

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划

项目结题报告

项目名称： 农林生物质废弃物热解制取高品质

焦炭的试验研究

项目编号： 201410536010

学生姓名： 宋子尤

所在学校和院系： 长沙理工大学能动学院

项目实施时间： 2014.3~2014.12

指导教师： 尹艳山、鄢晓忠

联系电话： 15974216396

填表日期： 2016.3.18

湖南省教育厅

2011年制

湖南省大学生研究性学习与创新性实验项目计划

结题须知

一、凡经立项的项目都必须结题。项目研究工作完成后，项目负责人须从网上下载并填写《湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目结题报告》，经所在单位签署意见后，报教务处实验室建设与管理科。

二、申请结题时，项目负责人须提供以下材料：

1、《湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目结题报告》一式三份及电子文档；

2、项目研究成果主件（含项目研究报告、论文、专著、软件、其他等）；

3、必要的附件（验证项目成果及成果推广效果、效益的资料）；

4、项目申请书、开题报告、中期报告复印件；

5、以上2~4项以支撑材料的形式装订成册，一式三份；

6、本结题报告书适用于湖南省立项项目。

一、基本情况

项目名称	农林生物质废弃物热解制取高品质焦炭的试验研究					
立项时间	2014.5			完成时间	2015.3	
项目主要研究人员	序号	姓名	学号	专业班级	所在院(系)	项目中的分工
	1	宋子尤	201123060126	2011级热动	能动学院	负责人
	2	马雨溪	201123060102	2011级热动	能动学院	生物质样品收集
	3	马文韬	201123060106	2011级热动	能动学院	原样特性分析
	4	刘鹤华	201123060111	2011级核电	能动学院	焦炭的表征
5	周家旭	201151050213	2011级自动化	电气学院	生物质的热解	

二、研究成果简介

项目研究的目的、意义；研究成果的主要内容、重要观点或对策建议；成果的创新特色、实践意义和社会影响；研究成果和研究方法的特色。限定在2000字以内。

1. 项目研究的目的、意义

本项目主要研究废弃农林生物质在不同热解条件下（温度、原料）得到焦炭，并对焦炭的结构特性进行表征。准备在管式炉中进行两种生物质废弃物在N₂气氛下的热解实验，获得固体产物生物质半焦。获得的生物质半焦进行工业分析、元素分析和拉曼光谱分析，了解其基本组成和微观碳结构特性。技术关键就是对热解过程的温度控制、不同生物质的主要组分的测定、以及不同半焦产物的特性测定。

将低品位废弃农林生物质进行热解处理，获得高品质的生物质焦炭，可作为燃烧和气化利用的重要原料，既充分利用了资源，又避免了直接焚烧造成的环境污染，研究成果为生物质资源化利用提供了数据参考。

2. 研究成果的主要内容、重要观点或对策建议

研究成果的主要内容和重要观点包括：

(1) 玉米秆和松针具有较高的挥发分和较低的灰分含量，并且它们的灰分中 Si、Ca 和 K 元素含量较高。

(2) 在热解温度 200~900°C 范围内，焦收率在 600°C 之前急剧下降，在 600°C 之后缓慢降低。

(3) FTIR 分析结果表明，玉米秆和松针原样存在丰富的含 C、H、O 官能团，随着热解温度升高，官能团含量明显降低，在热解温度 600°C 以后几乎没有明显的官能团特征峰。

(4) 拉曼光谱结果表明，由于热解过程中有机官能团含量较低，导致生物质焦炭的拉曼光谱信号减弱，峰面积之和不断缩小。在热解温度较低时，大分子结构发生缩合和解聚，析出挥发分气体，解聚产生了较多的孤立 sp^2 碳原子，导致峰面积比 D1/G 逐渐增大；在热解温度较高时，无序 sp^2 碳原子向有序的晶体 sp^2 碳原子转变，因此峰面积比 D1/G 逐渐减小。总体上，焦结构有序度先降低后升高。

对后来研究的对策建议：

建议在更深入的研究中将实验温度扩展到 1200°C，将能观察到生物质焦炭随热解温度的更全面变化。

3. 成果的创新特色、实践意义和社会影响

本项目研究成果的创新性包括如下：

(1) 本项目的研究发现，生物质热解过程中，由于挥发分释放导致有机官能团含量较低，相应导致焦炭的拉曼光谱信号减弱，各子峰面积之和减小。这在公开文献中未见报道，属于创新性的研究成果。

(2) 本项目的研究发现，生物质热解过程中，焦结构有序度经历了先降低后升高的过程。这在公开文献中未见报道，属于创新性的研究成果。

本项目的研究成果为生物质热解过程中焦结构的定量描述提供了理论依据，也为生物质燃烧气化的资源化利用提供了数据参考，具有显著的社会意义。

4. 研究成果和研究方法的特色

本项目在生物质的热解实验中采用水平管式炉，管式炉气氛容易控制，易于实现惰性气氛下生物质的热解制焦实验，这具有一定的特色。

对生物质焦炭的结构表征采用傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱相结合的方法，这两种技术互为补充，分别在表征极性基团和非极性基团方面具有优势，获得了生物质焦炭较全面的结构特征，这样的研究方法具有一定的特色。

三、项目研究总结报告

1. 预定计划执行情况，项目研究和实践情况

本项目自立项以来，项目组成员在指导老师的指导下，按照预定计划开展了实验研究工作，项目执行情况良好。

2. 研究工作中取得的主要成绩和收获

本项目按照申请书中制定的研究方案和计划书中制定的研究计划，开展了相关研究工作，取得的主要成绩和收获主要包括以下几个方面。

2.1 生物质样的选取与基本特性分析

本项目以玉米秆和松针作为研究对象，它们分别代表农林生物质废弃物，两者都有产量丰富、易于获取、成本低廉的特点。用密封式制样粉碎机将生物质原料粉碎，经筛分后选取 180~250 目内的样品作为热解制焦的实验原料，如图 1 所示。

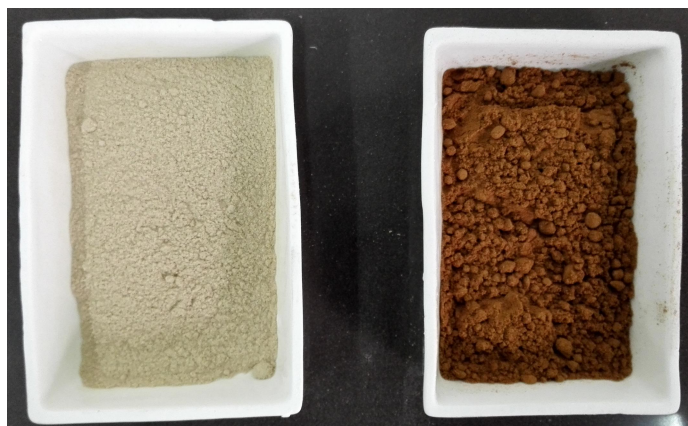


图 1 破碎筛分后的玉米秆（左）和松针（右）样品实物图

根据固体生物质燃料工业分析方法（GBT/28731-2012），对生物质样品的水分（M）、挥发分（V）、灰分（A）和固定碳（FC）四项指标进行了分析。获得的结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，两种生物质样品挥发分含量很高，水分和灰分含量较低。

表 1 生物质的工业分析（空气干燥基，ad）

样品名称	M _{ad} (%)	A _{ad} (%)	V _{ad} (%)	FC _{ad} (%)
玉米秆	6.07	6.02	72.86	15.05
松针	5.88	3.10	68.88	22.14

对两种生物质样品还进行了元素分析、发热量分析和灰成分分析，结果分

别如表 2 和表 3 所示。在氧化性和还原性气氛下研究生物质灰的熔融特性，结果如表 4 所示。从表 3 看出，两种生物质灰中 Si、Ca 和 K 元素含量较高。

表 2 生物质的元素分析和发热量结果（空气干燥基，ad）

样品名称	C _{ad} (%)	H _{ad} (%)	N _{ad} (%)	O _{ad} [*] (%)	S _{ad} (%)	Q _{ad,gr} (MJ/kg)
玉米秆	43.95	6.02	0.53	36.58	0.83	17.92
松针	52.86	6.46	0.56	30.62	0.52	21.29

*差减法

表 3 生物质的灰成分分析（wt%）

样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
玉米秆	28.02	3.02	27.53	5.79	10.38	3.75	7.91	0.25	4.96	5.04
松针	12.84	7.06	29.39	7.96	21.57	1.15	4.68	0.53	6.06	3.46

表 4 生物质灰的熔融特性

氧化性气氛				
样品名称	变形温度（℃）	软化温度（℃）	半球温度（℃）	流动温度（℃）
玉米秆	1144	1179	1180	1182
松针	1228	1307	1309	1313
还原性气氛				
样品名称	变形温度（℃）	软化温度（℃）	半球温度（℃）	流动温度（℃）
玉米秆	1138	1180	1182	1182
松针	1250	1333	1344	1345

2.2 生物质样的热解实验

本项目中生物质的热解采用慢速制焦法，热解制焦实验在天津中环实验电炉厂生产的 SK-1600 型水平管式炉中进行，实验系统如图 2 所示。管式炉中间为一根内径 70 mm，外径 80 mm，长度 1000 mm 的刚玉管，通过硅碳棒加热并配备温控装置，管子两端以不锈钢法兰密封连接，实验通入高纯氮气以保证惰性气氛。

具体步骤如下：

- （1）称取 2g 生物质样均匀平铺在瓷舟中，将瓷舟放在管式炉中央。
- （2）通入高纯氮气吹扫炉内的空气，并保持 30min。
- （3）吹扫空气后设定仪器升温程序，以 10℃/min 的升温速率开始升温，

达到预置温度后保持恒温状态 1h。热解温度从 200℃到 900℃，间隔 100℃，共 8 个温度点。

- (4) 之后停止加热，在氮气气氛下按仪器规定的降温速率冷却至室温。
- (5) 将冷却的焦样封装并存放于干燥皿中。
- (6) 待样品冷却后进行称重。
- (7) 计算生物质的焦收率，所得的焦样用于红外光谱和拉曼光谱实验。

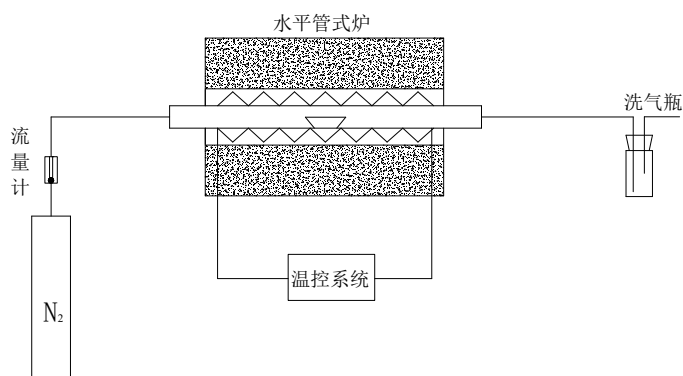


图 2 水平管式炉制焦系统示意图

通过比较热解前后样品质量的变化可以计算出焦收率。生物质焦的收率按式 (1) 求得，图 3 为各焦样的焦炭收率。

$$a = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： a 为焦收率； m_0 为热解前原样的质量； m_1 为热解后焦的质量。

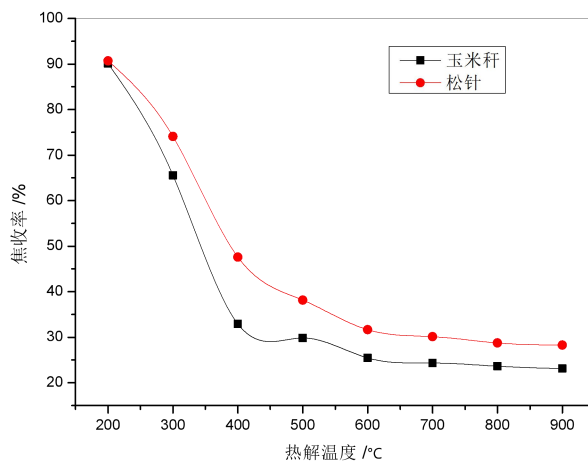


图 3 不同热解温度下生物质样品的焦收率

从图 3 可以看出，低温时生物质样品几乎没有热解，焦收率高达 90%，200~600℃时焦收率急剧下降，说明在该温度范围内生物质样品裂解迅速，而

当热解温度超过 600℃时，样品的焦收率趋于平稳，说明裂解进行缓慢。从图中还可看出，松针的焦收率明显高于玉米秆，表明在制焦方面松针比玉米秆更有优势。

2.3 生物质焦的 FTIR 分析

采用傅里叶变换红外光谱（FTIR）对生物质原样和焦样进行了结构表征，实验在美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet iS10 型傅立叶变换红外光谱仪上进行。测试的光谱范围为 4000~400 cm^{-1} ，仪器分辨率为 4 cm^{-1} ，样品扫描次数为 32 次，同时对比空白背景扫描，以获得扣除背景影响的高质量光谱。采用 KBr 压片法制样，焦样与 KBr 的质量比为 1:150。

红外光谱具有灵敏度高、重复性好、波数准确和扫描快速等优点，广泛应用于有机物、无机物、聚合物、配位化合物的定性和定量分析。红外光谱是一种鉴定物质组成的有效手段，能提供大量分子结构方面的信息。红外光谱属于吸收光谱，当红外光照射到样品表面时，引起化合物分子振动，使偶极距发生变化，化合物分子振动时能吸收特定波长的红外光，从而形成红外光谱，吸收的红外光波长与其他因素无关，仅取决于分子的结构，与化学键动力常数和化学键两端链接原子的折合质量相关。

生物质原样及焦样的 FTIR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知，玉米秆和松针原样中含有大量的有机官能团，其中包括反对称的 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动(2921 和 2851 cm^{-1})、酮、醛和羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动 (1729 cm^{-1})，芳香环骨架振动与 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动 (1605 cm^{-1})、芳香族骨架振动 (1514 cm^{-1})、芳香族骨架振动与 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动 (1425 cm^{-1})、苯酚 O-H 面内变形振动 (1320 cm^{-1})、苯酚 C-O 面内变形振动 (1251 cm^{-1})、纤维素和半纤维素的 O-H 面内弯曲振动 (1204 cm^{-1})、芳香 CH 面内变形振动 (1108 cm^{-1})、葡萄糖环伸缩振动和 C-H 变形振动 (898 cm^{-1})。

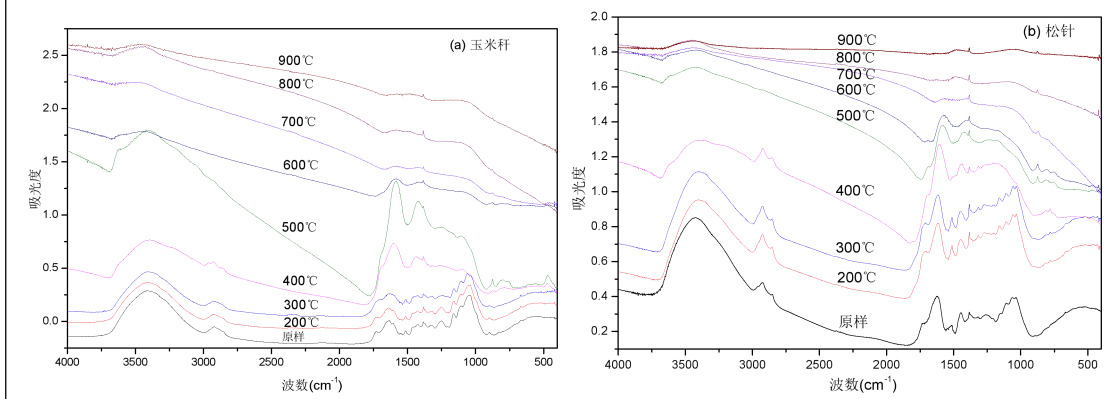


图 4 玉米秆 (a) 和松针 (b) 焦炭的 FTIR 谱图

生物质原样中还存在无机矿物,如硬石膏 (1162 cm^{-1})、高岭石 (1039 cm^{-1})和硅酸盐 (560 cm^{-1})。谱图在 3400 和 1640 cm^{-1} 的强吸收峰是样品稀释剂 KBr 表面的吸附水,在 1384 cm^{-1} 出现的吸收峰来自于硝酸盐,是 KBr 中的杂质。

从图 4 可以看出,随着热解温度升高,生物质样品中的含 C、H、O 官能团逐渐减少,在热解温度 600°C 以后几乎没有明显的特征峰(除了吸附水和杂质硝酸盐的特征峰以外),这与图 3 的生物质焦收率变化相一致。生物质热解时连接芳香族的脂肪桥键相对较弱,首先发生断裂产生分子碎片,较小的分子碎片以焦油形式析出,较大的分子碎片进一步发生脱水和脱水交联缩合反应形成缩聚芳香环结构,导致 H_2O 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的产生。生物质热解时的释放产物与官能团的裂解有关,释放的 H_2O 与 $-\text{OH}$ 、 CO_2 与 $-\text{COOH}$ 、焦油与脂肪 C-H、 H_2 与芳香 C-H、 CH_4 与 $-\text{CH}_3$ 以及 CO 与 C-O 都存在一一对应关系。生物质热解时大量的氢和氧以挥发分的形式释放,由此导致脂肪基团和含氧官能团的红外吸收峰强度随着热解温度升高而降低。

2.4 生物质焦的拉曼光谱分析

本项目采用拉曼光谱对生物质原样及焦样进行了测试,实验在中南大学粉末冶金国家重点实验室的 Labram ARAMIS 型高性能全自动拉曼光谱仪中进行,测试的波数范围为 $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$,采用氩离子激光,激光波长为 532 nm ,到达试样表面的激光功率约为 2 mW ,显微区的分析范围为 $1\mu\text{m}$,分辨率为 1 cm^{-1} 。

生物质焦炭的典型拉曼光谱谱图如图 5 所示。由于原样和低温焦 (200 和 300°C 热解) 的挥发分含量很高,产生了较强的荧光干扰,这些样品的拉曼光谱被荧光掩盖,未能获得有效的图谱。无序碳材料的拉曼光谱特征峰往往出现重叠的现象,导致部分特征峰隐藏在谱图中,因此须对原始谱图进行分峰拟合处理,以获得谱峰的定量参数。

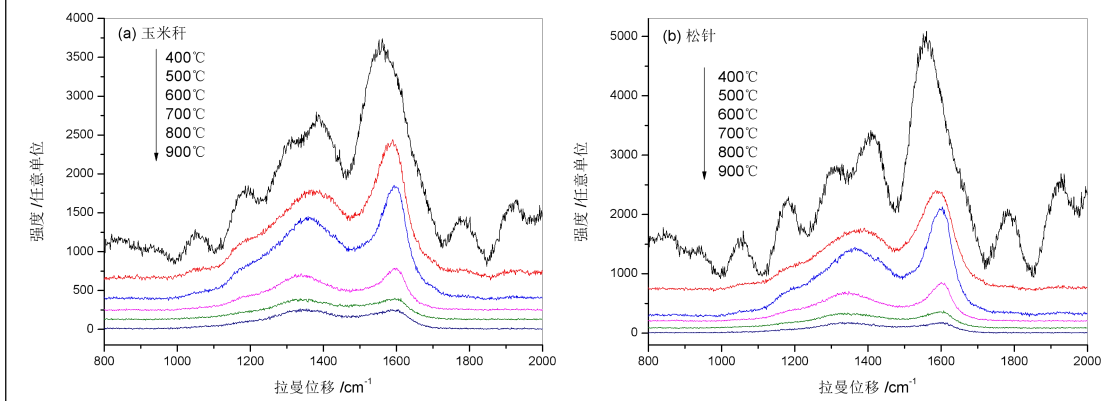


图 5 玉米秆 (a) 和松针 (b) 焦炭的拉曼光谱谱图

本项目用 4 个峰拟合垃圾焦样的拉曼谱图, 即 D1、D3、D4 和 G 峰, 它们的初始拟合峰位分别为 1350、1500、1200 和 1590 cm^{-1} , 其中 D4、D1 和 G 峰用洛伦兹函数拟合, D3 峰用高斯函数拟合。通过拟合获得了峰位 (Position)、半高宽 (FWHM) 和峰面积 (Integrated area, I) 等, 并根据峰面积计算得到了峰面积比值。800 $^{\circ}\text{C}$ 热解焦样的分峰拟合拉曼谱图如图 6 所示, 从图 6 可以看出拟合谱与原始谱重合程度良好, 这表明拟合结果较好。

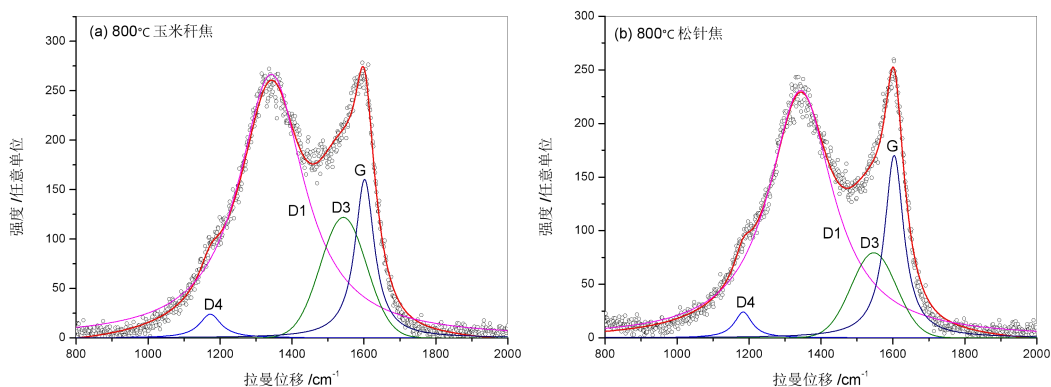


图 6 玉米秆 (a) 和松针 (b) 焦炭的拉曼光谱分峰拟合谱图

拉曼光谱是一种散射光谱, 不同的物质对应着不同的能级结构, 当入射光照射到试样表面时, 引起分子的极化率发生变化, 由于分子的能级结构不同, 将会导致形成的拉曼图谱不同, 不同的物质有着不同的拉曼谱线, 拉曼谱线仅取决于分子本身的结构信息, 而与入射光的频率无关。拉曼谱线的数目、谱线位移的大小以及谱带的强度则由试样分子的能振动能级和转动能级共同决定。拉曼光谱是一种快速无损的表征材料晶体结构和晶体有序度的重要手段, 具有样品用量少、无需制样、不受表面水干扰、样品无损等特点, 对碳结构特别敏感, 是表征碳材料内部无定形碳和微晶碳结构的理想手段。

红外光谱和拉曼光谱都是分子振动光谱, 但是它们产生的原理不一样, 前者是吸收光谱, 引起分子偶极矩变化, 后者是散射光谱, 引起分子的极化率发生变化。当一个基团存在几种振动模式时, 偶极矩变化大的振动, 红外吸收峰强; 偶极矩变化小的振动, 红外吸收峰弱。拉曼光谱与之相反, 偶极矩变化大的振动, 拉曼峰弱; 偶极矩变化小的振动, 拉曼峰强; 偶极矩没有变化的振动, 拉曼峰最强。因此这两种技术是互补的。

结构有序度较低的碳材料主要由晶体 sp^2 碳、无定形的 sp^3 碳和 sp^2 碳所组成, 碳材料的拉曼谱峰与这些结构密切相关。D1 峰通常与边缘碳原子、杂原子

和有结构缺陷的 sp^2 碳原子面内振动有关；G 峰代表理想石墨晶体层片碳原子的伸缩振动，与芳香环和链结构中所有成对 sp^2 晶体碳原子有关；D3 峰与无定形的 sp^2 碳原子有关；D4 峰与 sp^3 或 sp^2 - sp^3 杂化轨道碳原子的振动有关。

通过分峰拟合，获得生物质焦炭的结构参数随热解温度的变化如图 7 所示。由图 7 可知，生物质焦的 D1 峰位经历了先升高后降低再升高的过程，D1 峰与 G 峰的高度比先增大后减小，D1 峰与 G 峰的面积比也呈现先增大后减小的趋势，在 900℃ 时略有增大，峰面积之和则持续减小。由于热解过程中含氧、含氮和含硫官能团含量降低，造成高温热解制备的焦炭拉曼光谱信号减弱，其峰面积之和缩小。峰面积比 D1/G 的变化表明，随着热解温度升高，焦结构经历了更加无序和逐渐有序的变化。在热解温度较低时，大分子结构发生缩合和解聚，析出挥发分气体，解聚产生了较多的孤立 sp^2 碳原子，而孤立 sp^2 碳原子与 D1 峰有关，由此导致峰面积比 D1/G 逐渐增大；在热解温度较高时，无序 sp^2 碳原子向有序的晶体 sp^2 碳原子转变，而晶体 sp^2 碳原子与 G 峰有关，因此峰面积比 D1/G 逐渐减小。

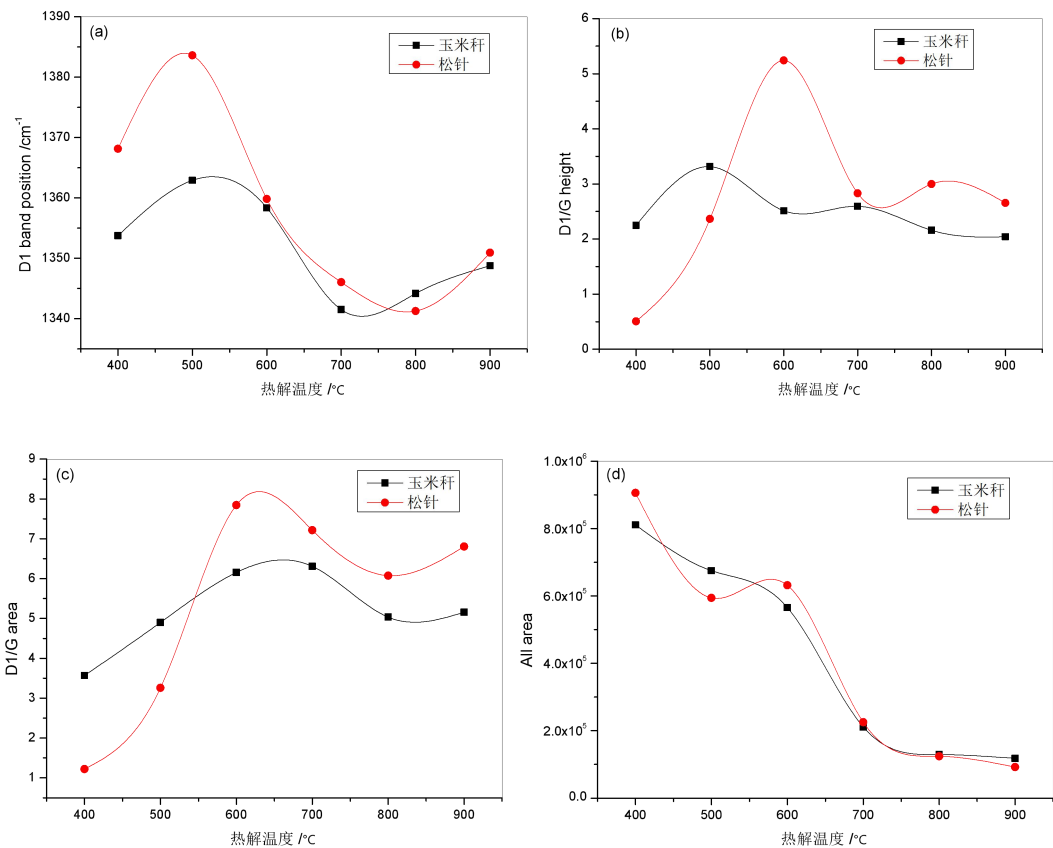


图 7 生物质焦的拉曼光谱参数随热解温度的变化：(a) D1 峰位；(b) 峰高比 D1/G；(c) 峰面积比 D1/G；(d) 所有峰面积之和

根据上述研究结果，获得并比较了生物质低温焦和高温焦的特性，如表 5 所示。

表 5 低温和高温热解生物质焦炭的特性比较

特性	低温焦	高温焦
焦收率	高	低
有机官能团含量	高	低
碳结构有序度	低	高

根据本项目获得的研究成果，已经整理撰写了 1 篇学术论文，目前正处于投稿审稿中，其它研究成果正在陆续整理。

3. 需要深入研究的问题，研究工作中的困难、问题和建议

基于本项目的研究发现，焦结构在热解温度 900℃ 之后可能还存在一些变化特征，由于本项目的实验温度范围选定在 200~900℃，因此建议在更深入的研究中将实验温度扩展到 1200℃。另外，焦结构变化对焦样燃烧和气化特性的影响值得开展进一步的研究。

在本项目的研究中，生物质原样和低温（200 和 300℃ 热解）焦炭的拉曼光谱遇到强荧光干扰，未能获得有效谱图。荧光干扰也是可见激光拉曼光谱测试时遇到的难题之一。建议后来的研究者改用近红外激光源的拉曼光谱进行测试，可避免荧光干扰。

本项目以玉米秆和松针为研究对象，建议后来的研究者采用更多种类的生物质，在更宽的热解条件（改变热解速率、停留时间）开展研究。

四、经费使用情况

经费合计 20000.0 元，其中，学校配套资助 10000.0 元，学院（所）配套资助 0 元，其他经费 10000.0 元。

经费报销严格按照经费预算执行，已使用经费 13417.6 元，包括：科研业务费（5600.0 元）、实验材料费（6004.6 元）、交通费（1813.0 元）。经费结余 6582.4 元，结余经费将用于项目的进一步研究。



五、指导教师及学院（系）审核意见

项目指导教师对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等。

本项目按照计划开展了研究工作，采用先进的表征方法结合实验，研究废弃生物质在不同热解温度条件下结构的演变，获得了预期的研究成果，并且研究成果具有一定的创新性，同意结题。

负责人签章：

年 月 日

项目主持人所在学院（系）对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等

负责人签章：

年 月 日

六、学校结题审核意见

学校对项目研究的任务、目标、方法和研究成果水平等进行评价，是否结题。

年 月 日