

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2016.11.016

不同农业生物质废弃物的热解特性及动力学对比

姚锡文¹, 许开立¹, 闫放¹, 何钟琦²

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁沈阳 110168)

摘要: 为了充分利用农业生物质废弃物进行热解气化,以玉米芯、花生壳、稻壳和稻秸为研究对象,以高纯氮气为载气,通过热重分析和质谱分析联用技术,考察了其热解过程的失重机制、热流变化规律、小分子可燃气体(CO, H₂和CH₄)的释放规律及综合热解特性。结果表明,生物质的热解失重主要发生在220~410℃,玉米芯在该区间的失重最高,占总失重的80%~90%;挥发分综合释放指数*D*:玉米芯>稻秸>稻壳>花生壳,活化能:稻壳>玉米芯>稻秸>花生壳,固体剩余物:稻壳>花生壳>稻秸>玉米芯,总体上看,玉米芯和稻秸的热稳定性较差,而稻壳和花生壳的热稳定性较好;通过Coats-Redfern法计算得到了相应的活化能和频率因子,计算结果与热重试验基本一致。

关键词: 生物质;热解;热重分析;质谱;动力学

中图分类号: TK 6 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)11-1593-05

Comparative Study on Pyrolysis Characteristics and Dynamics Characteristics of Different Agriculture Biomass Wastes

YAO Xi-wen¹, XU Kai-li¹, YAN Fang¹, HE Zhong-qi²

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China. Corresponding author: XU Kai-li, professor, E-mail: kaili_xu@aliyun.com)

Abstract: For efficiently utilizing the agricultural biomass wastes through pyrolysis and gasification, thermogravimetric and mass spectrometry experimentation of corn cob, peanut shell, rice husk and rice straw were performed by thermogravimetric analysis and mass spectrometry. Mechanism of weightlessness, regularities of heat flow and the releasing combustible and small molecule and small molecule gases (CO, H₂ and CH₄) as well as the pyrolysis characteristics were thoroughly studied. The results showed that the weight loss of biomass mainly occurs within 220~410℃. As for corn cob, the weightlessness between 220℃ and 410℃ is the highest, which accounts for 80%~90% of the total weight loss. The pyrolysis index *D* is corn cob > rice straw > rice husk > peanut shell. The activation energy is rice husk > corn cob > rice straw > peanut shell. The char yield is rice husk > peanut shell > rice straw > corn cob. Generally, thermal stabilities of corn cob and rice straw are poor while thermal stabilities of rice husk and peanut shell are relatively stable. The activation energy and frequency factor are obtained by Coats-Redfern method. Numerical results show a good consistency with thermogravimetric data.

Key words: biomass; pyrolysis; thermogravimetric analysis; mass spectrometry; kinetics

对于以煤炭、石油和天然气等化石能源为主的世界能源结构来说,能源短缺与环境污染已然成为必须直面的两大难题。生物质能源是一种可再生的清洁能源,经过热化学转化后可获得气、液

和固态等多种能源产物^[1]。中国的生物质能源储量巨大,然而,这些生物质资源除了少部分被用作饲料、燃料、化工原料外,大部分被丢弃在田间地头直接焚烧,这不仅造成了生物质资源的极大浪

收稿日期: 2015-07-14

基金项目: 农业部农村能源综合建设项目(2015-36);辽宁省自然科学基金资助项目(2013020137)。

作者简介: 姚锡文(1987-),男,山东五莲人,东北大学博士研究生;许开立(1965-),男,山东郓城人,东北大学教授,博士生导师。

费,更会导致严重的大气污染^[2].

生物质热解气化技术作为一种高效的热化学转化途径,能够高效率利用生物质资源,对农村而言,利用生物质气化站产生的生物质燃气可以用作民用炊事,而产生的热量可为用户提供热能,既避免了大量的农业残余物焚烧污染现象,又解决了村民冬季取暖和炊事问题,达到了节能减排的效果.热解是热化学转化的基本过程,通过分析热解动力学参数可预测生物质热解的反应机理,热解的难易程度及反应速率,可为热化学转化工艺的优化及研究提供重要的基础数据^[3].

近年来,众多学者对农林废弃物及加工残余物的热解特性进行过研究,但大多是针对单一种类生物质的,对于不同种类生物质的热解特性及动力学参数进行对比分析少见报道,尤其对生物质热解过程可燃气体释放规律的研究更是鲜见.因此,本文采用热重分析(TG-DTG-DSC, thermal

gravimetric - derivative thermo gravimetric - differential scanning calorimetry)和质谱(MS, mass spectrometry)联用技术对常见的农业生物质废弃物(玉米芯、花生壳、稻壳和稻秸)进行了热重试验及动力学研究,深入探讨了不同生物质的热重行为以及热解过程的热流变化规律和小分子可燃气体随温度变化的释放规律等,这对高效利用生物质具有重要的指导意义.

1 试验部分

1.1 试验样品

所用样品取自沈阳市辽中县黄土坎村的玉米芯、花生壳、稻壳和稻秸,分析前先将其自然风干,然后进行粉碎,并采用去离子水洗涤,以去除试样中的外源性尘土,最后烘干.样品的工业分析、元素分析和组分分析见表 1.

表 1 试验样品的工业分析、元素分析和组分分析

试样	工业分析				元素分析					组分分析		
	挥发分	水分	固定碳	灰分	C	H	O	N	S	纤维素	半纤维素	木质素
玉米芯	73.46	7.21	14.76	4.57	44.66	5.39	40.52	0.82	0.12	47.6	32.0	16.4
花生壳	67.86	4.67	19.18	8.29	46.41	6.32	44.01	1.14	0.31	34.6	19.2	30.5
稻壳	62.45	7.30	12.53	17.72	38.37	6.59	34.22	0.51	0.21	30.4	28.7	24.3
稻秸	64.63	8.56	13.39	13.42	36.01	4.50	32.90	0.63	0.14	33.8	23.9	15.6

1.2 试验设备和试验方法

应用德国耐驰公司的 STA449 F3 型热分析仪对生物质样品进行热重分析,并与 QMS 403D 型质谱仪联用连续监测热解产生的小分子可燃气体(CO, CH₄, H₂)随温度升高的释放曲线.采用非等温热解试验法,利用高纯氮气(纯度 99.99%)作为载气,其流量为 30 mL/min;升温范围是室温(约 25 °C)至 1 200 °C,加热速率为 20 °C/min;试验压力为常压;每次试验所用样品约 5 mg.

2 试验结果与分析

2.1 热解特性的 TG 曲线分析

图 1 表示玉米芯、花生壳、稻壳和稻秸热解过程中的 TG 曲线.

从图 1 看出,该 4 种生物质的热解过程大致可以分为 3 个阶段.第 I 阶段是从室温到 220 °C 左右,主要发生生物质脱水反应;第 II 阶段在 220 ~ 410 °C,该阶段中生物质发生急剧热裂解,迅速释放出大量挥发分.从 TG 曲线看出,玉米芯在第 II 阶段内挥发分析出量约占总失重量的 80% ~

90%,失重比例最高,而稻壳在该温度范围内挥发分析出量约占总失重量的 55% ~ 60%,失重比例较低,即该温度段内的转化率相对较低.

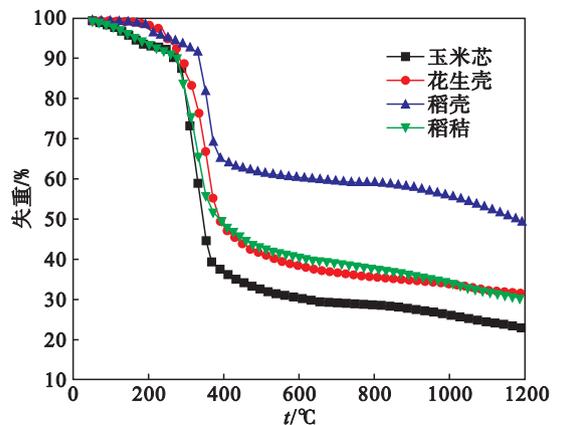


图 1 不同生物质热解过程的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of different biomass in pyrolysis process

纤维素、半纤维素和木质素的主要热解温度分别为 200 ~ 350 °C, 300 ~ 365 °C 和 200 ~ 600 °C,而且碱/碱土金属的存在加速了生物质一次裂解产物的再裂解^[3-4].因而,造成玉米芯和稻壳在 220 ~ 410 °C 之间的失重存在较大差异的原因不

仅与二者的挥发分含量有关,而且灰分的化学组成对其热解也有重要影响。

410 °C 以后是生物质热解的第 III 阶段,该阶段发生的失重主要是由于木质素的缓慢热解所致,该过程又可称为炭化阶段,因为较多的焦炭可在木质素热解过程中产生. 比较生物质热解的总失重可知,玉米芯热解的总失重约为 75%,明显高于其他 3 种生物质. 花生壳和稻秸的 TG 曲线基本一致,花生壳的热解总失重在 65% 左右,而稻秸约为 60%,稻壳约为 40%. 不同生物质热解的总失重表现出较大差异,这主要与物料本身的特性有关,尤其是纤维素、半纤维素和木质素这三大组分含量的差异,使得不同生物质表现出了不同的热解行为^[5].

2.2 热解特性的 DTG 曲线分析

图 2 是生物质热解的 DTG 曲线. 在相同条件下热解时,花生壳、稻壳和稻秸的 DTG 曲线为单峰曲线,玉米芯的 DTG 曲线存在 2 个尖锐峰,对应的峰值温度分别为 308.4 °C 和 334.4 °C,出现双峰主要是因为不同物质的热解温度区域不一致所致.

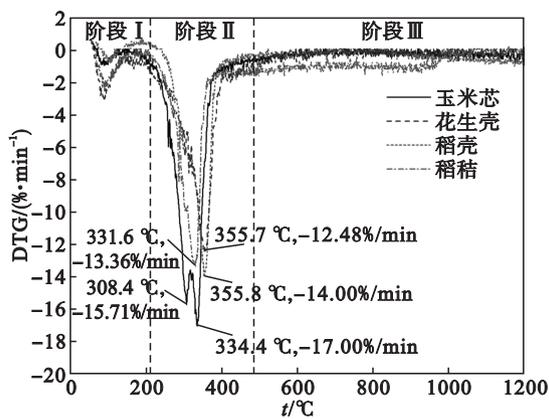


图 2 不同生物质热解过程的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves of different biomass in pyrolysis process

该 4 种生物质的最大失重速率峰均出现在第 II 阶段,约 300 ~ 360 °C 之间,玉米芯的最大热解速率为 -17.00%/min,对应峰温为 334.4 °C,稻秸的最大热解速率为 -13.36%/min,对应峰温为 336.1 °C,比花生壳和稻壳的峰值温度高,但是稻秸的最大热解速率高于花生壳的最大热解速率 (-12.48%/min),而低于稻壳的最大热解速率 (-14.00%/min)。

从图 2 看出,该 4 种生物质的最大失重速率峰对应的峰值温度均在 300 ~ 360 °C 之间,Maciel 等^[6]在通过不同配比的生物质三组分来研究热

失重过程中各组分之间的耦合影响时发现,200 ~ 360 °C 的失重峰主要由半纤维素分解引起,并且最大热解速率随着配比生物质中半纤维素组分含量的降低而逐渐下降. 由表 1 的组分分析可知,半纤维素含量为玉米芯 > 稻壳 > 稻秸 > 花生壳,这与该 4 种生物质的最大热解速率的大小相一致.

2.3 热解特性的 DSC 曲线分析

图 3 表示生物质在热解过程中的吸、放热变化规律. 从 DSC 曲线看出,该 4 种生物质的 DSC 曲线在热解初始阶段 (100 ~ 115 °C) 存在明显的吸热峰,该峰主要是由于剩余内在水分或残余水分蒸发吸热所致,此时对应 DTG 曲线的热解初期出现一个明显的肩状峰,同样地,该肩状峰是由于生物质残余水分迅速蒸发所致. 随着温度的升高,在 200 °C 以后,纤维素和半纤维素开始热解并放出大量热量,造成 DSC 曲线迅速上升,热解反应速率升高,放热量增大.

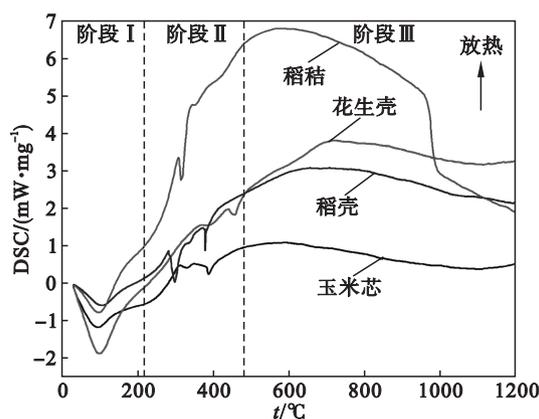


图 3 不同生物质热解过程的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of different biomass in pyrolysis process

比较该 4 种生物质的 DSC 曲线发现,稻秸热解过程放热峰的峰面积远高于其他生物质试样,这从侧面说明了在该 4 种生物质中,稻秸在热解过程的放热量最大,最有利于生物质燃气的生成.

2.4 热解反应特性指数分析

采用挥发分综合释放特性指数 D 来表征各试样的热解反应特性^[7], D 值的计算公式为

$$D = \frac{(dw/d\tau)_{\max} (dw/d\tau)_{\text{mean}}}{t_s t_{\max} \Delta t_{1/2}}$$

式中: t_s 为挥发分初始析出温度,°C; t_{\max} 最大失重速率温度,°C; $(dw/d\tau)_{\max}$ 为最大失重速率,%/min; $(dw/d\tau)_{\text{mean}}$ 为平均失重速率,%/min; $\Delta t_{1/2}$ 表示 $(dw/d\tau) / (dw/d\tau)_{\max} = 1/2$ 的温度区间,°C.

具体结果参见表 2,玉米芯的挥发分初始析出温度为 183 °C,与花生壳较为接近 (186 °C),而

稻壳和稻秸较高,分别为 227 °C 和 204 °C,这说明玉米芯热解时的挥发分较易析出,而稻壳较难析出,需要提供更多热量达到其挥发分初始析出温

度.从总失重来看,玉米芯 > 稻秸 > 花生壳 > 稻壳,因此,固体剩余物稻壳 > 花生壳 > 稻秸 > 玉米芯.

表 2 不同生物质的热解特性参数
Table 2 Specific pyrolysis characteristics parameters of different biomass

样品	$t_s/^\circ\text{C}$	$t_{\max}/^\circ\text{C}$	$\Delta t_{1/2}/^\circ\text{C}$	$(dw/d\tau)_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$(dw/d\tau)_{\text{mean}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	D	总失重 $w/\%$
玉米芯	183	334.4	69	-17.00	-1.29	5.19×10^{-6}	77.23
花生壳	186	355.7	73	-12.48	-1.14	2.95×10^{-6}	68.36
稻壳	227	355.8	48	-14.00	-0.85	3.07×10^{-6}	51.05
稻秸	204	331.6	53	-13.36	-1.17	4.36×10^{-6}	69.96

分析表 2 可知,玉米芯的挥发分综合释放特性指数 D 值最高,花生壳的最低,而稻壳和稻秸居中,挥发分综合释放特性指数排序为玉米芯 > 稻秸 > 稻壳 > 花生壳,这说明玉米芯的热稳定性最低,最有利于热解,而稻壳在该 4 种生物质中的热稳定性最高,花生壳和稻秸的热稳定性则居于中间.

3 温度对气相产物析出的影响

生物质的热解就是纤维素、半纤维素和木质素等组分热解的综合过程^[8-9].图 4 是生物质热

解过程产生的小分子可燃气相产物(CO , H_2 , CH_4)随温度升高的变化曲线.从图 4 看出,随着温度的升高,玉米芯、稻壳和稻秸的 CO 析出在 340 ~ 380 °C 之间均出现离子强度减弱峰,而花生壳的 CO 释放则未出现任何峰值. H_2 的析出为单峰曲线. CH_4 在 360 ~ 400 °C 之间存在一个明显的主峰,而在 580 °C 出现一个微弱的侧峰.

从图 4 看出,在整个升温过程中,该 4 种生物质热解析出 CO 的离子流释放强度大小为:稻秸 > 稻壳 > 花生壳 > 玉米芯;析出 H_2 的强度为:稻秸 > 稻壳 > 玉米芯 > 花生壳;析出 CH_4 的强度排序为:稻秸 > 稻壳 > 玉米芯 > 花生壳.

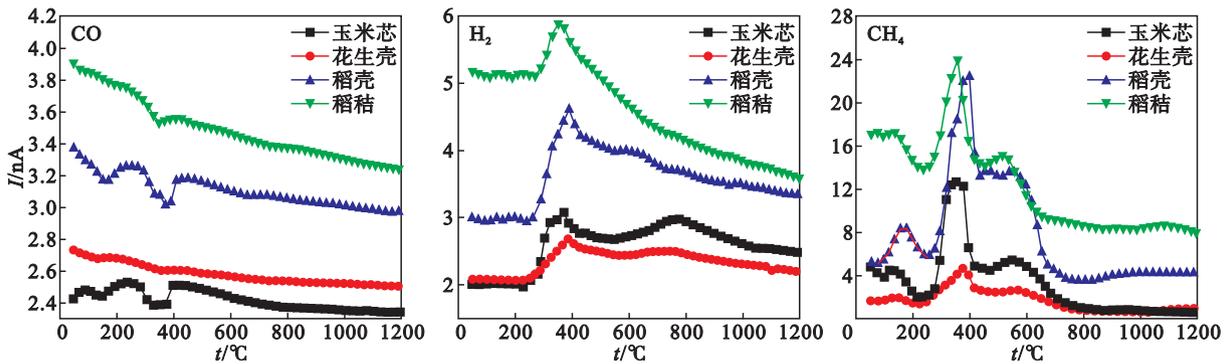


图 4 不同生物质热解气化过程中 CO , H_2 , CH_4 随温度的释放强度变化曲线
Fig. 4 CO , H_2 and CH_4 release against temperature during different biomass pyrolysis process

总体上看,稻秸产生的 CO , H_2 , CH_4 等小分子燃气的离子流强度均最高,其次为稻壳和玉米芯,而花生壳相对较低.由表 1 可知,该 4 种生物质中,花生壳的木质素含量最高,其纤维素和半纤维素的含量之和明显低于其他 3 种生物质,而纤维素和半纤维素热解可产生大量的挥发分气体.因此,可优先选用稻秸作为原料进行热解气化,以制备更加优质的生物质燃气.

4 热解动力学特性分析

生物质热解动力学方程可表示为

$$d\alpha/d\tau = kf(\alpha) = A\exp(-E/RT)f(\alpha). \quad (1)$$
式中: α 为生物质转化率, $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty)$; m_0 为生物质的初始质量分数,%; m_∞ 为生物质剩余的质量分数,%; m 为热解过程的质量分数,%; k 为反应速率常数, $k = A\exp(-E/RT)$, E 是表观活化能, kJ/mol ; R 是气体常数, $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是温度, K ; A 是频率因子, s^{-1} ; $f(\alpha)$ 是关于转化率 α 的函数, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n 为反应级数.

将 $\beta = dT/d\tau$ 代入式(1)中得

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E/RT)(1 - \alpha)^n. \quad (2)$$
这是热重动力学的基本表达式,对于方程

(2), 采用 Coats - Redfern 方法 (C - R 法)^[10] 得

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, (n = 1); \quad (3)$$

$$\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, (n \neq 1). \quad (4)$$

利用热解失重动力学模型来描述样品在非等温试验中, 针对失重剧烈的主反应阶段求取动力学参数时, 转化率、温度和时间可以直接从热重试

验数据中获得, 由直线斜率和截距可算出 E 和 A 的值。

采用试算法, 对 n 取多个值, 对 4 种原料的热解主反应区构建热解的表观反应动力学模型, 通过对热重数据拟合处理, 对数据的线性相关性采用最小二乘法计算拟合残差来描述. 结果表明反应级数 $n = 1$ 时的线性程度较高, 因此用 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标进行拟合, 各参数如表 3 所示。

表 3 试验样品的动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of experimental sample

样品	温度范围/℃	拟合方程	活化能 $E/(kJ \cdot mol^{-1})$	频率因子 A/s^{-1}	线性指数 R
玉米芯	288 ~ 380	$Y = 2.63013 - 9.495X$	78.94	4.39×10^4	0.99535
花生壳	283 ~ 384	$Y = -3.28606 - 6.315X$	52.51	7.87×10^3	0.99711
稻壳	315 ~ 397	$Y = 4.68921 - 11.835X$	98.40	4.29×10^4	0.98775
稻秸	300 ~ 389	$Y = -2.14476 - 6.986X$	58.80	2.73×10^3	0.95470

从计算结果看出, 线性指数均大于 0.95, 表明级数 $n = 1$ 可以接受, 即 $f(\alpha) = 1 - \alpha$. 4 种生物质的活化能为稻壳 > 玉米芯 > 稻秸 > 花生壳, 稻壳的活化能最高, 说明其热解初始温度较高, 需要消耗更多外部能量, 而且稻壳的热解特性指数最低, 说明该 4 种生物质中, 稻壳的热解耗能相对较大, 动力学参数计算结果与热重试验分析保持良好的一致性。

5 结 论

1) 生物质热解大致可分为 3 个阶段: 失水预热解、挥发分析出和炭化阶段; 玉米芯的热解总失重为 75%, 花生壳、稻秸和稻壳为 65%, 60% 和 40%; 热解动力学特性与试验结果基本保持一致。

2) 生物质在热解初期存在由水分蒸发引起的吸热峰; 200℃ 以后, 纤维素和半纤维素开始裂解并伴随剧烈放热. 利用挥发分释放特性指数来综合分析生物质的热解特性: 升温速率为 20℃/min 时, 玉米芯 > 稻秸 > 稻壳 > 花生壳, 表明玉米芯和稻秸的热稳定性较低, 而稻壳和花生壳相对较高。

3) 生物质热解气体的来源和释放途径的不同造成气体析出强度的不同, 稻秸释放小分子燃气的强度最高, 而稻壳和玉米芯次之, 花生壳最低。

参考文献:

[1] Sharma A, Pareek V, Zhang D K. Biomass pyrolysis—a

- review of modelling, process parameters and catalytic studies [J]. *Renewable and Sustainable Energy*, 2015, 50 (10): 1081 - 1096.
- [2] 冉景煜, 曾艳, 张力, 等. 几种典型农作物生物质的热解及动力学特性 [J]. *重庆大学学报*, 2009, 32(1): 76 - 81.
(Ran Jing-yu, Zeng Yan, Zhang Li, et al. Pyrolysis and kinetics characteristics of typical crop biomasses [J]. *Journal of Chongqing University*, 2009, 32(1): 76 - 81.)
- [3] Williams P T, Horne P A. The role of metal salts in the pyrolysis of biomass [J]. *Renewable Energy*, 1994, 4 (1): 1 - 13.
- [4] Davidsson K O, Korsgren J G, Pettersson J B C, et al. The effect of fuel washing techniques on alkali release from biomass [J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 137 - 142.
- [5] Haensel T, Comouth A, Lorenz P, et al. Pyrolysis of cellulose and lignin [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255 (18): 8183 - 8189.
- [6] Maciel A V, Job A E, Nova M W, et al. Bio-hydrogen production based on catalytic reforming of volatiles generated by cellulose pyrolysis: an integrated process for ZnO reduction and zinc nanostructures fabrication [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(3): 1121 - 1129.
- [7] 陈晓平, 顾利锋, 韩晓强, 等. 污泥及其与煤混合物的热解特性和灰熔融特性 [J]. *东南大学学报 (自然科学版)*, 2008, 38(6): 1038 - 1043.
(Chen Xiao-ping, Gu Li-feng, Han Xiao-qiang, et al. Pyrolysis characteristics and ash fusion property of sludge and blended fuel of sludge and coal [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2008, 38 (6): 1038 - 1043.)
- [8] Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 62(2): 331 - 349.
- [9] Cao R, Naya S, Arlaga R. Logistic approach to polymer degradation in dynamic TGA [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(1): 667 - 674.
- [10] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Nature*, 1964, 201: 68 - 69.