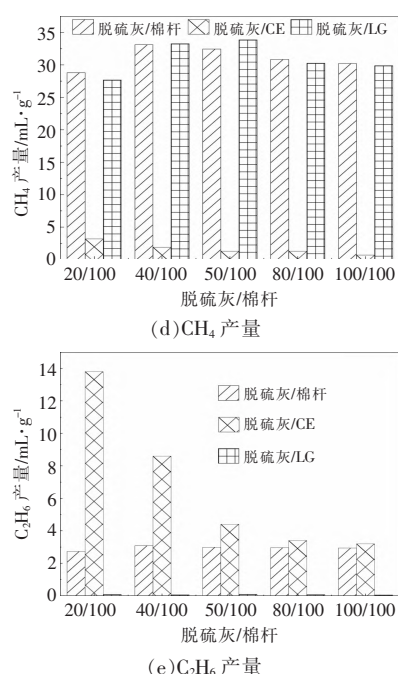


图 6 不同热解气中各组分产量

Fig.6 Yields of varied components in different pyrolysis gases

棉杆中的 CE 的分解,脱硫灰明显促进了 CE 热解产生的氢自由基生成 H₂ 的化学反应。一般而言,在木质纤维素生物质热解过程中,醚键和羧基官能团的断裂是热解气中 CO 和 CO₂ 的主要来源^[14]。

从图 6(b), (c) 可以看出:在棉杆热解过程中,其成分 CE 和 LG 都是热解气中 CO 和 CO₂ 的重要来源;随着脱硫灰在热解混合试样中含量的不断提高,其催化作用抑制了 CE 分解生成 CO 和 CO₂ 的反应,使脱硫灰/CE 热解气中 CO 和 CO₂ 的产量不断降低;与之相反,脱硫灰促进了 LG 热解生成 CO 和 CO₂ 的化学反应,使脱硫灰/LG 热解气中 CO 和 CO₂ 的产量不断提高。

由图 6(d) 可知,脱硫灰/棉杆热解气中的 CH₄ 组分主要来自棉杆中 LG 富含的甲氧基侧链的断裂,CE 的热分解仅能产生极少量的 CH₄,且脱硫灰对该过程有明显的抑制作用。从图 6(e) 可以看出,LG 的热分解很难生成 C₂H₆。这是因为,在低温(<600 ℃)热解条件下,LG 中的芳环结构难以被破坏,由 LG 生成的 C₂H₆ 主要来自于其断裂的 -C-C- 桥键。棉杆热解气中的 C₂H₆ 组分大部分来自于 CE 的分解,C₂H₆ 主要是纤维素的单元结构开环后进一步裂解的产物^[15]。进一步分析发现,随着脱硫灰在脱硫灰/CE 混合物中含量的提高,CE 热解生成的 C₂H₆ 的产量明显降低,其产量最

大值出现在混合比为 20/100 时。这说明脱硫灰对 CE 热解的促进作用使 CE 产生了更多分子量更小的自由基,如羟基,羰基等,从而抑制了 CE 结构单元开环、异裂产生 C₂H₆ 自由基的过程。脱硫灰对棉杆热解生成 C₂H₆ 几乎没有影响,这说明在棉杆热解过程中,CE 和 LG 成分存在交互作用,抑制了异裂生成 C₂H₆ 的自由基反应。因此,在脱硫灰对 CE 的催化作用以及 CE 和 LG 间的交互作用共同影响下,脱硫灰/棉杆热解气中的 C₂H₆ 产量低于脱硫灰/CE 热解气中的 C₂H₆ 产量。

3 结论

本文利用脱硫灰作为催化剂,在碳基固废热解炉上进行不同混合比条件下的脱硫灰和棉杆的低温热解实验。实验结果表明:脱硫灰能够促进棉杆的热分解,降低其热解半焦的产率,当脱硫灰/棉杆混合比为 0/100~50/100 时,脱硫灰能够提高脱硫灰/棉杆热解气的产率;相比棉杆热解气,脱硫灰/棉杆热解气中的 H₂, CH₄, C₂H₆ 的产量明显增加,同时 CO 和 CO₂ 的产量降低;当脱硫灰/棉杆混合比为 50/100 时,脱硫灰/棉杆热解气中的 H₂ 产量是棉杆单独热解时 H₂ 产量的 4.68 倍;在脱硫灰的催化作用下,热解气的最大低位热值为 11.33 MJ/m³,比棉杆单独热解时的热解气低位热值提高了 20.48%。通过模型化合物法研究发现:脱硫灰对棉杆热解气中各组分的生成有明显的定向催化效果;脱硫灰明显促进了棉杆中纤维素热解生成 H₂ 和 C₂H₆,木质素的甲氧基侧链断裂生成 CH₄ 的反应;脱硫灰在促进 LG 热裂解生成 CO 和 CO₂ 的同时,抑制了 CE 生成 CO 和 CO₂ 的反应。脱硫灰对棉杆的催化作用最终导致脱硫灰/棉杆热解气的 H/C 比大幅提升,同时降低了其 O/C 比,使得热解气的产率和品质都有明显的提升。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局.中国统计年鉴-2021[M].北京:中国统计出版社,2021.
- [2] Kma B, Jd A, Pm A, et al. A novel plant-internal route of recycling sulfur from the flue gas desulfurization (FGD) ash through sintering process: From lab-scale principles to industrial practices [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 10 (1): 106957.
- [3] Yang Y, Fan Y, Li H, et al. Study on thermal decomposition

- process of semidry flue gas desulfurization ash[J].Energy & Fuels, 2019, 33(9):9023–9031.
- [4] Tian W B, Kai W C, Min W A. Development of green binder systems based on flue gas desulfurization gypsum and fly ash incorporating slag or steel slag powders [J].Construction and Building Materials, 2020, 265(30):120275.
- [5] 中华人民共和国生态环境部.2021 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[R].北京:中国环境出版社, 2022.
- [6] 中华人民共和国农业农村部.全国农作物秸秆综合利用情况报告[R].北京:中国环境出版社, 2022.
- [7] Yogalakshmi K N, Poornima D T, Sivashanmugam P, et al. Lignocellulosic biomass –based pyrolysis: A comprehensive review [J].Chemosphere, 2022, 286 (Pt 2):131824.
- [8] 谢思凡, 胡建军, 张全国, 等. 秸秆热解催化重整制备合成气实验研究及模型预测[J].可再生资源, 2020, 38(9):1149–1156.
- [9] Gao N, Liz M, Quan C, et al. Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor[J].Renewable Energy, 2021, 167:652–661.
- [10] 张东红, 林晓娜, 任夏瑾, 等. 钙对生物质/塑料混合物共热解特性及动力学的影响[J].可再生资源, 2021, 39(4):442–448.
- [11] Deng L, Huang X, Yuan T. Experimental study on transformation of alkali and alkaline earth metals during biomass gasification [J].Journal of the Energy Institute, 2022, 103:117–127.
- [12] 李华, 孔新刚, 王俊. 秸秆饲料中纤维素, 半纤维素和木质素的定量分析研究 [J]. 新疆农业大学学报, 2007, 30(3):65–68.
- [13] Wu Y, Wang H, Li H, et al. Applications of catalysts in thermochemical conversion of biomass (pyrolysis, hydrothermal liquefaction and gasification): A critical review[J].Renewable Energy, 2022, 196:482–481.
- [14] Dong C Q, Zhang Z F, Lu Q, et al. Characteristic and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood [J].Energy Conversion & Management, 2012, 57:49–59.

Study on catalytic upgrading of biomass pyrolysis gas with desulfurization ash based on model compound method

Du Qi, Tang Chuyang, An Xinyuan, Wang Yi, Zhou Shankun, Huang Chunhong, Wang Ziqi
(School of Civil Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: This study focused on the clean conversion of desulfurization ash and biomass resources. The catalytic effects of desulfurization ash on the gaseous products of cotton stalk pyrolysis (<600 °C) were investigated in a furnace of carbon-based solid waste. The research results indicated that desulfurization ash catalyzed the process of cotton stalk decomposition to improve gas yield and the calorific value of pyrolysis gas significantly. As to the effect on pyrolysis products, desulfurization ash increased the hydrogen-rich content of H₂, CH₄ and C₂H₆ in pyrolysis gas. Meanwhile, the catalytic effect of desulfurization ash reduced the CO and CO₂ yields during pyrolysis of cotton stalk. Based on the model compound method, cellulose and lignin in cotton stalk was proved to have quite different pyrolysis behavior by desulfurization ash catalyst. Desulfurization ash favored the formation of H₂ derived from cellulose and CH₄ generated from lignin. While, desulfurization ash restrained the formation of CO and CO₂ through cellulose pyrolysis.

Key words: catalytic pyrolysis; cotton stalk; desulfurization ash; pyrolysis gas; model compound