

# 黄姜皂素纤维渣的氯化锌热解特性

张彩香, 王焰新, 甘义群

中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 探讨氯化锌活化黄姜皂素纤维渣的机理, 应用 TG-FTIR 联用技术考察了黄姜皂素纤维渣的氯化锌热解特性。不同的配比、氛围及升温速率对热解均有影响。低温氧化有利于活性炭的形成, 但高温氧气的存在对炭体烧失较大; 氯化锌与原料的配比越高, 对原料的侵蚀性越强, 采取相应的活化温度较低; 升温速率越低越有利于原料中有机质蓄积热量热解, 相应的活化温度也越低; 红外光谱图也表示挥发分产物的出现与热重分析相符, 没有时间滞后现象。因此, 确定制备活性炭的初步工艺为: 先在 300 °C 左右低温炭化, 再在保护气氛中(如 N<sub>2</sub>) 500 °C 左右活化, 升温速率 10 K/min 左右。工业生产条件下, 活化温度最高不宜超过 650 °C。

**关键词:** 纤维渣; 活性炭; 氯化锌; TG-FTIR.

中图分类号: TQ424.1

文章编号: 1000-2383(2005)05-0635-04

收稿日期: 2005-07-18

## Pyrolysis of Cellulose Residue from Disogenin with Zinc Chloride

ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, GAN Yi-qun

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The understanding of the mechanism of activated carbon prepared from cellulose residues from the acid hydrolysis of *Discorea zingiberensis* C. H. Wright may help us to investigate systematically, with the help of TG-FTIR, the pyrolysis of the carbonization with ZnCl<sub>2</sub> on different conditions. The pyrolysis was related to such different conditions as impregnation ratio, atmosphere, and heating rate. At a low temperature, oxygen prompts the formation of activated carbon, but results in the loss of carbon at a high temperature. The lower activated temperature could be adopted on the condition that the higher impregnation ratio is employed since more ZnCl<sub>2</sub> may erode raw material into a harder one. The organic matters of raw material can store more heat for the decomposition at a lower heating rate corresponding to a lower activated temperature. The trends for gas emission analyzed by FTIR were similar to that by TG, which proved that there was no time delay between them. Accordingly, the primary process for the preparation of activated carbon is determined as follows: the raw material was carbonized at about 300 °C, then was activated at about 500 °C with deoxidizing atmosphere (eg. N<sub>2</sub>) at the heating rate of 10 k/min. It is recommended that the highest temperature for activation should not go beyond 650 °C even on the condition of the industrial production.

**Key words:** cellulose residue; activated carbon; ZnCl<sub>2</sub>; TG-FTIR.

黄姜皂素纤维渣是黄姜通过酸解工艺, 提取得到黄姜中的部分皂素后不溶于水、酸和部分有机溶剂的废渣, 1 t 皂素约产生 7~8 t 纤维渣。纤维渣是一种制备活性炭的廉价原料, 为了解决其带来的严重固体废物污染, 可利用黄姜皂素纤维渣制备具有高附加值的活性炭。

制备活性炭的方式有化学活化、物理活化和物理化学活化法。化学活化法由于具有产品收率高、活化温度低、能制得具有独特性能(过渡孔发达)活性炭的特点而被广泛使用。本文主要研究纤维渣添加化学活化剂(ZnCl<sub>2</sub>)后的热解特性, 揭示其生产活性炭的活化机理。

表 1 黄姜皂素生产纤维渣的基本特性

Table 1 Fundamental properties of raw material

样品	主要成分/%		元素分析/%					工业分析/%			热值/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	
	粗纤维	木质素	C	H	O <sub>diff</sub>	N	S	W	V <sub>daf</sub>	A <sub>d</sub>		固定炭
渣	40.22	45.08	57.0	2.834	40.909	1.152	0.105	1.68	61.12	14.18	23.02	15.326

## 1 实验方法

实验采用 2 段活化法。黄姜皂素纤维渣来源于湖北某黄姜皂素生产厂,原材料经 20 目过筛,在 300 ℃ 左右低温炭化成炭化料,炭化料先用一定比例和浓度的 ZnCl<sub>2</sub> 溶液浸泡 12~24 h,经 105 ℃ 干燥后进入热重与红外联用设备。

实验仪器采用德国 NETZS SCHEME STA 409C 型热天平与 Nicolet 型红外光谱仪。试验样品约为 5 mg,以 N<sub>2</sub> 或联用 O<sub>2</sub> 为载气,流量为 100 mL/min,升温速率采用 10 K/min,20 K/min 和 50 K/min,热解终温为 800 ℃。实验条件分别为 T3(药液与原料的浸渍比为 3,N<sub>2</sub>,升温速率 10 K/min),T6(浸渍比为 3,Air,升温速率 10 K/min),T7(浸渍比为 4,N<sub>2</sub>,升温速率 10 K/min),T8(浸渍比为 4,N<sub>2</sub>,升温速率 50 K/min),T9(浸渍比为 4,N<sub>2</sub>,升温速率 20 K/min)。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 基本特性分析

黄姜皂素纤维渣的基本特性见表 1。由表 1 可知,纤维渣的主要成分为难降解的粗纤维素和木质素,根据元素分析也可判断纤维渣主要成分为有机物(较高的 C、H、O 含量),挥发分所占百分含量较大,在加热过程中会发生热解,生成可燃气体(主要成分为 CO、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> 等)、焦油和多孔固体炭。利用热分析可以探索原料的热解特性,确定制备活性炭的初步工艺,原料的热分析如图 1 所示。

由图 1 中的 TG 与 DTG 曲线可以看出,纤维渣的热分解基本上分为 5 个不同的阶段。其中在第二阶段(110~289 ℃)中挥发分析出非常缓慢,燃料质量下降也较平缓,在炭化的低温区(着火点之前),引入少量空气进行部分氧化(解强等,1995),可促进碳与氧形成的 C=O 及 C—O—C 键的架桥结构,使原料炭化时不融化,另外,氧的脱氢作用使聚合反应从低温就开始而不融化,因而低温炭化时缺乏流动性必然生成取向性差、难石墨化的无定形炭,本文炭化

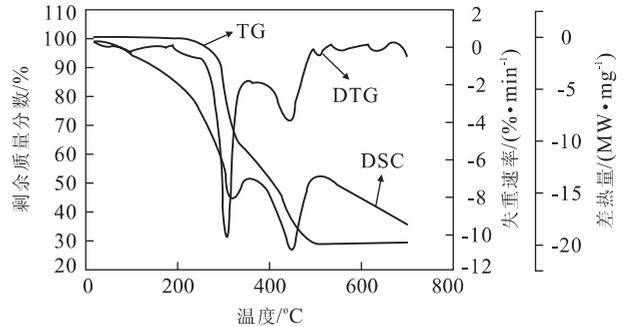


图 1 黄姜皂素纤维渣燃烧失重过程曲线

Fig. 1 Weight loss curves of raw material

原料拟定在 280 ℃ 搅动原料一次,得到的炭化料不仅改善了原料的药剂浸润性,还可控制炭化历程,使炭化向生成较多无定形炭的方向进行,使活性炭的最终产率提高;在第三阶段(着火点 289~319 ℃),渣中的纤维素开始热分解,燃料质量急剧下降,出现第一个失重速度的峰值,DTG 曲线上也出现了第一个放热峰;在第四阶段(319~504.9 ℃),纤维素的热分解速度减弱,木质素由于高温而碳化,O<sub>2</sub> 充分接触到焦碳的表面,焦碳开始迅速燃烧,出现第二个反应速率峰,在 448 ℃ 附近出现比第一放热面积更大的放热峰,表明此阶段发生的化学反应更加剧烈,因此高温下必须采用惰性保护气体,避免炭体的烧失。

### 2.2 ZnCl<sub>2</sub> 溶液浸渍比的影响

由图 2 可以看出,不同配比(T3,T7)的混合料开始析出的温度大致相同,随着配比增加,曲线失重速率减小,最大失重速率的温度向低温区微移,从 DSC 曲线也可看出 T7 的最大放热峰开始温度略低于 T3,这是由于 ZnCl<sub>2</sub> 含量越大,对样品的侵蚀越强,更有利于挥发分的析出,因而高配比的炭化料可采取较低的温度进行活化。

### 2.3 氛围的影响

实验考察了氧气对热解过程的影响,从图 2(T3,T6)可知,在高温(如 400~500 ℃)时,氧的存在明显地提高了渣的失重速率,可能有 2 种作用机制存在:氧的存在更有利于 O<sub>2</sub> 渗透到焦碳表面,焦碳开始着火燃烧生成 CO<sub>2</sub> 等气体直至燃烧结束;其次在高温

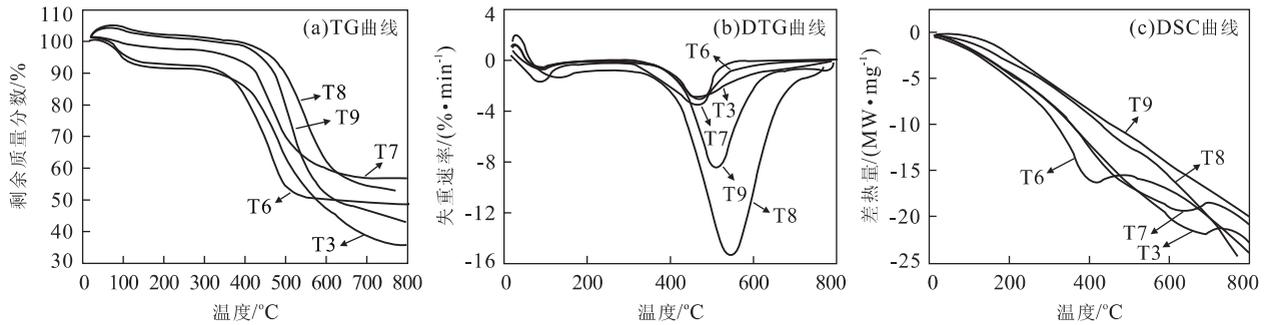


图2 氯化锌活化纤维渣的热解曲线

Fig. 2 Weight loss curves of carbonation with  $ZnCl_2$ 

区,药品  $ZnCl_2$  在有氧存在时更易气化分解失效(黄碧中等, 1997),失去药品保护作用的炭体烧失,在 DSC 曲线上也可观察到有氧存在时,在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  左右有一明显的放热峰,这表明炭体已发生燃烧,有热量释放,生成较稳定的物质,然而 T3 由于受惰性气体的保护,主要是原料的热裂解和挥发分的析出,到  $700\text{ }^\circ\text{C}$  附近又出现一个失重小峰,结合 DSC 曲线,可看到与之相对应的放热峰,这个放热峰表明,在缺氧的状态下,焦炭与热解出的  $H_2$  和  $O_2$  结合生成了  $CH_4$  和  $CO$  等释放热量. 因而在用  $ZnCl_2$  活化制备活性炭时,最高温度最好不要超过  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,并且高温下要使用保护气体避免炭的损失.

#### 2.4 升温速率的影响

升温速率对炭化料热解特性有较大的影响,由图 2 可知,随着升温速率的提高(T7, T9, T8),纤维渣热解的初始温度、失重峰值温度及热解终止温度均向高温侧移动. 在 DSC 曲线中也可看到,升温速率最低的 T7 样品的放热峰最显著. 这表明,升温速率越低,试样有充分的时间接收热量,在相同的温度下热解反应越剧烈,挥发分析出越多,余重越少,但一般不影响总失重量. 这是由于在不同的升温速率下的传热效应引起的“热滞后”;另一原因是渣的热分解反应有 2 个极端区域,即低温化学控制区域和高温扩散控制区域(Ramesh *et al.*, 2004),在快速升温下,自由基生成速率相匹配,从而使自由基间相互结合,生成难挥发的高分子物质从而使失重峰值温度和反应终温向右移. 但在 DSC 曲线上,放热峰出现温度并非与 TG 曲线和 DTG 曲线完全一一对应,究其原因是在热解过程中,质量损失过程对应着可燃物的化学反应过程,而热量的释放却是一个累积的过程,与整个化学反应过程相关.

由此可初步得出制备活性炭的工艺为:先在

$300\text{ }^\circ\text{C}$  左右低温炭化,再在保护气氛中(如  $N_2$ )  $500\text{ }^\circ\text{C}$  左右活化,升温速率  $10\text{ K/min}$  左右. 如果是工业生产考虑量大、升温速率及容器的传热系数等的影响,可适当扩宽活化温度,但最高温度最好不要超过  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3 用红外光谱测定活化过程中的气体释放规律

为更好地了解活性炭的活化过程中动态特性,笔者采用 TG-FTIR 联用技术,它能更准确、方便、快速地对挥发分产物进行实时分析. 由 FTIR 实时跟踪实验获得的红外三维谱图,可以验证出峰最强点与 DTG 曲线峰值点相应,检测时间无明显滞后. 由图 3 可以看出:

(1)不同配比的热解释放气体情况基本相同,但随着配比增加,在  $3\ 500\sim 3\ 900\text{ cm}^{-1}$  的  $-OH$  官能团变化较大,证明了  $ZnCl_2$  量越高,腐蚀性越强,对原料脱氢、脱官能团能力越强,此现象与 TG 曲线分析结果相符;(2)有氧存在时,  $>3\ 500\text{ cm}^{-1}$  吸收峰明显小于  $N_2$  气氛中的情况,表明渣表面与  $O_2$  反应生成了更稳定的物质,从而抑制了渣中有机物的进一步裂解,此结果与前述 TG 曲线相符(最后残留重量  $T6>T3$ ),  $1\ 540\sim 1\ 870\text{ cm}^{-1}$  处出现了较强的羰基峰,由于原料表面和  $O_2$  反应使羟基官能团增加所致,  $2\ 200\sim 2\ 350\text{ cm}^{-1}$  附近的  $CO_2$ 、 $CO$  吸附峰也明显高于无氧存在的吸收峰;(3)在图 3c 中,在  $474\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $CO_2$  气体的释放规律为  $T9>T7>T8$ ,羰基气体( $1\ 600\text{ cm}^{-1}$  附近)(Ferrasse *et al.*, 2003)基本是加热速率越小,释放气体越大,这表明慢速升温由于加热时间长、传热均匀,利于渣中有机质分子蓄积热量,在较低的温度下能够积累到分子断裂所需

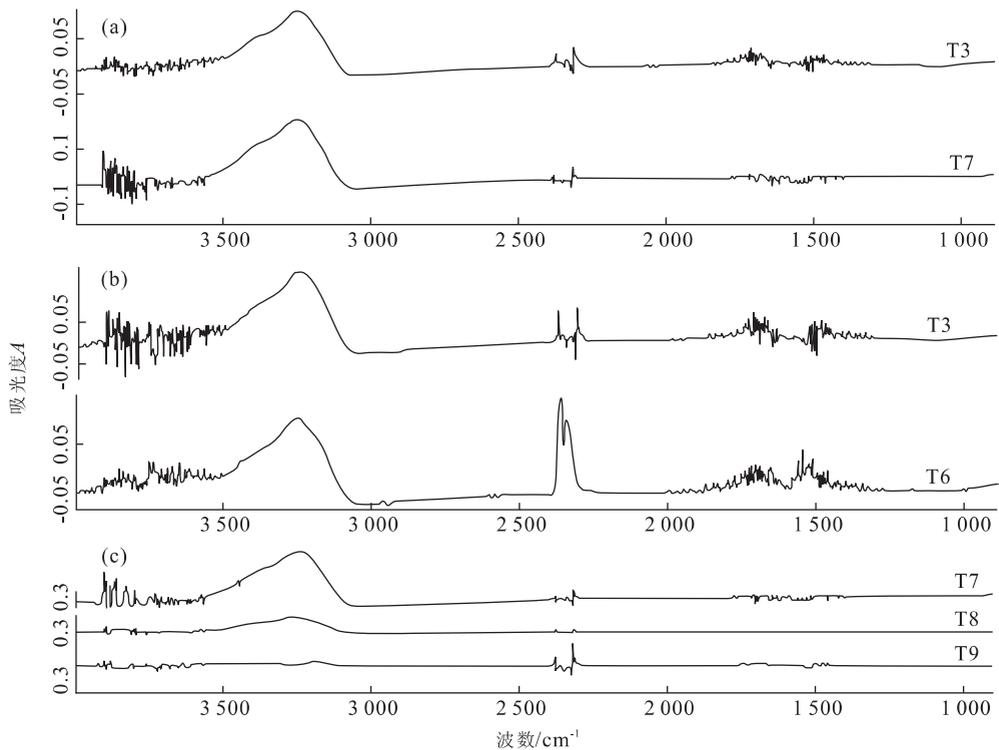


图 3 相同温度不同活化条件对释放气体的影响

Fig. 3 FTIR spectrum of evolved gas at the same temperature  
a. 300 °C 时配比的影响; b. 520 °C 氛围的影响; c. 474 °C 升温速率的影响

的能量,因而加热速率变化对热解产物的析出速率影响较大,但对热解气体的析出总量影响不大。

## 4 结论

(1)黄姜皂素纤维渣燃烧分 5 个阶段进行. 低温炭化不仅有利于改善渣的药剂浸润性,而且有利于无定性炭的形成,因而得出活性炭制备的 2 步活化法,即先在 300 °C 左右低温炭化,再在保护气氛中高温活化。(2)药剂配比、活化气氛和升温速率对活性炭的制备有较大的影响,在高配比的情况下可以降低活化温度,并且还原气氛能较好地保护炭体,低升温速率有利于渣中有机质蓄积热量,在较低的温度下能够积累到分子断裂所需的能量,所以活化可以采取较低的温度。(3)通过 TG-FTIR 联用技术得出,活化过程中气体的释放与热解 TG 规律一致,无时间滞后现象. 表明 TG-FTIR 能更好地反映添加氧化锌后的活化机理。

## References

Huang, B. Z., Hu, S. Y., Lin, Q. M., 1997. Analysing the

course of pyrolysis of activated carbon production of zine chloride method by thermal analysis. *Journal of Fujian College of Forestry*, 17(3): 235—240 (in Chinese with English abstract).

Ferrasse, J. H., Chavez, S., Arlabosse, P., et al., 2003. Chemometrics as a tool for the analysis of evolved gas during the thermal treatment of sewage sludge using coupled TG-FTIR. *Thermochimica Acta*, 404: 97—108.

Ramesh, K. S., Jan, B. W., Vicki, L. B., et al., 2004. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83: 1469—1482.

Xie, Q., Ding, S. G., Le, Z., 1995. Effect of slow carbonization and partial oxidation on preparation of activated carbon from coal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 23(3): 242—247 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

黄碧中, 胡淑宜, 林启模, 1997. 热分析法解析氯化活化法的热解过程. *福建林学院学报*, 17(3): 235—240.

解强, 丁曙光, 乐政, 1995. 缓慢炭化部分氧化对制备煤质活性炭的影响. *燃料化学学报*, 23(3): 242—247.