

4种生物质秸秆的热解特性及其动力学分析

冉二君 刘梅英 牛智有

华中农业大学工学院,武汉 430070

摘要 为比较不同种类生物质秸秆热解特性的差异,探讨地域对生物质秸秆热解特性的影响,以四川、湖北和云南产区的油菜、小麦、玉米和水稻秸秆为试材,采用 SDT-Q600 型同步热分析仪,通入高纯氮气后,对样品进行热解与测定(加热速率为 20 °C/min,终止温度为 1 000 °C),最终获得不同种类和不同产区生物质秸秆的 TG 曲线和 DTG 曲线,并对各曲线进行比较与分析。结果表明:4 种生物质秸秆热解过程呈现相似的变化规律,但由于样品种类的组分不同,样品呈现出失重程度和失重速率上的差异;地域对同种生物质秸秆的失重程度有影响,对失重速率影响不明显。采用 Coats-Redfern 法,对不同种类和产区的生物质秸秆热解过程进行动力学计算,得出表观活化能和频率因子动力学参数。结果显示,在主要失重阶段生物质秸秆活化能为 89~144 kJ/mol。

关键词 生物质; 秸秆; 热解特性; 动力学模型

中图分类号 S 216.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2015)05-0132-06

生物质不仅是重要的可再生能源,更是一种来源十分广泛的洁净能源。我国的生物质资源丰富,农作物秸秆可收集量每年约为 4.5 亿 t,折合标准煤 1.8 亿 t^[1]。开发利用生物质能,对于解决人类面对经济增长和环境保护的双重压力,建立可持续发展的能源系统,促进社会经济的稳定发展和生态环境的改善具有重大意义^[2]。

生物质热解气化是热化学转换的重要手段,也是未来最有前景的生物质利用方式之一。在工程应用中,热分析已经广泛应用于研究固体形式的化石燃料的热解反应特性,同时,热解动力学是表征热解过程参数对原料转化率影响的重要手段^[3],通过动力学分析可深入了解反应过程和机理,预测反应速率及难易程度,可为生物质热化学转化工艺的研究开发提供重要的基础数据。生物质秸秆等原料在氮气气氛下的热解特性以及在空气下的燃烧特性已有广泛深入的研究^[4~7],但关于地域性的差异对生物质秸秆热解特性的影响相关研究鲜见报道。本试验通过对四川、湖北和云南的油菜、小麦、玉米和水稻 4 种生物质秸秆的热解并对热解过程进行动力学分析,旨在为生物质能的开发与利用、优化热解反应条件和反应器设计提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

分别采集四川、湖北和云南产区的油菜、小麦、玉米和水稻秸秆 4 种生物质秸秆,将样品置于室外摊开晾晒至干燥,用粉碎机(9FQ-320 型)对样品进行粉碎并置于(45±5) °C 烘箱(101-3AB 型)中烘约 8 h,然后用锤式旋风磨(JXF-110 型)进行研磨,使其全部通过孔径 0.35 mm 筛,混合均匀。采用四分法取样进行热重分析。4 种生物质秸秆木质纤维含量测定结果见表 1。

1.2 仪器与方法

测试仪器采用美国 TA 公司生产的 SDT-Q600 型同步热分析仪,工作温度范围为室温~1 500 °C, DTA 灵敏度为 0.001 °C, 质量测定范围为 0~200 mg, 质量灵敏度为 0.1 μg, 程序控制升温速率为 0.1~100 °C/min。

将 4 种样品在升温速率为 20 °C/min 的条件下进行热解特性实验。持续通入流量为 60 mL/min 的高纯氮气,温度从室温升至 1 000 °C,每个样品质量为 5~6 mg。样品升温过程采用计算机程序控制,并自动记录样品失重率随温度变化的数据(TG

表1 4种生物质秸秆供试样品木质纤维含量

Table 1 Four kinds of biomass straw experimental

samples of wood fiber content

g/kg

产区 Areas	样品 Samples	油菜 Rape	小麦 Wheat	玉米 Corn	水稻 Rice
四川 Sichuan	纤维素 Cellulose	447.20	380.40	367.26	338.11
	半纤维素 Hemicellulose	158.21	276.58	285.63	260.37
	木质素 Lignin	118.71	77.47	52.44	39.96
湖北 Hubei	纤维素 Cellulose	359.20	337.77	286.45	318.29
	半纤维素 Hemicellulose	163.44	351.26	284.08	272.99
	木质素 Lignin	114.97	57.42	33.70	45.31
云南 Yunnan	纤维素 Cellulose	362.46	328.43	316.40	350.02
	半纤维素 Hemicellulose	166.60	299.37	256.33	263.34
	木质素 Lignin	155.21	47.90	48.73	32.27

曲线),再将 TG 曲线进行一次微分,获得样品的微分热重数据(DTG 曲线)。每个样品测定 3 次,取其平均值作为其最终热重(TG 曲线)和微分热重(DTG 曲线)数据测定值。

1.3 热解动力学模型

样品在热解过程中质量的变化可用转化率表示为

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

式中 x 为反应物的转化率; m 为试样的质量分数,%; m_0 为试样的初始质量分数,%; m_∞ 为试样中不能热解的残余物质量分数,%。

生物质的热解速率可以表示为

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (2)$$

式中 t 为时间, s ; $f(x)$ 是反应机理函数; k 是反应速率常数。

根据 Arrhenius 关系式, k 可以表示为

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中 E 为表观活化能, kJ/mol ; A 为频率因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为反应温度, K 。

$f(x)$ 为关于转化率的函数, 其函数形式取决于反应类型或反应机制。对简单反应可取 $f(x) = (1-x)^n$, 其中 n 为反应级数, 所以有

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (4)$$

升温速率为 $\beta = dT/dt$, 将其代入式(4), 通过 Coats-Redfern 积分^[5]。当 $n=1$ 时, 整理得

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

当 $n \neq 1$ 时, 整理得

$$\ln\left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

式(5)和式(6)左边的对数与右边的 $1/T$ 呈线性关系, 直线斜率为 $\left(\frac{E}{RT}\right)$, 截距为 $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ 。用左边的值对 $1/T$ 作图, 可得出 E 和 A 的值。

2 结果与分析

2.1 不同种类生物质秸秆的热解特性

测定结果表明, 4 种生物质秸秆样品的 TG 曲线表现形状基本类似(图 1)。热解反应的起始温度、终止温度、失重速率、失重峰值点等略有差异, 这与文献描述基本一致^[8-10]。从室温开始升高到 100 °C 左右, 是样品初始升温和表面水脱除的过程, 在 TG 曲线中表现为曲线下降, 而 DTG 曲线则是出现一个峰值, 失重范围在 7%~8%。4 种生物质样品的失重主要在 250~400 °C 范围内。从 DTG 曲线可以看出, 在热解过程中有一个明显的峰值出现, 且峰值大小不同, 高温区域有拖尾现象, 分析认为出现这个现象的原因是由于生物质秸秆的纤维素和半纤维素热解基本完毕, 400 °C 之后的失重是木质素的热解和生物炭的进一步芳香化。玉米样品的 DTG 曲线在 280~320 °C 之间出现一个非常明显的半肩峰, 水稻的 DTG 曲线几乎看不到半肩峰, 这是因为半纤维素的热解温度较低, 而玉米样品的半纤维素含量比其他 3 种样品的要高^[5-6]。4 种生物质样品中, 油菜的失重最高, 水稻的失重最低。高温区的拖尾现象也说明在高温区域仍然存在缓慢的反应。

在 270~300 °C 范围内, 小麦和玉米秸秆样品的 DTG 曲线出现明显半肩峰, 而水稻的 DTG 曲线没有半肩峰出现(图 2)。这是由于玉米和小麦的半纤维素含量比其他 2 种秸秆样品高的缘故。从热解的 TG 曲线来看, 在 4 种生物质样品中, 玉米的失重最高, 水稻的失重最低。在 270~300 °C 范围内, 小麦样品的 DTG 曲线出现明显半肩峰, 其他 3 种试样

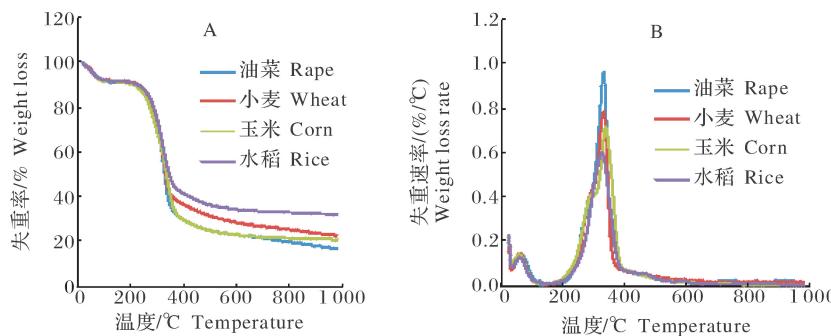


图1 四川4种秸秆的TG曲线(A)和DTG曲线(B)

Fig.1 TG curves (A) and DTG curves (B) of four samples in Sichuan

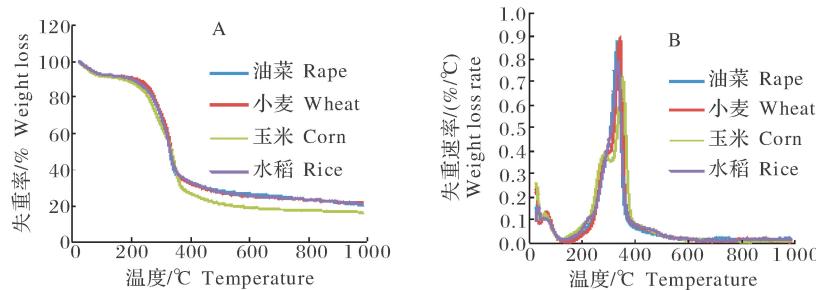


图2 湖北4种秸秆的TG曲线(A)和DTG曲线(B)

Fig.2 TG curves (A) and DTG curves (B) of four samples in Hubei

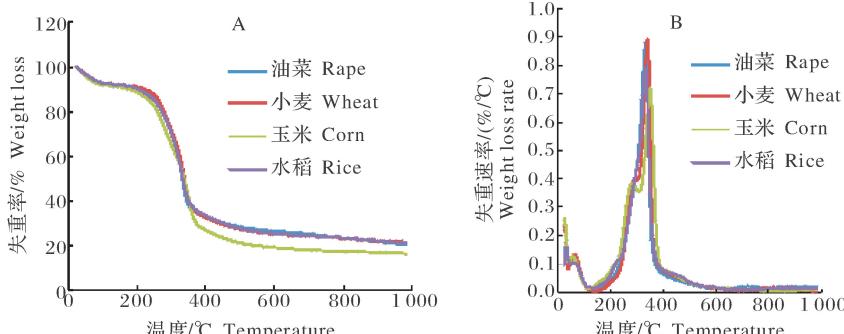


图3 云南4种秸秆的TG曲线(A)和DTG曲线(B)

Fig.3 TG curves (A) and DTG curves (B) of four samples in Yunnan

则不明显(图3)。由TG曲线可以看出,在4种生物质样品中,小麦的失重最高,玉米的失重最低。各类秸秆的失重规律基本一致,尤其在主要失重阶段,失重曲线非常接近,且不同种类秸秆的热解过程遵循相同的反应机制。

2.2 不同产区生物质秸秆的热解特性

测定结果表明,3个产区的油菜样品热解过程基本相似(图4)。从TG曲线来看,四川的油菜样品失重最高,湖北和云南的油菜样品失重基本无差异;从DTG曲线来看,四川的油菜样品失重速率最高,湖北和云南的油菜样品失重速率没有差异。四川的小麦样品失重最低,湖北和云南的小麦样品无差异(图5)。根据热解DTG曲线的主要热解区域来看,四川的小麦样品失重速率最低,湖北和云南的

小麦样品无差异;湖北和云南的小麦样品在270~300℃出现明显的半肩峰,而四川的小麦样品半肩峰不明显。从TG曲线来看,云南的玉米样品失重最低,湖北的玉米样品失重最高(图6)。结合热解DTG曲线的主要热解区域来看,云南的玉米样品失重速率最快是在320~340℃之间,说明云南的玉米样品热解比其他2个都集中。湖北的玉米样品在250~300℃出现1个峰,四川的玉米样品出现半肩峰,云南的玉米样品则没有半肩峰,这与3种样品中半纤维素含量有关。由热解TG曲线的失重情况分析可知,3个产区的油菜样品热解相似,云南的水稻样品失重最高,四川的水稻样品失重最低(图7)。失重的最高速率在同一温度值,DTG曲线是单峰,没有半肩峰。

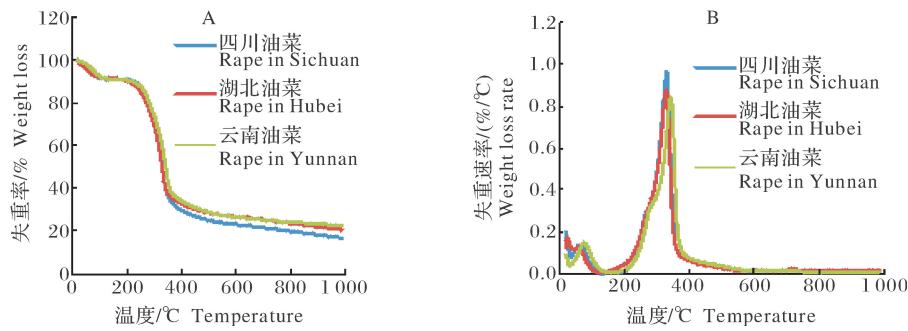


图4 油菜的 TG 曲线(A)和 DTG 曲线(B)
Fig.4 TG curves (A) and DTG curves (B) of rape straw

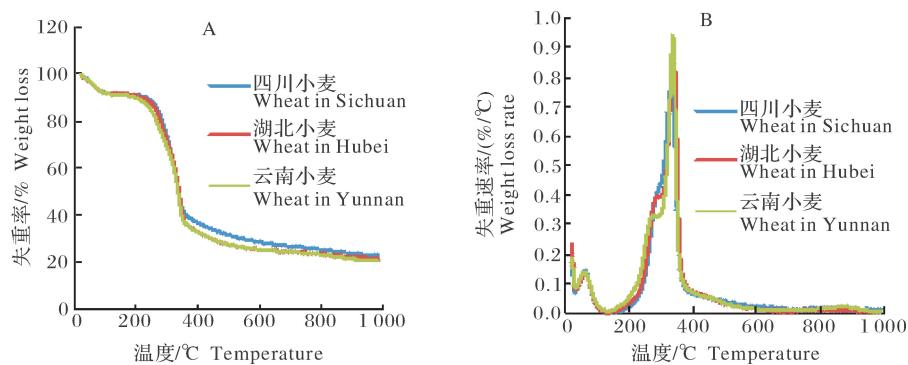


图5 小麦的 TG 曲线(A)和 DTG 曲线(B)
Fig.5 TG curves (A) and DTG curves (B) of wheat straw

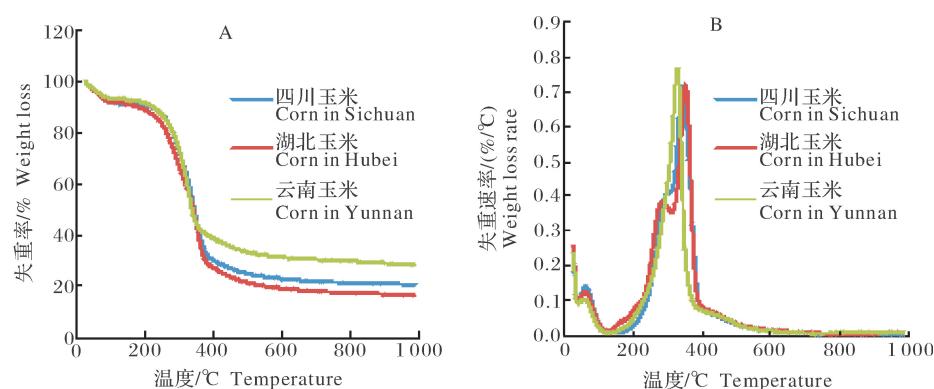


图6 玉米的 TG 曲线(A)和 DTG 曲线(B)
Fig.6 TG curves (A) and DTG curves (B) of corn straw

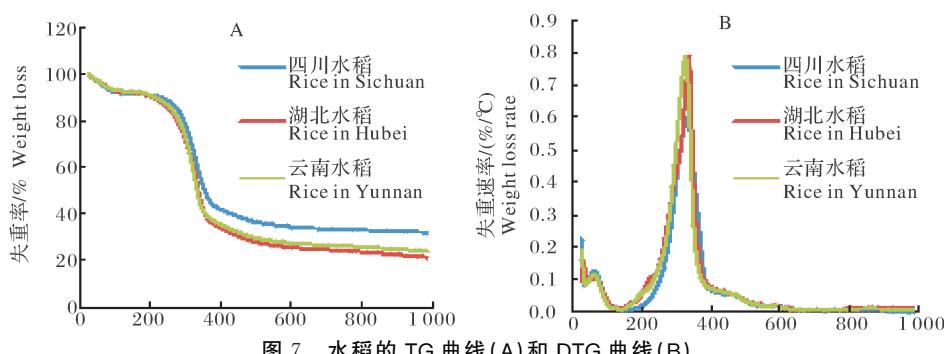


图7 水稻的 TG 曲线(A)和 DTG 曲线(B)
Fig.7 TG curves (A) and DTG curves (B) of rice straw

综合分析可知,随着加热的进行,生物质样品中的水分被蒸发出,峰值在55~65℃之间,表明此时水分析出的速率最快,在120~130℃干燥过程结束。在250℃以后,其热解速率明显加快,失重最为明显的阶段分布在250~360℃范围内,生物质热解生成小分子气体和大分子可冷凝挥发成分,其挥发分析出量占整个热解过程挥发分析出量的70%左右。该温度区间是生物质热解的主要阶段,也是半纤维素和纤维素热解的阶段。由DTG曲线可以看出,在260~300℃之间,DTG曲线出现半肩峰,这是由于半纤维素相对于纤维素的含量较低,所以在升温到较低温度时肩峰表现不明显。索娅等^[9]的研究结果表明,因半纤维素相对于纤维素的含量

较少,DTG峰与纤维素的DTG峰重叠并被包裹在其内,故在主要热解阶段只有1个DTG峰。在300~400℃的区间,以纤维素的热解为主。在400℃以后,TG曲线和DTG曲线均趋于平缓并伴随明显的拖尾现象,此阶段以木质素的热解为主,热解过程中的大部分炭都来自于木质素的热解^[9-12]。当温度继续升高,残炭质量下降并逐渐趋于稳定。

2.3 稻秆热解的动力学参数

除水稻稻秆外,其余3种稻秆样品的热解过程分为2个阶段,用Origin软件对失重过程进行线性回归分析^[13]。本试验采取不同的n值进行拟合计算,通过比较分析,当反应级数n=1时线性化程度较高(表2)。

表2 生物质秸秆的热解动力学参数

Table 2 Rape straw pyrolysis kinetic parameters

种类 Species	产地 Areas	失重阶段 Weightless stage	温度范围/℃ Temperature range	活化能 E/(kJ/mol) Activation energy	频率因子 A/s ⁻¹ Frequency factor	相关系数 r Correlation coefficient
油菜 Rape	四川 Sichuan	1	226~315	37.31	0.39	0.983 6
		2	315~350	124.99	8.73×10^7	0.996 8
	湖北 Hubei	1	227~314	35.19	0.28	0.990 1
		2	314~351	118.42	2.47×10^7	0.997 5
	云南 Yunnan	1	210~310	36.33	0.12	0.993 0
		2	310~358	112.77	7.07×10^6	0.993 1
小麦 Wheat	四川 Sichuan	1	252~315	48.51	5.64	0.997 3
		2	315~351	108.87	2.75×10^6	0.995 1
	湖北 Hubei	1	227~282	132.37	8.85×10^7	0.992 6
		2	282~344	75.07	2.27×10^3	0.997 1
	云南 Yunnan	1	214~319	73.45	1.43×10^3	0.9919
		2	319~356	144.38	3.40×10^9	0.993 7
玉米 Corn	四川 Sichuan	1	227~320	85.49	1.26×10^4	0.992 3
		2	320~376	96.35	1.09×10^5	0.995 7
	湖北 Hubei	1	203~333	59.79	5.62×10^1	0.997 5
		2	333~380	112.69	2.87×10^6	0.992 3
	云南 Yunnan	1	239~308	89.86	4.40×10^4	0.993 8
		2	308~355	121.98	3.89×10^7	0.997 7
水稻 Rice	四川 Sichuan		242~372	101.08	3.53×10^5	0.998 3
	湖北 Hubei		260~352	89.21	4.97×10^4	0.999 0
	云南 Yunnan		227~351	92.35	8.32×10^4	0.996 5

由表2可知,生物质秸秆样品的热解过程分为2个阶段,并且用Coats-Redfern法来处理,线性相关系数均在0.99以上,线性拟合理想。在主要热解区域范围内,几种生物质样品活化能在89~144kJ/mol之间。

第二阶段的活化能和频率因子均远大于第一阶段,陈森^[14]在不同升温速率的试验条件下也得出了相同的结论。这是由于随着温度的升高,第一阶段的不稳定成分开始分解,热解物质大都是半纤维素,在这个阶段纤维素开始进入快速热解阶段。第二阶段的热解物质是纤维素热解的主要阶段,木质素也进入主要热解阶段,因而活化能较第一阶段大很

多^[15]。由此可知,木质素比半纤维素和纤维素更难裂解。

3 讨论

本试验生物质秸秆热解过程分为4个阶段:预加热干燥阶段、预热解阶段、固体分解阶段和残炭分解阶段。预加热干燥阶段的失重在7%~8%之间。DTG曲线的峰值出现在固体分解阶段;在主要热解阶段,油菜和水稻秸秆没有出现半肩峰,这是由于油菜和水稻秸秆半纤维素相对于纤维素的含量较少,该热解区间内的主要反应机制是纤维素的热解,因而半纤维素热解的DTG峰与纤维素的DTG峰重

叠,并被包裹在其内;同一产区的不同生物质秸秆的TG曲线和DTG曲线十分接近,说明不同种类秸秆的热解过程遵循相同的反应机制。本试验结果表明:地域对生物质秸秆的热解特性有影响;生物质秸秆热解动力学模型可采用一级反应模型,其模型能够很好地描述生物质秸秆的热解过程;在主要热解区域范围内,4种生物质秸秆的活化能在89~144 kJ/mol之间。

试验结果还表明,除水稻秸秆外,其余3种秸秆样品的2个失重阶段得到很好的线性拟合,且第二阶段的活化能均远大于第一阶段的活化能。这是由于随着温度的升高,第一阶段的不稳定成分开始分解,热解物质大都是半纤维素,在这个阶段纤维素开始进入快速热解阶段;第二阶段的热解物质是纤维素热解的主要阶段,木质素也进入主要热解阶段,木质素较半纤维素和纤维素更难裂解。

参考文献

- [1] 赵军,王述洋.我国生物质能源与利用[J].太阳能学报,2008,29(1):90-94.
 [2] 孙永明,袁振宏,孙振钧.中国生物质能源与生物质利用现状与

展望[J].可再生能源,2006,2(126):80-82.

- [3] 蔡正千.热分析[M].北京:高等教育出版社,1993:54-66.
 [4] 吴创之,孙肇秋,阴秀丽,等.我国生物质能源发展现状与思考[J].农业机械学报,2009,40(1):91-99.
 [5] 孙立,张晓东.生物质热解气化原理与技术[M].北京:化学工业出版社,2013.
 [6] 杨冬,陈清文.北方地区典型生物质的热重分析及动力学研究[J].燃烧科学与技术,2014,20(4):319-322.
 [7] 张晓东,许敏,孙荣峰,等.玉米秸秆动力学研究[J].燃料化学学报,2006,34(1):123-125.
 [8] 赖艳华,吕明新,马春元,等.秸秆类生物质热解特性及其动力学研究[J].太阳能学报,2002,23(2):203-206.
 [9] 索娅,张建民,屈星星,等.能源作物与传统生物质热重实验的对比研究[J].转化利用,2007,13(2):55-59.
 [10] 傅旭峰,仲兆平,肖刚,等.几种生物质热解特性及动力学的对比[J].农业工程学报,2009,25(1):199-202.
 [11] 宋春财,胡浩权,朱盛维,等.生物质秸秆热重分析及几种动力学模型比较[J].燃料化学学报,2003,4(31):311-316.
 [12] 于娟,章明川,沈轶,等.生物质热解特性的热重分析[J].上海交通大学学报,2002,36(10):1475-1478.
 [13] 王通粥,高虹.两种玉米秸秆热解过程动力学模型的比较[J].太阳能学报,2010,31(4):487-490.
 [14] 陈森.生物质热解特性及热解动力学研究[D].南京:南京理工大学图书馆,2005.
 [15] 王茹,田宜水,赵立欣,等.基于热重法的生物质工业分析及其发热量测定[J].农业工程学报,2014,30(5):169-177.

Pyrolysis characteristics and kinetics analysis of four kinds of biomass straw

RAN Er-jun LIU Mei-ying NIU Zhi-you

College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The purpose of this paper is to compare the differences between different types of pyrolysis characteristics of biomass straws and explore the impact of different regions on the pyrolysis characteristics of biomass straws. The SDT-Q600 Simultaneous thermal analyzer(TGA)with high purity nitrogen flowing was used for the pyrolysis experiments(the heating rate is 20 °C/min, the end temperature is 1 000 °C) of rape, wheat, corn and rice straw got from Sichuan, Hubei and Yunnan Provinces. The TG curve and DTG curve of the different kinds of biomass straws in different areas were obtained, and then compare and analyzed. The results showed that the pyrolysis process of the 4 kinds of straws showed similar change laws; however, the samples showed differences in the degree of weight loss and weight loss rate according to the different types of components; the region had effects on the degree of weight loss of the same kind of straw, while there is no significant effect on the weight loss rate; the kinetic parameters of the apparent activation energy and frequency factor were obtained with the dynamic calculations of biomass pyrolysis process of different species and areas using Coats-Redfern method. In the main weight loss stage, the activation energy of straw biomass is in the range of 89-144 kJ/mol.

Key words biomass; straw; pyrolysis characteristics; kinetics

(责任编辑:陈红叶)