



植物类生物质热解特性及动力学研究

王 昶, 徐 敬, 贾青竹

(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 使用美国 TA 公司的 Q50 热重分析仪对 5 种植物类木材生物质进行了热解的动力学研究, 样品粒径为 0.075 ~ 0.100 mm. 分别调查 3 种不同升温速率下热解温度对热解过程的影响, 通过对热重分析 (TG)、差分热重分析 (DTG) 曲线的分析, 建立了相应的反应动力学模型, 得到了不同木材的动力学方程中的表观活化能和频率因子, 为热解过程的工业化设计提供了基础数据.

关键词: 生物质; 热解; 热分析; 热重分析仪

中图分类号: TQ351.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510 (2007) 01-0008-05

Study on Characteristics and Dynamics of Pyrolysis Process of Wood Biomass

WANG Chang, XU Jing, JIA Qing-zhu

(College of Marine Science and Engineering,

Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The kinetic results of pyrolysis process for five kinds of floristic wood biomass were studied using TGA Q50 thermogravimetric analyzer. The size of diameter of sample was between 0.075 mm and 0.100 mm. The effect of different heating rate on pyrolysis process was investigated respectively. A correspondingly kinetic model of pyrolysis process was established based on TG and DTG analysis and frequency factor and activation energies of different kinds of wood were attained, providing basic data to commercial design of pyrolysis process.

Keywords: biomass; pyrolysis; kinetics parameters; thermogravimetric analysis

随着全球化石燃料的日益枯竭以及人类对石化产品需求的日益增多, 人们越来越关注可再生能源的发展, 生物质即是一种来源充沛, 环境友好的清洁能源. 在我国, 随着农林业的大力发展, 除了大量的木材类生物质以外, 在农村每年大约有 10 亿吨的农业废弃物 (如秸秆、稻壳等) 及大量的林业废弃物 (木屑). 秸秆类生物质除了用于返田以外, 还有大量的剩余. 因此, 若能充分利用生物质的各种热化学转化技术 (气化、液化、热解等), 将其高效地转化为可利用的洁净的燃料和高附加值的化工原料, 不仅能够一定程度上缓解能源危机, 而且可以实现废物再利用. 目前, 国内外学者在生物质热解技术方面开展了大量的工作^[1-7], 但很少有学者开展不同升温速度对生物质热解动力学影响因素的研究. 本研究就是探索升温速度的快慢与生物质热解动力学的关联性, 利用热重分析

仪研究木材类生物质热解过程, 分析此类生物质的热解规律, 为设计开发高效的生物质能转换设备提供一定的基础参数和理论指导.

1 材料与方法

1.1 实验样品

采用奥库曼 (产地非洲), 南美柚木, 胡桃木, 樟子松, 辐射松为试验材料, 实验前, 将不同种类的木材试样分别经粉碎机粉碎, 用泰勒标准筛分级, 取 150 ~ 200 目的颗粒作为热分解试样, 以达到充分热分解反应的效果, 消除颗粒粒径对反应的影响, 试样粒径: 0.075 ~ 0.100 mm.

1.2 实验设备与方法

采用美国 TA 公司的 Q50 TGA (Thermogravimetric

收稿日期: 2006-08-29

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (05YFJMJC12600)

作者简介: 王昶 (1958—), 男, 江苏人, 教授, 博士.

Analyzer)热分析仪.试验时,打开高纯度氮气(纯度99.99%)钢瓶的气阀确认钢瓶气压,将减压阀调整到0.14 MPa(1.4个大气压),将炉子关闭后要使样品在炉中保持10 min,将炉中的空气完全清除后再开始加热升温,升温速度分别采用10 K/min,20 K/min,30 K/min,每个试验结束后,作一个相同条件的空白试验,以消除系统误差.

2 结果与分析

2.1 实验样品的工业分析

本研究对5种木材做了工业分析,把各样品研磨成150~200目的颗粒,放入真空干燥箱,温度设定在

102 ℃,干燥2 h,可得到自然水分的量.把干燥后的样品用热重分析仪在氮气气氛下加热到900 ℃,保持稳定,从它的失重量可得到样品的挥发分量.再取5种木材样品放到马福炉中在900 ℃煅烧60 min,测定其灰分的量,固定碳的量可通过自然水分、挥发分和灰分的量获得.

实验数据如表1所示,可知木材中的挥发分含量相当高,在72%~79%.其中樟子松、辐射松的挥发分量最高,柚木的挥发分相对较低,而固定碳的含量最高,约占19%.这可能是由于柚木木质密度大,含有较多的不易分解、碳含量高而氧含量低的木质素.松类木材生长较快,灰分含量也相对较少.

表1 5种木材的工业分析(以质量分数计)

Tab.1 Proximate analysis of five kinds of wood

序号	木材名称	自然水分/%	挥发分/%	灰分/%	固定碳/%
1	奥库曼	7.47	76.22	0.53	15.78
2	柚木	8.21	72.55	0.47	18.77
3	胡桃木	7.62	76.06	0.33	15.99
4	樟子松	9.15	78.58	0.13	12.14
5	辐射松	8.24	77.22	0.28	14.26

2.2 实验样品热解曲线特征

木材类生物质由纤维素(40%~50%)、半纤维素(15%~20%)、木质素(20%~30%)及各种提取物组成,其组成元素也相近,基本上都是由碳、氢、氧、氮等元素组成.木材类物质加热后会发生热解,生成可燃气体(主要成分CO, H₂, CO₂, CH₄, C_mH_n等)、焦油和多孔固体焦炭.本文对奥库曼(产地非洲),南美柚木,胡桃木,樟子松,辐射松进行了热重试验,热解曲线如图1—图5所示,图中左边纵坐标为剩余物的质量分数即

TG-t曲线;右边纵坐标为失重变化率,即DTG-t曲线.

木材类生物质的热解是纤维素、半纤维素及木质素等有机组成成分的热解过程的叠加,而这些组成成分的主要热分解温度区域又有所不同^[8].半纤维热分解温度较低,在低于623 K的温度区域内就开始大量分解;纤维素主要热分解区域在523~773 K,热解后碳量较少,热解速率很快.由热重分析曲线(TG-t)可以看出:木材类生物质只有在被加热到473 K以后,其组分才会发生较快的热分解,形成较大的失重;失重明

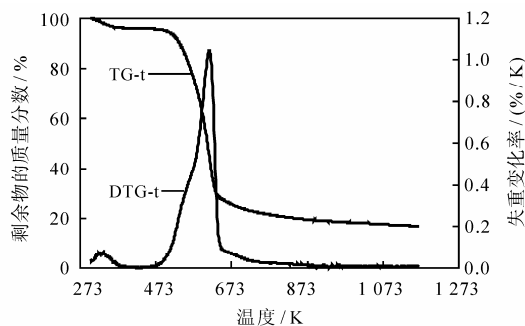


图1 奥库曼 $\phi=10$ K/min的热解曲线

Fig.1 Weight loss and weight loss rate of Aokuman at heating rate of 10 K/min

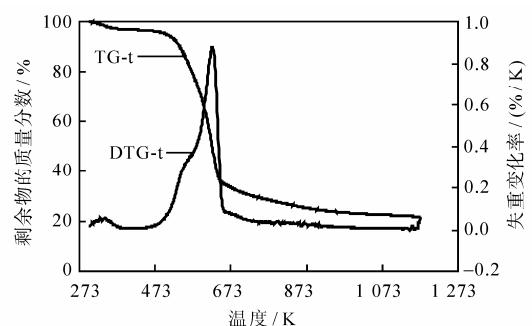


图2 南美柚木 $\phi=10$ K/min的热解曲线

Fig.2 Weight loss and weight loss rate of Teak of South America at heating rate of 10 K/min

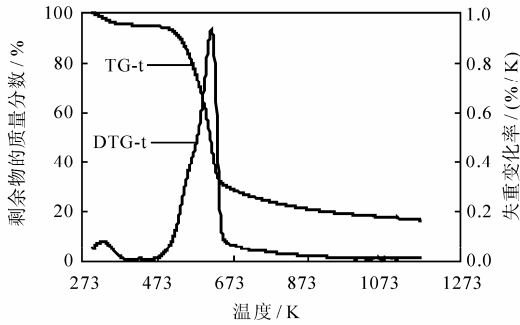


图3 胡桃木 $\phi=10$ K/min的热解曲线

Fig.3 Weight loss and weight loss rate of Walnut at heating rate of 10 K/min

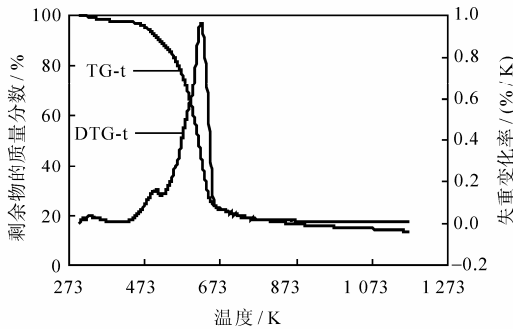


图4 樟子松 $\phi=10$ K/min的热解曲线

Fig.4 Weight loss and weight loss rate of Zhangzi pine at heating rate of 10 K/min

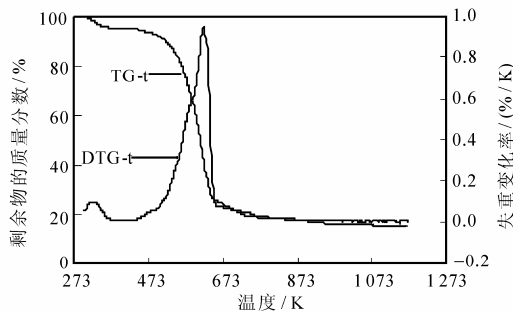


图5 辐射松 $\phi=10$ K/min的热解曲线

Fig.5 Weight loss and weight loss rate of Radiation pine at heating rate of 10 K/min

显阶段的温度范围为 473 ~ 673 K,在此温度区挥发分析出量约占整个温度区挥发分析出量的 70%~80%。由于纤维素主要热分解区域在 523 ~ 773 K,热解后碳量较少,热解速率很快,从图上可以看到在 673 K 以后曲线趋于平缓;由于木质素含碳量比纤维素和半纤维素高,所以分解速率明显的下降,但是分解仍在进行,一直到终温 1 173 K 样品失重的变化量很少,仅有 10%的失重量。在热解温度高于 673 K 以后,半纤维素和纤维素的热分解基本结束,而木质素较难热解,其热

解几乎跨越整个热解过程,因此高温区以木质素热解为主;由于木质素热解时形成较多的固定碳,因此木材类物质热重分析曲线 (TG-t)、差分热重分析曲线 (DTG-t) 在高温区趋于平缓。

木材组成成分复杂,组成上的差异会导致热解行为的不同。奥库曼、胡桃木、樟子松、辐射松的转化率比较接近,为 77%左右,柚木转化率最低,为 72%。这是因为柚木中含有比其他木材较多的木质素,而固定碳主要是来源于木质素的热解,导致柚木热解产生的固定碳大大多于其他几种木材;而 5 种木材的水分与挥发分含量相差不大,所以柚木的转化率明显低于其他木材。奥库曼的最大失重速率峰对应的温度最低,为 613 K,从另一方面表示了奥库曼中纤维素、半纤维素含量相对比其他几种木材要多,因为纤维素、半纤维素中氧含量较多、碳氧键受热易于断裂。柚木的最大失重速率峰对应的温度最高,为 624 K,说明柚木的热解主要在相对较高的温度区间内进行,此木材的木质素含量较高。

2.3 升温速率对热失重曲线的影响

升温速率对热解的影响比较复杂,升温速率增加,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,升温速率的增加使颗粒内外的温差变大,颗粒外层的热解气来不及扩散,有可能影响内部热解的进行。因此,生物质热解的快慢取决于这两个相反过程的主次关系。

图6为南美柚木在不同升温速率 (10 K/min, 20 K/min, 30 K/min) 下的热重分析曲线 (TG-t) 的对比图。

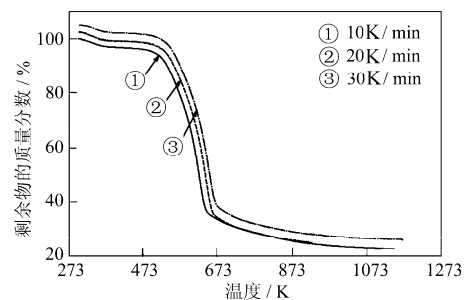


图6 南美柚木在不同升温速率下的热分解失重

Fig.6 Weight loss of teak of South America at different heating rates

从图中可以看出:随升温速率的升高,失重曲线向温度高侧移动,即在达到相同的失重量的情况下,所需的热解温度也越高。在相同的温度下,升温速率越低,热解越充分,挥发分析出量越多,余重越少。由图 1—

图 5 中的 TG-t 曲线及实验数据可知,当物料加热至 673 K 时,不同升温速率下各种木材挥发分析出量约为 70%~80%, 约占加热终温时挥发分析出总量的 90% 以上.实验样品在不同升温速率下其最终挥发分析出总量最大相差不大.

3 动力学模型的建立

由于木材类生物质组成中纤维素、半纤维素、木质素等主要的有机大分子成分结构复杂和多元性,热解反应比较复杂,热解的反应速度是升温速率、加热温度及热解产物的函数,在热解过程包括许多串行和并行的化学过程,反应过程较为复杂,根据化学反应中的质量守恒定律、Arrhenius 方程以及微商法,国内外许多专家学者都对热解过程进行了理论研究,并得出了多种动力学模型^[9-12].木材失重过程中的热分解反应可以简化为



其反应动力学方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

其中: α 是反应过程中的失重率, k 是速率常数,服从 Arrhenius 方程,有

$$k = A \cdot \exp(-E/RT)$$

其中: A 是频率因子 (min^{-1}), E 是表观活化能 (J/mol), R 是气体常数 ($\text{J/K} \cdot \text{mol}$). $f(\alpha)$ 的函数形式取决于反应类型或反应机制.一般可假设函数与温度 T 和时间 t 无关,只与反应过程的失重率 α 有关.对于简单反应可取 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$,所以

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) f(\alpha) \quad (2)$$

将升温速率 $\phi = \frac{dT}{dt}$ 代入式(2)中得

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) \cdot (1-\alpha)^n \quad (3)$$

对式 (3) 用 Coats-Redfern 法^[13]进行处理,分离变量积分整理并取近似值可得到:

$n=1$ 时

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

$n \neq 1$ 时

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

试验结果表明 5 种木材的热解都可以用单段一级反应过程来描述, $\frac{2RT}{E}$ 远小于 1, $\ln\left[\frac{AR}{\phi E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$.

可以看作常数,用 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图能得到一条直线,通过直线的斜率和截距可得 E 、 A 值,图 7 为 5 种木材在 $\phi = 10 \text{ K/min}$, $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 的活化能回归曲线,表 2 是其热解时的一般动力学方程及相关参数.

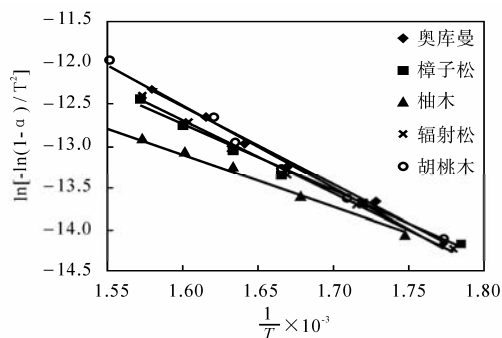


图 7 5种木材的活化能回归曲线

Fig.7 Activation energy curves of five kinds of lignum

从实验结果图7、表2可以看出,试验所用5种木材类生物质热分解动力学模型符合准一级动力学方程,且有较好的相关性.木材有机组成成分纤维素、半纤

表 2 5种木材 ($\phi=10 \text{ K/min}$) 热解一级动力学方程及相关参数

Tab.2 Linear kinetic equation and relative parameters of five kinds of lignum ($\phi=10 \text{ K/min}$)

木材种类	动力学方程	相关性系数 R^2	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/min^{-1}
奥库曼	$y = -9374.4x + 2.4723$	0.9954	77.939	1110835
樟子松	$y = -7925.3x - 0.0633$	0.9916	65.891	74392
柚木	$y = -6254.2x - 3.0922$	0.9939	51.997	2840
辐射松	$y = -8753.3x + 1.3184$	0.9950	72.775	327149
胡桃木	$y = -9795.3x + 3.1523$	0.9838	81.438	2291101

纤维素和木质素在各种木材种含量的差别,使各种木材类物质的热解过程不同.本实验得出的动力学参数在文献所报导^[14]的数值范围之内(活化能为 45 ~ 85kJ/mol,频率因子在 $10^3 \sim 10^7 \text{min}^{-1}$.热解速率方程不仅取决于活化能的大小,而且还取决于频率因子.在最大失重变化率附近的温度范围内(560 ~ 660 K)实验用木材的剧烈热解,遵循着一级反应变化规律,分别将实验得到的反应活化能 E 和相应的频率因子 A ,由 Arrhenius 方程,可得到 5 种木材的热解速率常数,其大小顺序依次为 $k_{\text{胡桃木}} > k_{\text{奥库曼}} > k_{\text{辐射松}} > k_{\text{樟子松}} > k_{\text{柚木}}$.其中柚木的化学反应速率常数远远小于其他几种木材,所以达到相同反应程度柚木所需的时间比其他 4 种木材长,反应温度也比其他木材高,即反应向高温区移动,如图 1—图 5 的 TG-t、DTG-t 曲线所示.实验所做动力学模拟符合木材热解的实际过程,5 种木材准一级动力学方程的建立,为实际工业化热解反应器的设计及热解气体的预算提供了必要的基础数据.

4 结 论

(1) 通过实验确定了 5 种木材类生物质的挥发分 75%左右,灰分为 0.13% ~ 0.53%,固定炭为 12.14% ~ 18.77%.

(2) 根据 TG-t 曲线可以看出木材类物质在 500 ~ 650K 时,其中的纤维素和半纤维素剧烈分解,释放出绝大部分的气体,占整体挥发分量的 80%左右.而木质素的分解跨越整个分解过程,在 673K 左右木质素的分解曲线将趋于平缓.在 DTG-t 曲线中木材的分解速率在 600K 时最大,说明此时纤维素和半纤维素的分解量达到顶峰.

(3) 木材类生物质样品在不同升温速率下的 TG-t 曲线对比图,10K/min,20K/min,30K/min 曲线是向温度升高的方向平移,在不同升温速率下的样品的挥发分依次减少,符合前人的实验研究规律^[9].

(4) 木材类生物质热分解动力学模型符合准一级动力学方程,本实验得出的动力学参数在文献所报导的数值范围之内^[14],活化能为 45 ~ 85kJ/mol,频率因子在 $10^3 \sim 10^7 \text{min}^{-1}$.

参 考 文 献:

- [1] Wang Y, Kinoshita C M. Experimental analysis of biomass gasification with steam and oxygen [J]. Solar Energy, 1992,49 (3): 153—158.
- [2] Narvez I, Orıo A, Aznar M P, et al. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed: Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas [J]. Ind Eng Chem Res, 1996,35: 2110—2120.
- [3] Pawel Stolarek, Stanislaw Ledakowicz. Pyrolysis kinetics of chitin by non-isothermal thermogravimetry [J]. Thermochimica Acta, 2005,433: 200—208.
- [4] E Cetin, R Gupta, B Moghtaderi. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiate pine char structure and apparent gasification reactivity [J]. Fuel, 2005,84: 1328—1334.
- [5] J M Mesa-Perez, L A B Cortez, J D Rocha, et al. Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slow pyrolysis in a fixed bed reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2005,86: 565—575.
- [6] Ates F, Putun A E, Putun E. Fixed bed pyrolysis of Euphorbia rigida with different catalysts [J]. Energy Conversion and Management, 2005,46(3): 421—432.
- [7] Jigisha Parikh, S A Channiwala, G K Ghosal. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels [J]. Fuel, 2005,84: 487—494.
- [8] 蒋剑春, 沈兆邦. 生物质热解动力学研究 [J]. 林产化学与工艺, 2003,23 (4): 1—6.
- [9] 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): 46—50.
- [10] 余春江, 骆仲泱, 方梦祥, 等. 一种改进的纤维素热解动力学模型 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2000 (5): 46—50.
- [11] 刘乃安. 林木热解动力学模型研究 [J]. 中国科技大学学报, 1998,28 (1): 40—48.
- [12] 余 玮, 吴新华. 八种原料及其主要成分热解的研究—木材热解机理初探 [J]. 林产化学与工业, 1989, 9 (3): 13—22.
- [13] A W Coats, J P Redfern. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature, 1964,201: 68—69.
- [14] 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.