

稻壳和稻草的热重-质谱分析及其反应动力学

姚锡文, 许开立, 贾彦强, 张秀敏

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 采用热重-质谱(TG-MS)联用对比研究了氮气气氛中稻壳和稻草在升温速率分别为 5, 20 °C/min 时的热解行为, 分析得到了稻壳和稻草热裂解过程产生的小分子气相产物(CO, CO₂, CH₄, H₂) 随温度和升温速率变化的释放规律。结果表明: 稻壳和稻草的热解过程可分为脱水干燥预热解阶段、挥发分析出快速热解阶段和残余物裂解炭化阶段; 稻草热解总失重率约为 75%, 稻壳约为 55%, 而且稻草的热解特性指数高于稻壳; 稻草热解释放生物质燃气主要成分(CO, CH₄, H₂) 的离子流强度明显高于稻壳; 用 Coats-Redfern 法计算生物质的热解动力学参数, 表观活化能和挥发分初始析出温度均是稻草 < 稻壳, 这与实验结果吻合, 表明相同条件下稻草的热解性能优于稻壳。

关 键 词: 生物质; 稻壳; 稻草; 热重-质谱; 热解动力学

中图分类号: S 216 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)03-0426-05

Thermogravimetric-Mass Spectrometry Analysis and Pyrolysis Kinetic of Rice Husk and Rice Straw

YAO Xi-wen, XU Kai-li, JIA Yan-qiang, ZHANG Xiu-min

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XU Kai-li, E-mail: kaili_xu@aliyun.com)

Abstract: In the nitrogen atmosphere, thermogravimetry-mass spectrometry (TG/MS) was used in combination to compare the pyrolysis behavior of rice husk and rice straw at the heating rates of 5 °C/min and 20 °C/min, and the release rule of small molecule gas (CO, CO₂, CH₄, H₂) product with the change of temperature and heating rates was obtained. The results show that the pyrolysis process of rice husk and rice straw can be divided into dewatering and drying warm-up solution stage, volatile component precipitation fast pyrolysis stage and residue pyrolysis carbonization stage. The total weight loss rate of rice straw pyrolysis is about 75%, while rice husk is about 55%, and the index value of rice straw pyrolysis characteristics is higher than that of rice husk. The release intensity of ion current of main biomass gas composition (CO, CH₄ and H₂) in the rice straw pyrolysis process is obviously higher than that of rice husk. The pyrolysis kinetic parameters were calculated by using Coats-Redfern method. The apparent activation energy and volatile component initial precipitation temperature of rice straw are lower than those of rice husk, which accord with the results of experiment, and indicate that the pyrolysis performance of rice straw is better than that of rice husk under uniform conditions.

Key words: biomass; rice husk; rice straw; thermogravimetric-mass spectrometry; pyrolysis kinetics

生物质能是由太阳能转化而来的以化学能形式储藏在生物质中的能量,是仅次于石油、煤炭和天然气的第四大能源^[1]。我国农业生物质资源品

种多、数量大且分布广,而只有少量的农业废弃物采用热化学转化技术转化成清洁能源,目前仍有大量生物质资源被废弃和浪费。

收稿日期: 2015-01-05

基金项目: 农业部农村能源综合建设资助项目(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。

作为水稻加工后的农业废弃物,稻壳和稻草产量大且便于收集,文献[2]表明仅 2008 年全国稻壳和稻草的总产量就高达约 1.2×10^8 t,相当于 5.3×10^7 t 标准煤,而且稻壳和稻草富含可降解成分,是一种储量巨大的清洁可再生能源.

目前,国内外对稻壳和稻草热解特性方面的研究仍不够深入全面^[3-4],因此,为了深入理解稻壳和稻草热解的反应机理,掌握热解过程中主要产生的不凝性小分子气相产物(CO , CO_2 , CH_4 , H_2)随温度和升温速率变化的规律,笔者采用热分析仪与质谱仪联用对稻壳和稻草的热解特性及

其动力学进行对比研究,本研究对于实现生物质资源的高效利用与洁净燃烧有着重要意义.

1 实 验

1.1 实验原料及特性

实验样品取自辽宁省沈阳市周边农村的稻壳和稻草,实验分析前先将样品通过粉碎机粉碎,筛选粒径小于 0.25 mm 的颗粒,然后置入干燥箱,在 105 ℃ 下干燥 2 h. 实验所用稻壳和稻草的工业分析、元素分析和组分分析见表 1.

表 1 实验样品的工业分析、元素分析和组分分析
Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and componential analysis of experiment samples

试样	工业分析 $w/\%$				元素分析 $w_{\text{daf}}/\%$					组分分析 $w_{\text{ad}}/\%$		
	V_{ad}	M_{ad}	FC_{ad}	A_{ad}	C	H	O	N	S	纤维素	半纤维素	木质素
稻壳	62.45	7.3	12.53	17.72	38.37	6.59	34.22	0.51	0.21	30.4	28.7	24.3
稻草	64.63	8.56	13.39	13.42	36.01	4.5	32.9	0.63	0.14	33.8	23.9	15.6

注:V—挥发分;M—水分;FC—固定碳;A—灰分;ad—空气干燥基;daf—无灰干燥基.

1.2 实验设备及内容

采用德国耐驰公司生产的 STA449 F3 型同步热分析仪(−150 ~ 1 650 ℃)对样品进行 TG - DTG - DSC 热分析,并通过与 QMS 403D 型质谱仪(质量范围:1 ~ 300 amu(原子质量单位);离子源:电子冲击,特殊交叉射线)联用连续监测热解过程中小分子气体随温度和升温速率变化的离子流强度曲线.

在室温下将 5 mg 左右试样放入炉体中的 DSC - cp 高精度试样支架上,通入流量为 30 mL/min 的高纯氮气(纯度为 99.99%)保护,使试样在惰性气氛中完成热解. 设置加热炉升温程序,升温速率分别为 5, 20 ℃/min, 初始温度为室温,加热终温为 1 200 ℃,实验压力为 101.325 kPa,对样品质量变化(TG 曲线)和热流变化(DSC 曲线)及逸出气体的成分进行同步记录. 实验完成后,继续用氮气将试样冷却至室温后取出残留物. 每种实验结束后,做一个相同条件的空白实验来消除系统误差.

2 稻壳与稻草的热解特性对比

2.1 热解过程 TG - DTG - DSC 曲线分析

图 1 是稻壳和稻草在同一升温速率 20 ℃/min 热解过程的 TG - DTG - DSC 曲线. 从图 1 中可以看出,稻壳和稻草的热解过程大致可划分为三个阶段:第 I 阶段从室温到 210 ℃ 左右,

属脱水干燥阶段,对应稻壳和稻草的 DTG 曲线在约 110 ℃ 都出现一个明显的肩状峰,这是因为生物质自由水挥发而结合水解析脱水反应所致. 从

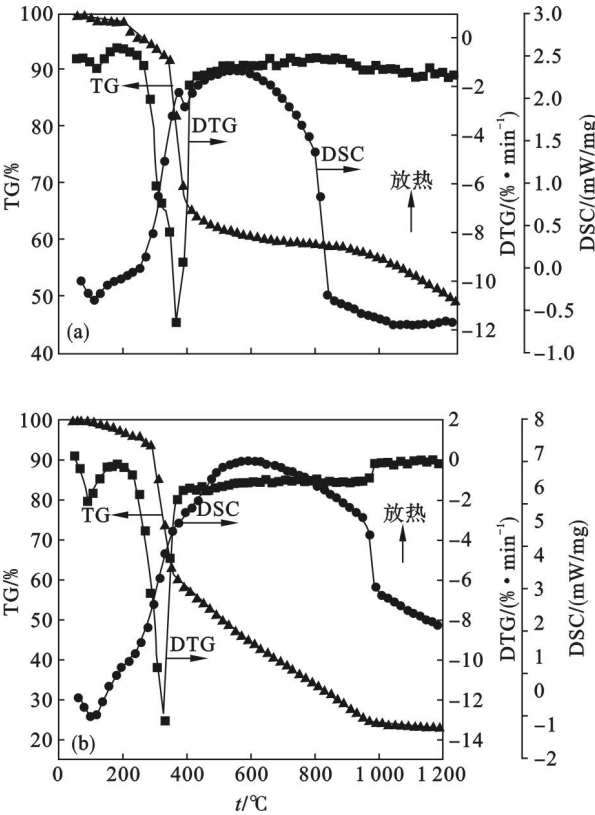


图 1 稻壳和稻草热解 TG - DTG - DSC 曲线
($\beta = 20$ ℃/min)
Fig. 1 Pyrolysis TG-DTG-DSC curves of rice husk and rice straw ($\beta = 20$ ℃/min)
(a)—稻壳; (b)—稻草.

二者的 DSC 曲线(向上表示放热,向下表示吸热)看出,在 105 ~ 110 ℃之间均存在一个微弱的吸热峰,该吸热峰是由于生物质水分的蒸发,低馏分物质热解需从外部吸收热量造成。

第 II 阶段在 210 ~ 400 ℃左右,属快速热解阶段,该阶段内 TG 曲线急剧下降,是生物质热解挥发分析出主要阶段,对应于 DTG 曲线出现尖锐的失重速率峰,稻壳的最大失重速率为 -12.06 % /min,对应峰温约为 356.1 ℃,而稻草的最大失重速率为 -13.39 % /min,对应峰温约为 331.8 ℃. 热解过程的差异主要与各组分含量不同有关,而随温度变化时的各组分反应程度也不同,该阶段 DSC 曲线平稳上升. 该温度区间纤维素和半纤维素迅速裂解并释放大量热量。

第 III 阶段是从 400 ℃至终温,属残余物裂解的炭化阶段,该过程主要发生木质素的热解. 木质素热裂解会生成较多的焦炭,因此该阶段试样的失重速率明显降低,至 1 200 ℃时,主要生成灰分和碳残渣等. 稻草热解全过程的总失重率(75%)大于稻壳(55%),这种差异主要决定于稻草在 400 ℃以后的热解失重过程. 从图 1b 可以看出,稻草在 400 ℃后仍有明显的失重;由表 1 可知,稻草中的挥发分含量较高,而生物质挥发分含量基本决定热解总失重率的大小,因此稻草的总失重率高于稻壳. 400 ℃以后,稻壳和稻草的 DSC 曲线回落,因为 400 ℃以后,纤维素和半纤维素的热

解基本结束,而木质素热解相对缓慢。

2.2 热解反应特性指数计算

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^[5], D 值越大,表明样品的挥发分析出特性越好,热解反应越容易进行. 在不考虑反应初期水分析出和后期无机盐分解的情况下,对于挥发分析出, D 值的计算公式为

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

式中: t_s 为挥发分初始析出温度, ℃, DTG 曲线上对应失重率 0.1 mg/min 的温度; t_{\max} 为挥发分最大失重率对应的温度, ℃; $(dw/d\tau)_{\max}$ 为挥发分最大失重速率, % /min; $(dw/d\tau)_{\text{mean}}$ 为挥发分平均失重速率, % /min; $\Delta t_{1/2}$ 为对应于 $(dw/d\tau) / (dw/d\tau)_{\max} = 1/2$ 的温度区间, 即半峰宽, ℃.

各参数数值见表 2, 结合 TG 和 DTG 曲线可以看出, 稻壳的挥发分初始析出温度为 227 ℃, 高于稻草的初始析出温度 206 ℃, 而挥发分初始析出温度 t_s 通常可作为判断生物质热稳定性的关键指标, t_s 越高说明试样的热稳定性越高. 由此可知, 稻壳的热稳定性高于稻草, 不易热解。

指数 D 越大, 生物质越容易热解, 从表 2 明显看出, 稻草的热解特性指数大于稻壳, 即稻草的热解性能优于稻壳. 因此, 气化站制备清洁能源时应优先选用稻草作原料进行热解气化。

表 2 不同生物质的热解特性参数 ($\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$)
Table 2 Pyrolysis characteristics parameters of different biomass ($\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$)

试样	$t_s/^\circ\text{C}$	$t_{\max}/^\circ\text{C}$	$\Delta t_{1/2}/^\circ\text{C}$	$(dw/d\tau)_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$(dw/d\tau)_{\text{mean}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	D	总失重 $w/\%$
稻壳	227	355.8	48	-14.00	-0.85	3.07×10^{-6}	51.05
稻草	204	331.6	53	-13.36	-1.17	4.36×10^{-6}	69.96

2.3 热解主要小分子气相产物的释放特性

以升温速率分别为 5, 20 ℃/min 时稻壳和稻草热解过程中小分子气体产物 (CO, CO₂, CH₄, H₂) 的释放特性为例, 进行对比分析。

图 2 是生物质在升温速率为 5, 20 ℃/min 时各种小分子气体的质谱图. 分析图 2 可得:

1) 不同升温速率下稻壳和稻草产生的各种小分子气体随温度的析出曲线存在差异, 这与不同气体的释放途径和来源不同有关, 释放峰可能是多种组分热解产生同一气体叠加而成。

2) 5 ℃/min 的低升温速率条件下: 稻壳和稻草热解过程 CO 和 H₂ 均未见明显的析出峰; 稻壳的 CO₂ 的析出峰分别在 340 ℃和 550 ℃左右, 稻草则只在 310 ℃存在一个析出峰; 稻壳的 CH₄ 析

出为单峰曲线, 而稻草未见 CH₄ 的析出峰。

3) 20 ℃/min 条件下: 稻壳和稻草热解过程中 CO 的析出未见释放峰; H₂ 的离子流变化都是单峰曲线; CH₄ 存在一个主峰和两个侧峰, 两种生物质产生 CO₂ 的释放趋势基本一致。

4) 同种生物质进行热解, 升温速率为 20 ℃/min 时各气体的释放强度明显高于 5 ℃/min, 说明较高的升温速率有助于不凝性小分子气体的释放。

5) 稻壳和稻草在相同条件下热解气化制取生物质燃气时, 稻草产生的生物质燃气(主要成分是 CO, H₂ 和 CH₄) 的离子流释放强度均明显高于稻壳, 这主要与二者的各组分含量不同有关。

由表 1 可知, 稻壳和稻草的组分含量排序为

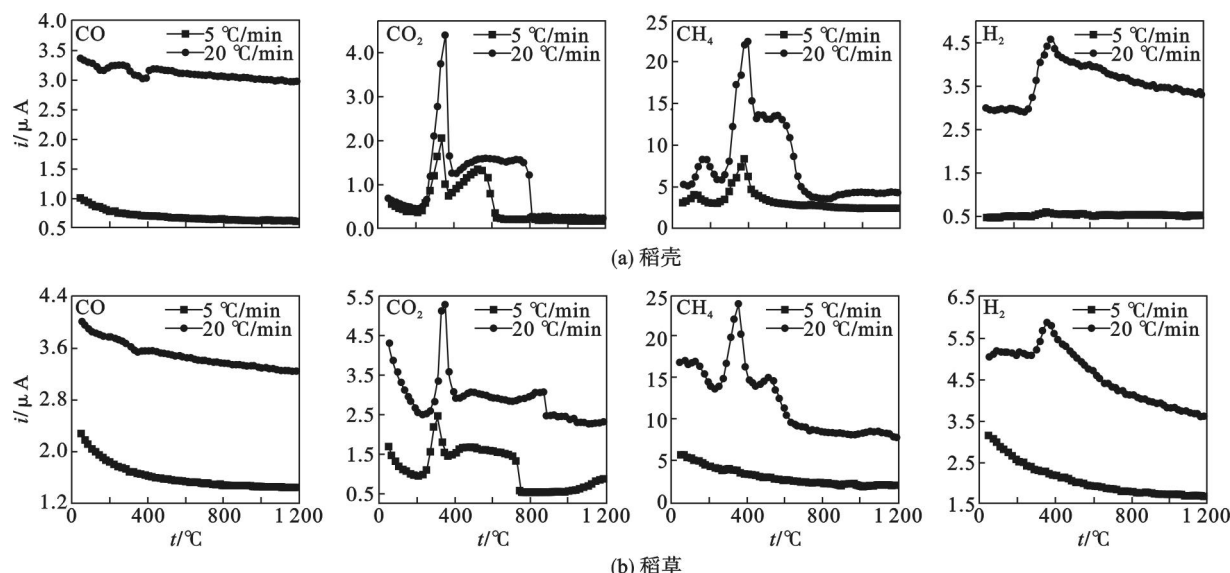


图2 稻壳和稻草在升温速率为5,20 °C/min时热解释放出CO,CO₂,CH₄,H₂随温度的变化曲线

Fig. 2 Change curves of CO,CO₂,CH₄,H₂ released with temperature in the pyrolysis process of rice husk and straw at heating rate of 5&20 °C/min

纤维素>半纤维素>木质素,从生物质组分热裂解角度分析,纤维素和半纤维素在稻壳和稻草的热解过程中起主导作用。

1) CO析出范围较广,主要是通过纤维素热裂解时挥发分中不稳定的羧基断裂生成,通过重整和异构化反应断裂生成CO,半纤维素热裂解过程CO的生成来自高温下一次挥发分的二次裂解^[6]。

2) 低温热解阶段时CO₂的析出主要来自纤维素和半纤维素中糖、醛、酸结构的一次裂解^[7]。从图2可知,CO₂的释放峰主要出现在小于500 °C的低温段,这是因为纤维素和半纤维素的热解在大于500 °C的高温段已经基本完成。

3) CH₄主要来自半纤维素和木质素中甲氧基的裂解^[8],20 °C/min的升温速率下,CH₄的析出有2个峰,主峰的强度较高,而肩状峰强度较低。

4) H₂主要来源于纤维素的热解,在120~230 °C之间,纤维素发生预裂解,高分子内的氢键断裂生成大量氢气;半纤维素热裂解产生的H₂主要在500 °C以上生成;木质素热解产生的H₂一般来自C=C双键和C—H基团的裂解和变形^[9]。

3 热解动力学分析

热解过程动力学方程可表达为

$$d\alpha/d\tau = kf(\alpha) = A\exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (2)$$

式中: α 为反应转化率, $\alpha = (w_0 - w)/(w_0 - w_\infty)$, w_0 为试样初始质量分数,% , w_∞ 为不能热解的残

余物的质量分数,% , w 为试样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, A 是频率因子,s⁻¹; $f(\alpha)$ 是转化率 α 的函数,对简单反应可取 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n 为反应级数。将 $\beta = dT/d\tau$ 代入式(2)得

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E/RT)(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

按不同的方法对式(3)进行处理,能够获得不同的热解动力学方程表达式。采用Coats - Redfern^[10]法对式(3)进行变量分离,然后通过积分整理得到

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

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

对于一般反应区和大部分 E 而言, $2RT/E < 1$,故等号右边第一项可视为常数。用左边的对数值对 $1/T$ 做图能得到1条斜率为 $-E/R$ 的直线,其截距为等号右边第一项的值,则由直线斜率和截距即可求出 E 和 A 。作者采用试算法,对 n 取不同值,构建热解主反应区的动力学模型,用最小二乘法计算残差来描述拟合结果的线性相关性。

图3是以 $\ln[-\ln(1 - \alpha)/T^2]$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标的拟合直线,通过拟合计算发现, $n = 1$ 时的线性关系良好。表3是分别由直线斜率和截距算得的活化能 E 、频率因子 A 及相关系数 R 值。

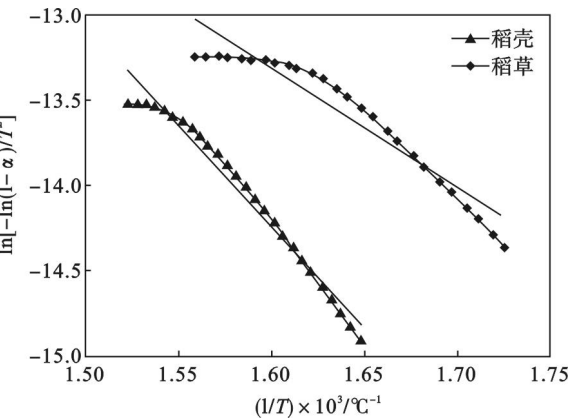


图3 稻壳和稻草热解 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 和 $1/T$ 的关系

Fig. 3 The $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]-1/T$ curves of rice husk and rice straw pyrolysis

表3 稻壳和稻草的热解动力学参数 ($\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Table 3 Pyrolysis kinetic parameters of rice husk and rice straw ($\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

试样	$t/^{\circ}\text{C}$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R
稻壳	315 ~ 397	98.40	4.29×10^4	0.987 8
稻草	300 ~ 389	58.80	2.73×10^3	0.954 7

由表3可知,计算得到的数据拟合为直线的相关系数绝对值大于0.95,因此稻壳和稻草的热解过程均可由1级反应来描述.稻壳在升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的活化能为 $98.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,远高于稻草,而活化能越大,相同条件下,进行一定程度的转化需要消耗更多的能量,这与热解特性指数的计算结果基本保持一致.

4 结 论

- 1) 稻壳和稻草的热解过程中, $210\sim400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是其热解的主要失重阶段,稻草热解的总失重率约为75%,稻壳约为55%,这种差异主要决定于稻草在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后的热解过程,稻草中的挥发分含量明显高于稻壳,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后仍有明显的失重.
- 2) 稻草的热解特性指数高于稻壳,2种生物质的DTG曲线在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 都出现了由于自由水和结合水的解析脱水反应造成的肩状峰,对应DSC曲线存在一个吸热峰.稻壳的最大热解速率在 $356.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,而稻草的最大热解速率对应峰温约为 $331.8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 3) 稻草在热解过程中生物质燃气的离子流强度高于稻壳,不同升温速率下稻壳和稻草产生的气体随温度的析出存在差异,释放峰是由多种生物质组分热解产生同一气体叠加而成.
- 4) 采用Coats-Redfern方法计算出动力学参数,活化能和挥发分初始析出温度均是稻草小于稻壳,这与热重实验结果吻合,表明相同条件下稻草的热解性能优于稻壳.

参考文献:

[1] Bridgwater A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 91(2): 87-102.

[2] Zhou X P, Wang F, Hu H W, et al. Assessment of sustainable biomass resource for energy use in China[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(1): 1-11.

[3] 王久臣,戴林,田宜水,等.中国生物质能产业发展现状及趋势分析[J].*农业工程学报*, 2007, 23(9): 276-281. (Wang Jiu-chen, Dai Lin, Tian Yi-shui, et al. Analysis of the development status and trends of biomass energy industry in China[J]. *Transactions of CSAE*, 2007, 23(9): 276-281.)

[4] Mansaray K G, Ghaly A E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere[J]. *Biomass Technology*, 1998, 31(5): 13-20.

[5] 曾武勇,金晶,张号,等.两种典型污泥热解特性及动力学机理[J].*燃烧科学与技术*, 2013, 19(6): 544-548. (Zeng Wu-yong, Jin Jing, Zhang Hao, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics mechanism of two typical sludge[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2013, 19(6): 544-548.)

[6] Peng Y, Wu S. Fast pyrolysis characteristics of sugarcane bagasse hemicellulose[J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011, 45(9): 605-612.

[7] Muller-Hagedorn M, Bockhorn H, Krebs L, et al. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 68/69(supI): 231-249.

[8] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12): 1781-1788.

[9] Patwardhan P R, Dalluge D L, Shanks B H, et al. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8): 5265-5269.

[10] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201(1): 68-69.