

农林废弃生物质的热解特性及动力学研究

严云¹ 刘洪² 曹芮¹ 杨红¹ 易国萍¹

(1.西昌学院资源与环境学院,西昌 615013;2.西昌学院理学院,西昌 615013)

摘要 以 4 种生物质(野生狸藻、荞麦壳、玉米秸秆、柳树枝)为研究对象,利用差热-热重分析仪(TG-DTG)进行热重分析,考虑不同升温速率对热解反应的影响,通过分析 TG-DTG 曲线探讨生物质的热解特性,运用 Coats-Redfern 分析法进行动力学计算,得到 4 种生物质的热解活化能(E)。结果表明:随着升温速率的增加,热解反应出现热滞后现象; $n=1$ 的动力学模型能很好地描述 4 种生物质的热解过程,4 种生物质的活化能大小: $E_{\text{荞麦壳}} > E_{\text{柳树枝}} > E_{\text{玉米秸秆}} > E_{\text{野生狸藻}}$;综合分析得出野生狸藻的热解特性最差,荞麦壳效果最好。

关键词 生物质,差热-热重分析,热解特性,动力学

Study on pyrolysis characteristics and kinetics of waste biomass in agriculture and forestry

Yan Yun¹ Liu Hong² Cao Rui¹ Yang Hong¹ Yi Guoping¹

(1.Department of Resources and Environment of Xichang College,Xichang 615013;

2.Department of Science of Xichang College,Xichang 615013)

Abstract The effects of different heating rate on the pyrolysis process were studied by using four kinds of biomass (wild fir algae, buckwheat shell, corn stalk, willow branch) with SHIMADZU DTG-60 differential thermal-thermogravimetric analysis instrument. The TG-DTG curve was used to study the pyrolysis characteristics of biomass. Coats-Redfern analysis was used to calculate the pyrolysis activation energy of four kinds of biomass. The results showed that the kinetic model of $n=1$ can describe the pyrolysis of four kinds of biomass and the activation energy of four kinds of biomass: $E_{\text{buckwheat shell}} > E_{\text{willow branches}} > E_{\text{corn stalks}} > E_{\text{wild fir algae}}$. The comprehensive analysis showed that the pyrolysis characteristics of wild raccoon were the worst and the buckwheat husk was the best.

Key words biomass, differential thermal-thermogravimetric analysis, pyrolysis characteristics, kinetics

生物质是一种可再生的清洁能源,具有分布广、贮藏量大和易获得等优势,在能源利用中越来越受到重视^[1]。其中发展前景最好的是农林废弃物资源,农林生物质废弃物是指在农林业生产及产品加工利用过程中产生的被丢弃的有机类物质,包括农作物在收割和利用过程中丢弃的秸秆、谷壳、茎叶等,在树木采伐、园林造景、木材加工等过程中废弃的树皮、枝叶、木屑等^[2]。然而生物质能源直接利用效率低,需要进行转化利用,目前生物质的转化利用主要采用生物法和热化学法。生物质含有半纤维素、纤维素和木质素等成分,具有较好的热解特性^[3]。生物质热解动力学的研究对于开发生物质高效气化技术有着重要的工程使用价值^[4]。其中,生物质的热解可以得到生物油、燃气、木炭,综合利用率高,是目前最常用的一种方法^[5]。生物

质热解是指在隔绝空气或少量空气条件下,通过对生物质加热引起分子分解,产生气体、液体和焦炭产物,生物质热解主要是生物质中的半纤维素、纤维素和木质素这 3 种成分的热解^[6]。热解动力学计算可以探讨热解过程参数对原料转化率的影响,通过建立动力学模型可以深入分析热解反应的过程和机理,预测反应速率以及判断反应的难易程度,现下常用 Coats-Redfern 积分法进行动力学分析^[7]。

本研究利用差热-热重分析仪,在静态空气气氛下对生物质进行热解,分析生物质的热解规律,探讨升温速率对热解过程的影响,建立动力学模型计算生物质热解的表观活化能数据,考察生物质的热解机理和热稳定性,为生物质热解工艺的改善和生物质的资源化利用提供一些理论依据。

基金项目:四川省教育厅科研项目(17ZB0402);西昌市教育和科学技术局项目(16JSYJ04);凉山州人社局项目(ZXS201705)

作者简介:严云(1980-),女,硕士,讲师,主要从事环境材料方面研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

野生狸藻,邛海湿地;玉米秸秆、荞麦壳,西昌学院实验基地;柳树枝条,本校柳树自然掉落的枯树枝。使用前,所有生物物质原料用蒸馏水洗净,放入烘箱中 105℃ 烘干再用粉碎机粉碎,过 100 目筛,放入塑封袋备用。

蒸馏水机;电热恒温鼓风干燥箱;高速中药粉碎机;100 目谷物分级筛;差热-热重分析仪(TG/DTG,SHIMADZU DTG-60 型)。

1.2 热重实验

利用 TG/DTG,在静态空气气氛条件下,以空坩埚为参比物,装载量为 2~5mg,设置升温速率分别为 10℃/min、15℃/min 和 20℃/min,从室温升至 700℃,通过电脑软件获得 TG/DTG 曲线。

2 结果与讨论

2.1 热解过程的分析

4 种生物物质在 10℃/min 升温速率下的 TG/DTG 曲线见图 1,相关热重数据见表 1。

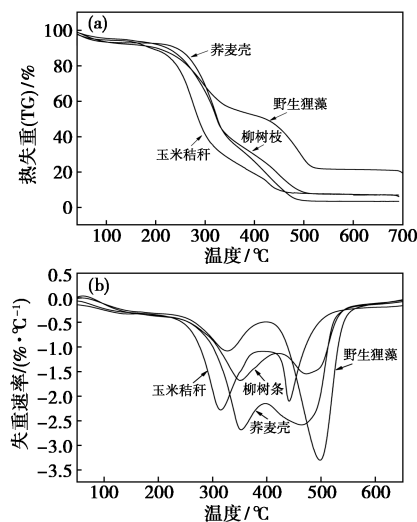


图 1 4 种生物物质的 TG/DTG 曲线图
[(a)TG;(b)DTG]

表 1 4 种生物物质热解失重过程重要参数

样品	第一次失重区		第二次失重区		第三次失重区		残余灰分/%
	失重率/%	失重峰值/℃	失重率/%	失重峰值/℃	失重率/%	失重峰值/℃	
野生狸藻	8.635	48.26	37.934	298.39	30.793	436.04	19.31
荞麦壳	6.847	50.33	57.875	335.52	30.488	441.43	4.15
玉米秸秆	8.593	50.64	65.627	308.17	16.771	439.90	7.47
柳树枝	6.505	62.61	58.629	333.44	26.604	458.96	6.56

由图可知,4 种生物物质的热解规律大致相同,都经历了 3 个阶段^[8],第一阶段:温度低于 190℃,即干燥预热区,此阶段主要是生物物质的残留水分析出,失重率在 8% 左右,因各生物物质含水量的不同略有差异,而 DTG 曲线有轻微波动;第二阶段:温度约为 190~500℃,即挥发分析出区,生物物质中的半纤维素、纤维素、木质素成分在各自对应的温度区间内迅速热解^[9],挥发分基本完全释放,失重率在 80% 左右,DTG 曲线持续放热并形成对应的放热峰。此阶段根据分解物的不同又可具体分为 3 个区间,首先是 190~400℃ 左右,析出物主要是半纤维素、纤维素,根据表 1 可以看出 4 种生物物质中半纤维素、纤维素成分含量大小顺序为:玉米秸秆>柳树枝>荞麦壳>野生狸藻,柳树枝的纤维素、半纤维素含量高是因为实验采用的柳树枝条没有去树皮;其次是 400~500℃ 左右,主要析出分为纤维素和木质素,可以看出,野生狸藻>荞麦壳>柳树枝>玉米秸秆,其中野生狸藻析出分主要是纤维素,荞麦壳则主要是木质素含量高;第三阶段:温度约为 500~700℃,即炭化期,在此阶段 TG 曲线仍有轻微失重,失重率低于 5%,DTG 曲线则表现为连续的吸热,说明生物物质的热解在第二阶段已基本完成。

因此,野生狸藻发生反应的温度较低,在主要失重阶段挥发分析出少,总体失重率最低,失重峰顶温度低,剩余残留灰分多,说明野生狸藻热解产物少,热解效果不佳;荞麦壳在主要热解阶段失重最多,残余物质含量低,热解最充分。

2.2 升温速率的影响

不同的升温速率会影响热解反应过程,设置升温速率分别为 10℃/min、15℃/min 和 20℃/min 对 4 种生物物质进行热解,结束温度为 700℃,得到 4 种生物物质的 TG/DTG 曲线,见图 2。

由图可知,在不同升温速率下的热解曲线走势大致相同,升温速率的增加,有利于生物物质更快达到热解温度,但随着升温速率的增加,TG/DTG 曲线向高温区移动,到达最大失重率时的温度上升,并且热解反应主要失重阶段的温度区间更宽。在相同实验条件下,升温速率的增加,挥发分析出随之减少,热解结束后的残余物质越多,即随着升温速率的增加,达到相同失重的温度随之上升。表 2 给出了不同升温速率下热解的最大速率及其相应的温度,更清晰地展现了升温速率对热解过程的影响。

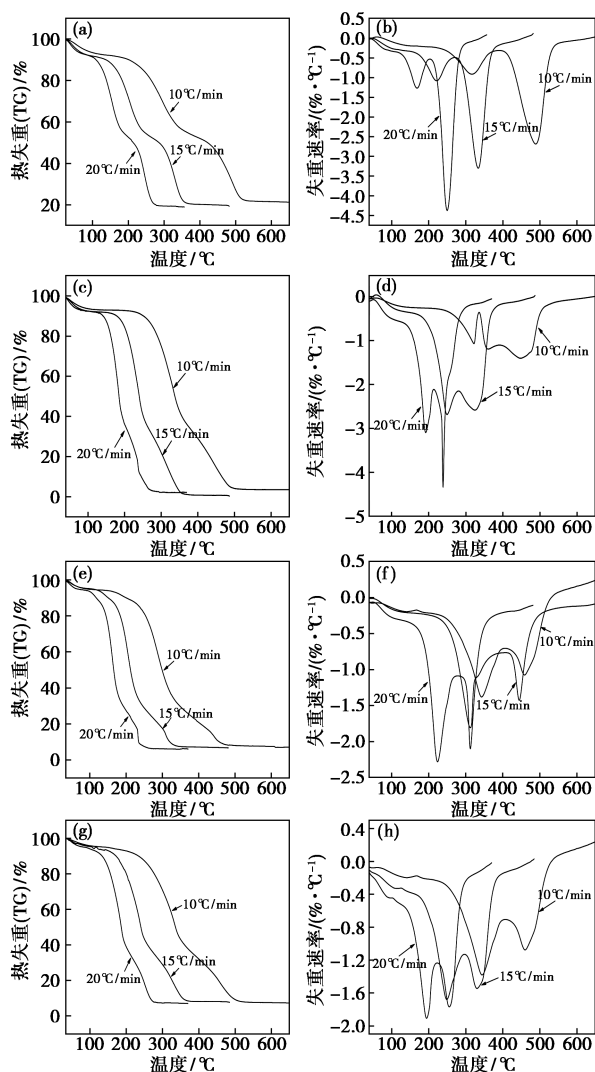


图 2 4 种生物物质的 TG/DTG 曲线图

[(a)野生狸藻的 TG 曲线图;(b)野生狸藻的 DTG 曲线图;
(c)荞麦壳的 TG 曲线图;(d)荞麦壳的 DTG 曲线图;
(e)玉米秸秆的 TG 曲线图;(f)玉米秸秆的 DTG 曲线图;
(g)柳树枝的 TG 曲线图;(h)柳树枝的 DTG 曲线图]

表 2 不同升温速率下热解的最大速率及其对应的温度

$\beta/$ ($^{\circ}\text{C} \cdot$ min^{-1})	野生狸藻		荞麦壳		玉米秸秆		柳树枝条	
	$V_{\max}/$ ($\% \cdot$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$\theta_{\max}/$ $^{\circ}\text{C}$	$V_{\max}/$ ($\% \cdot$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$\theta_{\max}/$ $^{\circ}\text{C}$	$V_{\max}/$ ($\% \cdot$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$\theta_{\max}/$ $^{\circ}\text{C}$	$V_{\max}/$ ($\% \cdot$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$\theta_{\max}/$ $^{\circ}\text{C}$
10	-4.18	486.04	-8.76	335.52	-9.21	278.17	-7.99	333.44
15	-6.39	489.89	-12.86	344.51	-13.55	293.95	-10.90	345.03
20	-8.75	497.93	-19.33	347.52	-18.57	303.88	-14.82	349.95

注: β 为升温速率; $V_{\max}$ 为最大失重速率; $\theta_{\max}$ 为热解峰顶温度。

升温速率对热解过程造成的影响是因为升温速率较低时,样品颗粒内外部均均匀受热,迅速热解,随着升温速率的增加,样品表面热解时,热解产物被及

时扩散,由于传热滞后效应生物物质内部温度还较低,造成生物物质内外部温差增大,从而影响颗粒内部热解。因此热重反应在更宽的范围进行,热解曲线向高温区移动^[10]。

2.3 动力学分析

国内外很多研究者对生物物质的热解进行了大量的研究^[11-12],但是为了便于动力学参数的求解,大多数的研究假定热解反应的机理为一级反应^[13]。本实验通过建立动力学模型研究热解的反应机理,生物物质热解过程为 $A(\text{固}) \rightarrow B(\text{固}) + C(\text{气})$,即生物物质通过吸收热量分解为固态物质和挥发性物质^[14]。

气-固反应的动力学方程见式(1)一式(4)。

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m} \quad (3)$$

$$f(x) = (1-x)^n \quad (4)$$

式中, X 为生物物质热分解转化率, $\% ; n$ 为反应级数; m_0 为热解初始时生物物质的质量,mg; m_t 为温度 t 时对应的生物物质质量,mg; m 为热解结束时残余物质的质量,mg; K 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为频率因子, min^{-1} ; E 为反应活化能,kJ/mol; R 为气体常数,8.314J/K·mol; T 为热力学温度,K。

由式(1)和式(2)得式(5)。

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (5)$$

用 β 代表升温速率(K/min),见式(6)。

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

把式(6)代入式(5)可得式(7)。

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (7)$$

代入 $f(x) = (1-x)^n$,得到热解动力学公式(式8)。

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (8)$$

采用 Coats-Redfern 法^[15]对式(8)进行处理,此方法在热解实验分析中被广泛运用。

当 $n=1$ 时,得式(9)。

$$-\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = -\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] + \frac{E}{RT} \quad (9)$$

当 $n \neq 1$ 时,得式(10)。

$$-\ln\left[\frac{1 - \ln(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = -\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] + \frac{E}{RT} \quad (10)$$

通过对热解实验分析可以看出生物物质在第一和第三反应阶段,化学反应不强,热解失重率低,气体生成速度缓慢,且生物物质中的水分和残留灰分多,这些因素会对动力学分析和计算产生影响,通过参考

相关文献发现,自然物质和高分子材料基本都符合一级反应动力学模型^[16]。因此本实验采用反应级数 $n=1$ 对热解反应的第二阶段即生物物质迅速失重阶段进行分析。4 种生物物质的动力学参数见表 3。

表 3 4 种生物物质的动力学参数

样品	升温速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	拟合方程	活化能 E / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	频率因子 A / min^{-1}	相关系数 r^2
野生狸藻	10	190~526	$Y = -9.46997 - 2.31563X$	19.25	3.00×10^5	0.9849
	15	194~533	$Y = -9.39933 - 2.37083X$	19.71	4.30×10^5	0.9716
	20	200~544	$Y = -9.29681 - 2.48595X$	20.67	5.42×10^5	0.9642
荞麦壳	10	208~526	$Y = -6.73232 - 3.99617X$	33.22	3.35×10^4	0.9901
	15	210~532	$Y = -7.09485 - 3.7997X$	31.59	6.87×10^4	0.9979
	20	214~539	$Y = -7.28254 - 3.74023X$	31.10	1.09×10^5	0.9855
玉米秸秆	10	195~484	$Y = -7.32225 - 3.35106X$	27.86	5.07×10^4	0.9892
	15	200~492	$Y = -7.06881 - 3.57904X$	29.76	6.31×10^4	0.9863
	20	202~496	$Y = -7.08327 - 3.55323X$	29.54	8.47×10^4	0.9898
柳树枝	10	206~523	$Y = -7.59539 - 3.47425X$	28.88	6.91×10^4	0.9935
	15	209~529	$Y = -7.46869 - 3.59698X$	29.91	9.46×10^4	0.9925
	20	212~533	$Y = -7.08327 - 3.55322X$	29.54	8.47×10^4	0.9898

由表 3 可见,运用 Coats-Redfern 法分析,在 $n=1$ 时,4 种生物物质的相关系数都大于 0.96,能够得到很好的线性关系,说明这 4 种生物物质利用该方法热解时都可以用单段一级反应动力学描述,研究结果与冉二君等^[17]结论一致。在同一实验条件下,不同升温速率对生物物质的活化能影响不大,但热解开始和结束的温度随速率的增加而上升。4 种生物物质的活化能都较低,但又有具体差别,表现为 $E_{\text{荞麦壳}} > E_{\text{柳树枝}} > E_{\text{玉米秸秆}} > E_{\text{野生狸藻}}$,这与生物物质中半纤维素、纤维素、木质素的含量大小有关,其中荞麦壳活化能最高,表明其热解初始温度高,热解需要消耗更多的能量;野生狸藻的活化能最低,表明其稳定性差,热解反应最容易发生,这与热解实验结果一致。

3 结论

(1)生物物质的热解规律大致相同,具体可以分为干燥预热、挥发分析出和炭化 3 个阶段,其中质量迅速减少的温度区间大致是 190~500 $^{\circ}\text{C}$ 。DTG 曲线有 3 个峰值,造成的原因分别是水分析出、挥发分析出和剩余物质继续析出。

(2)升温速率的不同对热解反应主要影响达到相同热失重时的温度,以及热解反应的范围,对生物物质的热解规律不造成影响。综合来看野生狸藻的热

解特性最差,荞麦壳热解最充分。

(3)动力学数据表明,在生物物质主要失重阶段,可以利用 Coats-Redfern 法单段一级反应动力学模型来描述,计算得出荞麦壳的活化能最高,性能最稳定,野生狸藻热解反应最容易发生,这与热解实验分析一致。

参考文献

- [1] Wang J,Zhang S Y,Guo X,et al.Thermal behaviors and kinetics of Pingshuo coal/biomass blends during copyrolysis and cocombustion[J].Energy Fuel,2013,10(1):1021-1030.
- [2] Hallett W,Clark N A.A model for the evaporation of biomass pyrolysis oil droplets[J].Fuel,2006,85(5):32-44.
- [3] Bernhard P.Prediction of pyrolysis of pistachioshells based on its components hemicellulose cellulose and lignin[J].Fuel Processing Technology,2011,92(10):1993-1998.
- [4] Zhang S Q,Yue X M,Yin Z Y,et al.Study of the co-pyrolysis behavior of sewage-sludge/rice-straw and the kinetics[J].Procedia Earth and Planetary Science,2009,232(9):661-666.
- [5] Vamvuka D.Prolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite[J].Fuel,2004,45(15):1949-1960.
- [6] Pantoleonos G,Basinas P,Skodras G,et al.A global optimization study on the devolatilisation kinetics of coal,biomass and waste fuel[J].Fuel Process Technol,2009,90(76):2-9.

(下转第 156 页)