

生物质的热解过程及其动力学规律

程世庆, 尚琳琳, 张海清

(山东大学 能源与动力工程学院, 山东 济南 250061)

摘 要: 采用热重分析法 (TGA) 对几种常见天然生物质 (稻秆、麦秆、玉米秆) 和其衍生物木质素、造纸废液颗粒等的热解过程及其动力学规律进行了研究. 实验中加热速率分别为 10, 20, 30 °C/min, 终温为 850 °C. 热解在氮气气氛下进行, 并用高纯氮气作为保护气体. 实验结果表明: 天然生物质的非等温热解只有 1 个剧烈失重阶段, 而木质素和造纸废液颗粒存在 2 个剧烈失重阶段. 生物质比煤的热解起始温度低, 热解速度快. 随升温速率的提高, 生物质的最大热解速度提高, 对应的峰值温度升高, 最终失重率呈下降趋势. 生物质的热解机理满足三维扩散 Jander 方程, 且随着升温速率的提高, 其活化能增大.

关键词: 生物质; 热解过程; 动力学; 热重分析

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

The pyrolysis characteristics of biomass and its dynamics law

CHENG Shi-qing, SHANG Lin-lin, ZHANG Hai-qing

(College of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics and dynamics of the natural biomass (including rice stalks, wheat stalks, corn stalks etc.) and their ramifications (lignin and paper mill sullage particles) were studied using the thermo-gravimetric analysis (TGA) method under different heating rate, which are 10, 20, 30 °C/min respectively. The terminal temperature of furnace is 850 °C and the high pure N₂ is used as reacting and protecting gas. The results show that: the natural biomass has only one fast agravic period, but the ramification has two. The starting decompose temperature of biomass is lower and the velocity is higher than that of the coal. With the rise of heating rate, the maximum decompose rate and its corresponding temperatures of biomass increases, but the final agravic quotient decreases. Pyrolysis mechanism of biomass is suitable for 3D diffuse Jander equation, and the activated energy increases with the rise of heating rate.

Key words: biomass; pyrolysis process; dynamics; thermo-gravimetric analysis (TGA)

生物质燃料是光合作用产生的有机可燃物的总称. 生物质能作为一种理想的可再生能源, 它来源广泛, 每年都有大量的工业、农业及森林废弃物产出. 在目前世界的能源消耗中, 生物质能消耗占世界总能耗的 14%, 仅次于石油、煤炭和天然气, 位居第 4 位. 与化石燃料相比, 生物质还具有低污染性, 其硫、氮含量低, 燃烧过程中的 SO_x, NO_x 排放较少, 另外生物质作为燃料时, 由于它在生长时需要的二氧化碳量相当于它燃烧时排放的二氧化碳的量, 因而对大气的二氧化碳净排放量近似于零, 可有效地减轻温室效

应^[1]. 作为一种可再生新能源, 开发利用生物质燃料不仅能缓解能源危机, 而且可以减轻环境污染, 同时节省能源. 与燃料煤相比, 生物质形成的时间短, 其结构疏松, 热解和燃烧过程具有自己的特点. 其中生物质的热解不仅是生物质气化和燃烧的必经步骤, 而且其本身就是一种产生高能量密度产物的独立工艺^[2].

生物质的热解作为生物质能研究开发的前沿技术已得到了较为广泛的重视, 作为一种复杂的高聚物, 生物质热解是一种非常复杂的物理化学过程, 热动力学研究能够揭示生物质热解过程的物理化学变化, 对揭示生物质热解规律有重要意义. 生物质的热解反应动力学也已得到广泛的研究, 特别是热分析技术的应用, 使其热解动力学研究取得了很大进展^[3~6]. 本文拟采用热重分析 (TGA) 方法, 研究 5 种生物质的热解过程, 确定其特征参数, 进一步得到其热解动力学模型.

1 实验系统与实验内容

1.1 实验系统

实验装置采用瑞士 Mettler - Toledo 公司的 TGA/SD-TA851e 热分析系统, 如图 1 所示. 该系统包括热重天平、热重/差热同步分析仪、高温恒温浴槽等.

1.2 实验内容

试验样品选择量大面广的农作物秸秆 - 稻秆、玉米秆和麦秆及生物质提取物木质素、生物质衍生物造纸废液颗粒为试验材料, 试验用煤选择某电厂烟煤. 试验前将各种试样磨细至 180 ~ 200 目 (0.074 ~ 0.098 mm), 在 120 °C 条件下烘干并混合均匀, 存入干燥器皿中待用.

实验具体方案: 称取 10 mg 生物质样品及试验煤样放入加盖的氧化铝坩埚内, 将坩埚置于热重分析仪的分析室内. 热分析仪通入高纯度氮气 (99.95%) 作为载气, 流量为 100 mL/min, 以保证能够及时地将气相产物带走, 避免二次反应对试样瞬间失重带来影响. 为保护热分析仪, 通入高纯度氮气作为保护气体, 流量为 30 mL/min. 热解实验采用程序升温, 升温速率分别选择 10, 20, 30 °C/min, 终温为 850 °C.

2 试验结果与分析

2.1 生物质的热解过程

图 2 为稻秆、麦秆、玉米秆在 20 °C/min 升温速率下的热重曲线和质量微分曲线. 由图 2 可见, 热解过程可以分成 3 个阶段: 加热、快速失重和缓慢失重. 第 1 个阶段从室温到 230 °C, 在该阶段中, 由于热分析仪持续升温, 样品失去表层水分, 质量略有下降. 第 2 个阶段处于 230 ~ 400 °C 范围, 该区域是热解过程的主要阶段, 试样的大部分失重发生在该区域, 失重率高达 60% 以上. 此阶段的微分值急剧变化, 微分曲线出现明显的峰, 峰值温度在 320 °C 左右. 在 20 °C/min 升温速率下, 稻秆的最大热解速率为 $-14.2 \mu\text{g/s}$, 对应峰值温度为 321 °C. 麦秆的最大热解速率为 $-16.3 \mu\text{g/s}$, 对应峰值温度为 322 °C. 玉米秆的最大热解速率为 $-14.8 \mu\text{g/s}$, 对应峰值温度为 311 °C. 最后一个区域处于 400 ~ 850 °C, 是残留物的缓慢分解过程, 并在最后生成灰分, 此时的微分值变化缓慢. 在不同升温速率下的热解过程都可以分成以上 3 个阶段, 但对应的特征参数有所差别. 煤热解的热重曲线和微分曲线如图 2 (d) 所示, 其热解过程与生物质差别不大, 但相对于生物质的热解, 其热解速度慢, 热解温度高. 煤样的热解集中在 400 ~ 550 °C, 最大热解速率为 $-3.9 \mu\text{g/s}$, 对应峰值温度为 464.3 °C.

图 3 为木质素和造纸废液颗粒在 20 °C/min 的加热速率下的热重曲线和微分曲线. 相对于秸秆类生物质, 木质素和造纸废液颗粒的热解更为复杂.

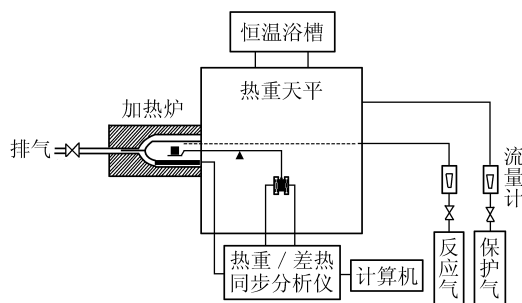


图 1 热分析仪系统

Fig. 1 Principle of thermal analyzer

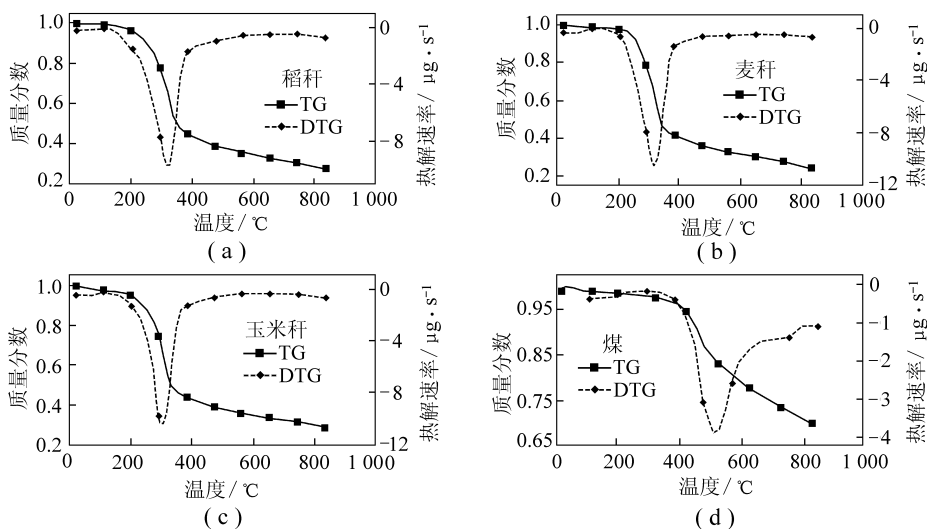


图2 生物质及煤在 20 °C/min 升温速率下的 TG, DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of biomass and coal pyrolysis in heating rate of 20 °C/min

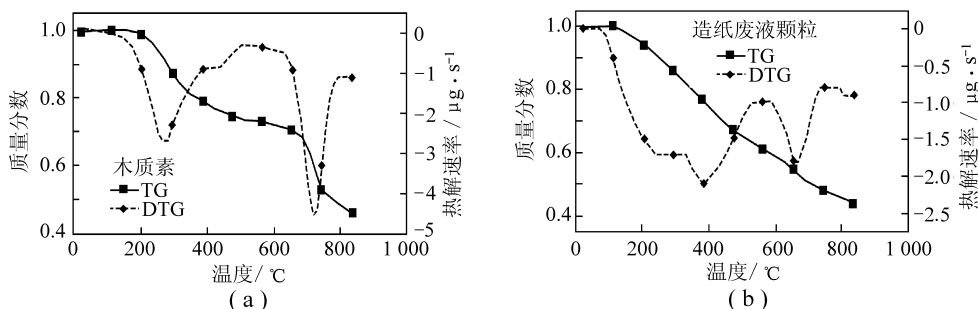


图3 木质素、造纸废液颗粒在 20 °C/min 升温速率下的 TG, DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of lignin and paper mill sillage particles pyrolysis in heating rate of 20 °C/min

由图 3 (a) 可见, 木质素的失重主要分为 5 个区域, 第 1 区域在 200 °C 之前, 该区域是样品的加热过程, 热重曲线平缓, 期间失重不明显. 第 2 个区域是 200 ~ 400 °C, 在这个范围内发生明显失重, 微分值变化迅速, 微分曲线出现第 1 个峰, 峰值温度约为 280 °C 左右. 第 3 个区域是在 400 ~ 650 °C, 在此区域失重趋于平缓, 微分值变化缓慢. 第 4 个区域是 650 ~ 750 °C, 在这个范围木质素进一步剧烈分解, 微分曲线出现第 2 个峰, 峰值温度约为 730 °C 左右, 并且热解速率达到整个过程的最大值. 第 5 个区域是 750 °C 以后的区域, 残余物缓慢分解.

由图 3 (b) 可见, 造纸废液颗粒的热重曲线和微分曲线相对于前几种生物质更加复杂, 在 200 ~ 800 °C 范围内一直保持着较大的热解速率. 热解微分曲线也出现 2 个明显的峰, 1 个峰值温度约为 380 °C, 另外 1 个约为 680 °C.

2.2 升温速率对生物质热解特性的影响

升温速率是热解过程的重要影响因素. 升温速率 β 增加, 样品颗粒达到热解所需温度的响应时间变短, 有利于热解; 但是, 升温速率的增加使样品与炉膛的温差变大, 样品颗粒内外的温差变大, 样品颗粒外部温度高, 颗粒内部温度低, 颗粒内部的热解气体来不及扩散, 有可能影响内部热解的进行. 因此, 升温速率对生物质热解特性的影响比较复杂.

表 1 为几种生物质样品在不同升温速率下的热解特征参数.

由表 1 可以看出, 随着升温速率 β 的升高, 各生物质的热解速率最大值 D_m 增大, 对应的峰值温度 T_m 升高, 半峰宽 $\Delta T_{1/2}$ 增大, 挥发分的释放高峰出现越早, 总体热解反应过程越集中. 图 4 为麦秆在 3 个不

表 1 不同升温速率下生物质样品热解特征参数

Table 1 Pyrolysis characteristic parameters of samples in different heating rates

生物质样品	$\beta/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	失重率	$D_m/\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta T_{1/2}/^{\circ}\text{C}$
麦秆	10	220.0	321.0	0.766 600	10.6	68
	20	219.1	322.0	0.716 611	16.3	78
	30	217.3	326.0	0.716 397	19.4	107
木质素	10	184.2	270.5/720.5	0.551 760	2.7	121
	20	203.2	289.0/738.3	0.536 400	4.7	147
	30	210.2	310.5/749.5	0.517 192	6.2	210
造纸废液颗粒	10	134.1	382.0/668.0	0.572 541	2.1	230
	20	135.7	388.0/682.0	0.556 932	3.9	277
	30	137.2	389.5/684.0	0.538 404	5.9	305

同升温速度下的质量微分曲线。从传热学角度分析,升温速率越高,炉膛与样品之间的温度差越大,样品颗粒内外的温差变大,热解气体来不及扩散,导致了样品热解反应过程发生偏移,挥发分的释放高峰滞后。另外,随着升温速率的提高,最大失重速率 D_m 增大,挥发分释放得越强烈,生物质的热解将变得越来越集中,但样品的最终失重率却呈下降趋势。另外,从表 1 还可以看出,对于天然生物质,随着升温速率的升高,热解起始温度 T_b 降低,挥发分析出越容易。而对于木质素等生物质衍生物,随着升温速率的升高,热解起始温度却随之升高。

2.3 生物质的热解动力学

利用热分析仪研究程序升温条件下生物质热解(非均相)反应时,可以采用等温均相反应的动力学方程,即

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k f(\alpha), \quad (1)$$

式中, α 为转化百分率, %, $\alpha = (G_0 - G)/(G_0 - G_1)$, 其中 G_0 , G_1 , G 分别为样品的初始质量、热解结束时样品的质量以及 t 时刻样品的质量; T 为温度, K; β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $f(\alpha)$ 为动力学模型函数, 表示物质反应速率与 α 之间所遵循的某种函数关系, 代表反应的机理, 被定义为 $G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$; k 为 Arrhenius 速率常数, 与 T 的关系式为 $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, 其中 k_0 为频率因子, min^{-1} ; E 为表观活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

动力学研究的任务就是设法获得上述式中表征某个反应过程的“动力学三因子”: E , k_0 和 $f(\alpha)$ 。本文用 Coats - Redfern 方法进行动力学处理, 具体过程如下:

对式(1)进行分离变量并积分, 得

$$G(\alpha) = \frac{k_0 R T^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

变换上式并两边取对数得

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{k_0 R}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

式(3)即为积分法的计算公式。如果反应机理选择正确, 则在升温速率 β 不变的情况下,

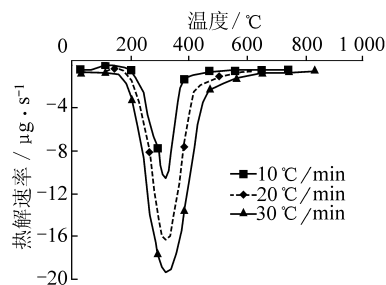


图 4 麦秆在不同升温速率下的 DTG 曲线
Fig. 4 DTG curves of wheat stalks pyrolysis in different heating rates

$\ln [G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 应是一条直线,直线的斜率为 $-E/R$,从而可以求出反应活化能 E ;直线的截距为 $\ln(k_0R/\beta)$,可以求出频率因子 k_0 .对于10种常用的热分解反应机理方程,按最小二乘法的原理,对 $\ln [G(\alpha)/T^2] \sim 1/T$ 进行线性回归,得到计算活化能.通过计算认为三维扩散 Jander 方程是最适合的反应机理方程,其相关系数最大,即 $f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$.

表2列出了由该机理方程得出的动力学参数.由表2可知,随着升温速率的提高,各生物质样品的活化能增大.

3 结 论

稻秆、麦秆、玉米秆等天然生物质的非等温热解实验曲线均包含3个阶段:加热、剧烈失重和缓慢失重;木质素的非等温热解曲线存在两个剧烈失重阶段;造纸废液颗粒的热解过程较前几种生物质的热解过程更为复杂.

与煤相比,各种生物质的热解起始温度低,热解速度快.在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下,稻秆、麦秆、玉米秆、木质素、造纸废液颗粒和煤的最大热解速度分别为 $14.2, 16.3, 14.8, 4.7, 3.9, 3.9\text{ }\mu\text{g/s}$,对应热解温度分别为 $197.6, 219.0, 173.6, 203.2, 135.7$ 和 $452.0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

随着升温速率的提高,各生物质样品的最大热解速度提高,对应的峰值温度升高,热解反应过程趋于集中,但样品的最终失重率却呈下降趋势.随着升温速率的升高,天然生物质的热解起始温度 T_b 降低,而生物质衍生物木质素的热解起始温度却随之升高.

生物质的热解机理满足 Jander 方程,即 $f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$,且随着升温速率的提高,各生物质样品的活化能增大.

参考文献:

- [1] 阴秀丽,吴创之,徐冰燕,等.有利于农业可持续发展的农村能源——生物质能[J].太阳能学报,2000,21(1):40~44.
- [2] 文丽华,王殊荣,骆仲决,等.生物质的多组分热裂解动力学模型[J].浙江大学学报(工学版),2005,39(2):247~252.
- [3] Raveendran K, Ganesh Anuradda, Khilar Kartic C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. Fuel, 1996, 75(8): 987~998.
- [4] 陈冠益,方梦祥,Andries J,等.生物质热解制煤气的动力学研究[J].太阳能学报,2003,24(3):381~385.
- [5] 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.
- [6] 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.

表2 不同升温速率下各生物质的热解动力学参数
Table 2 Pyrolysis dynamics parameters of samples
in different heating rates

样品	升温速率 / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	活化能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	相关系数	频率因子 / min^{-1}
稻秆	10	106.0	0.999 720	49 420 468
	20	108.5	0.998 187	103 430 579
	30	109.1	0.998 016	142 833 149
麦秆	10	125.4	0.999 509	3 060 967 002
	20	121.5	0.998 743	1 579 102 138
	30	116.7	0.998 241	728 790 667
玉米秆	10	112.2	0.996 308	315 945 664
	20	118.6	0.999 762	2 136 323 322
	30	116.4	0.999 951	2 335 140 874
木质素	10	76.2	0.999 011	26 365.2
	20	61.4	0.999 124	1 336.0
	30	54.8	0.998 696	385.4
造纸废液颗粒	10	16.6	0.990 262	0.020 126
	20	17.9	0.996 286	0.059 605
	30	19.1	0.997 560	0.116 312