

文章编号:1000-582X(2006)08-0044-05

重庆地区7种生物质的成分分析及热重实验*

朱 恂,李 刚,冯云鹏,廖 强

(重庆大学 工程热物理研究所,重庆 400030)

摘 要:对重庆地区的玉米秆、玉米芯、高粱秆、稻秸、麦秸、黄楠树、竹子等7种生物质进行了工业成分分析与干基化学组成分析,并用热重分析仪对7种生物质的热解特性进行了热重实验.通过对热失重曲线分析,研究了生物质种类、加热速率、样品粒径、压力对生物质热解特性的影响,得到了最大热解速率对应温度及反应活化能、频率因子等热解反应动力学参数.

关键词:生物质;工业分析;化学组成分析;热重分析

中图分类号:Q331

文献标识码:A

随着化石燃料的日趋紧张和环境污染的日益严重,生物质资源作为一种相对稳定的可再生清洁能源已日渐为世界各国所重视.我国生物质能资源相当丰富,资源总量每年可达6.5亿吨标煤以上,各类农业废弃物的资源量每年即有3.8亿吨标煤,其中稻秸、玉米秆、麦秸分别占31.3%、27.7%、16.0%^[1].由于生物质热解液化工艺可以得到高附加值的液体燃料和化学品,并具有取代石油的潜力,近年来得到了国内外的广泛关注.

目前,国内外学者在生物质热解技术方面开展了不少的研究工作^[2-4],但由于生物质随着种类和产地的不同,其组成也不同,而生物质的组成直接决定了热解的难易程度及热解产物的组成.研究生物质的组成及热解失重特性对生物质热解技术的发展具有重要的指导意义.笔者针对重庆农村的玉米秆、竹子、玉米芯等7种常见生物质进行了工业分析和化学组成分析,并利用热重分析仪研究了生物质热解的规律,为生物质热解原料的选择,以及设计、开发高效的生物质能转换设备提供依据.

1 实验设备及方法

1.1 实验样品

实验分析样品为重庆农村的玉米秆、玉米芯、高粱秆、稻秸、麦秸、黄楠树、竹子等7种常见生物质.分析前先自然风干试样(通风存放半年),并把试样粉碎成粒径小于0.25 mm的颗粒.

1.2 生物质成分分析方法

生物质成分分析包括工业分析与干基化学组成分析.生物质工业分析参照煤的工业分析方法,主要测定原料中水分、挥发分、灰分及固定碳的含量;生物质化学组成分析主要测定原料中纤维素、半纤维素、木质素和抽出物等的含量,其中抽出物包括热水抽出物与苯醇抽出物,半纤维素含量的测定利用2%硫酸水解法,木质素含量的测定利用72%浓硫酸水解法,纤维素含量采用减重法得到^[5-6].

1.3 生物质热解实验设备、方法及工况

生物质热解实验采用ZRY-1P型综合热分析仪,装置主要包括天平测量系统、微分系统、差热放大单元、温度控制系统、气氛控制系统和数据处理系统等.热分析仪精度为0.1 mg;实验时用 α - Al_2O_3 作参比物,放大量程设定为10 mg,加热温度范围为60~850℃.实验时,将样品混合均匀后放入坩埚中,通入100 mL/min的高纯氮气作保护气,将加热区的空气驱赶出去后,打开热分析仪的电源,加热样品,并继续通入氮气,使生物质在惰性气氛中进行等速升温热解,热天平自动记录重量的变化信号.实验工况如表1所示.

表1 生物质热解实验工况

工况	生物质粒径/mm	升温速率/℃·min ⁻¹	反应压力/MPa
1	<0.107	20	0.2
2	0.175~0.246	20	0.2
3	0.175~0.246	5	0.2
4	0.175~0.246	20	0.4

* 收稿日期:2006-03-27

基金项目:国家科技攻关计划资助项目(2003BA808A19-5)

作者简介:朱恂(1968-),女,江苏无锡人,重庆大学教授,博士,主要从事工程热物理领域内传质研究.

1.4 反应动力学参数的测定

固体物质的热分解反应速率^[7]一般可表示为

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

式中, α 为分解转化率, $\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \times 100\%$; τ 为分解时间; W_0 为生物质初始质量; W 为 τ 时刻对应的生物质质量, W_∞ 为分解终温时残余物质质量, E 为生物质的反应活化能, A 为频率因子, R 为气体常数, T 为绝对温度. 函数 $f(\alpha)$ 取决于反应机理, 对于简单反应, $f(\alpha)$ 一般可取 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, 其中 n 为反应级数. 将 $f(\alpha)$ 及升温速率 $\beta = \frac{dT}{d\tau}$ 代入式(1)可得到热分解反应动力学方程式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

采用 Coats - Redfern 法^[7-8]对式(2)分离变量积分并取对数可得到:

$$n = 1 \text{ 时} \\ \log = \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (3)$$

$$n \neq 1 \text{ 时} \\ \log = \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \log \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (4)$$

对一般的反应温区和大部分的 E 而言, $\ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ 均可看作常数. 因此, 当 $n = 1$ 时, 将 $\log \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图; 而当 $n \neq 1$ 时, 将 $\log = \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 均能得到一条直线, 拟合直线方程为:

$$y = \frac{E}{2.3RT} x + \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \quad (5)$$

通过此直线斜率和截距即可求生物质反应活化能 E 和频率因子 A . 分析实验数据发现, 生物质热解均可按一级反应来描述 ($n = 1$). 因此由实验数据及热分解反应动力学方程即可得出反应活化能、频率因子等生物质热解动力学参数.

2 实验结果与分析

2.1 生物质成分分析结果

重庆地区 7 种常见生物质的工业分析成分与干基化学组成的测定结果见表 2、表 3.

表 2 原料的工业分析成分 %

样品名称	水分	挥发分	灰分	固定碳
玉米秆	10.3	69.4	4.1	16.2
高粱秆	10.2	68.7	5.4	15.7
稻秸	8.5	63.0	14.7	13.8
麦秸	10.6	65.2	8.9	15.3
玉米芯	11.0	73.4	1.5	14.1
黄桷树	12.0	72.5	1.3	14.2
竹子	8.4	74.8	1.2	15.6

表 3 原料的干基化学组成结果 %

样品名称	抽出物	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
玉米秆	11.4	46.2	20.7	17.1	4.6
高粱秆	9.2	49.1	18.7	17.0	6.0
稻秸	13.6	30.2	21.7	18.5	16.0
麦秸	10.9	47.3	14.6	17.2	10.0
玉米芯	9.6	40.4	31.9	16.5	1.6
黄桷树	6.8	52.5	10.7	28.5	1.5
竹子	6.4	52.7	16.5	23.2	1.2

由表 2 可见, 7 种生物质水分普遍较高, 玉米芯、黄桷树、竹子挥发分较高, 灰分最低. 由表 3 可以看出, 竹子的纤维素含量最高, 玉米的半纤维素含量最高, 黄桷树的木质素含量最高. 由于生物质快速热解反应过程中, 生物油主要来自挥发分的裂解, 挥发分的含量直接决定着生物油产量的多少, 而生物质中的水分和灰分含量则严重影响着生物油的产量与品质. 在生物质的 3 种主要化学成分中, 半纤维素最易热解, 纤维素次之, 木质素最难热解且持续时间最长, 半纤维素、纤维素分解后主要生成挥发物, 木质素热解后主要生成碳. 所以低水分、低灰分、高挥发分及高半纤维素、纤维素含量与低木质素含量的生物质最适合作为生物质热解液化的原料. 在上述 7 种生物质中, 竹子、玉米秆、玉米芯是比较好的生物质原料, 其中选取玉米秆和竹子进行各影响因素的实验分析.

2.2 生物质热解实验结果与分析

2.2.1 生物质种类的影响

图 1 为 7 种生物质在实验工况 1 下对应的热重 (TG) 曲线和微商热重 (DTG) 曲线. 热重 (TG) 曲线反映了样品重量变化与温度的关系, 而微商热重 (DTG) 曲线则反映了样品重量随时间或温度的变化率. 由图可见, 生物质热解时主要分 3 个阶段, 首先是生物质自由水及一些抽出物的析出阶段. 然后是热裂解急剧失重阶段, 温度范围分布在 200 ~ 600 °C 之间, 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 93.8% ~ 97.2%. 该区发生了纤维素和半纤维素的大量分解, 以及木质素的软化和分解. 因此在该温度区域, 热解速率很快, 生物质 TG 曲线急剧下滑, DTG 曲线出现峰值; 热解的最后阶段为大于 600 °C 的缓慢失重阶段, 此阶段主要以木质素热解为主, 其分解过程非常缓慢, 热失重曲线及热解速率曲线趋于平缓.

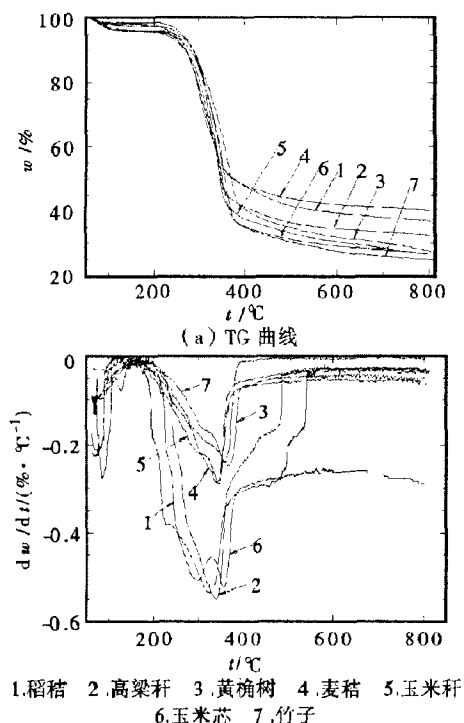


图1 不同种类生物质热重曲线

表4 生物质热解动力学参数

样品名称	$\theta_{max}/^{\circ}C$	$t/^{\circ}C$	$\alpha/\%$	拟合方程	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	A/min^{-1}	相关系数
稻秸	333	217 ~ 398	7.7 - 82.7	$y = -5\ 570.8x - 3.874\ 1$	46.3	2.31×103	0.984 6
高粱秆	344	240 ~ 367	7.7 - 82.7	$y = -7\ 800.3x - 0.182\ 2$	64.8	1.30×105	0.983 2
黄桷树	367	255 ~ 406	7.6 - 82.7	$y = -7\ 074.0x - 1.852\ 4$	58.8	2.22×104	0.997 0
麦秸	344	255 ~ 368	7.7 - 82.8	$y = -9\ 068.3x + 1.926\ 1$	75.4	1.24×106	0.996 6
玉米秆	346	240 ~ 380	7.6 - 82.7	$y = -7\ 201.6x - 1.147$	59.8	4.57×104	0.996 4
玉米芯	360	251 ~ 367	7.6 - 82.7	$y = -7\ 807x - 0.128\ 5$	64.9	1.37×105	0.995 5
竹子	362	268 ~ 374	7.6 - 82.8	$y = -9\ 010.4x + 1.523\ 7$	74.9	8.27×105	0.9993

比较不同生物质的 TG 曲线发现,不同生物质在热分解失重的表现上基本一致,生物质挥发分含量越高,其热裂解速度越快, TG 曲线越陡,且热解终了的总失重率越大(如曲线 6,7). 比较不同生物质的 DTG 曲线发现,玉米芯 DTG 曲线存在明显的双峰,稻秸、黄桷树、玉米秆、竹子等的 DTG 曲线则只出现明显的肩状峰,而黄桷树、麦秸的 DTG 曲线则只有一峰. 结合原料的组分分析认为,这是由生物质中纤维素、半纤维素及木质素等组成有所不同所造成的,生物质的整个热解过程是由各组分的热解过程的叠加组成,而各种组分对温度变化的反应程度是不一样的. 生物质热解 DTG 曲线出现峰值的区间主要是半纤维素与纤维素的热解阶段,DTG 曲线是否出现分离的双峰现象取决于试样中半纤维素组分相对于纤维素组分的质量分数,由实验曲线发现半纤维素质量分数越高的生物质越容易在该温度范围内出现转折现象. 在实验中,半纤维素质量分数最高的玉米芯的 DTG 曲线上出现明显的双峰,而半纤维素质量分数相对较低的黄桷树、麦秸的 DTG 双峰合并成了一个光滑的 DTG 峰. 表 4 是实验工况 1 下 7 种生物质热解动力学参数及最大热解速率对应温度 θ_{max} .

2.2.2 生物质粒径的影响

图 2 为相同加热速率下不同粒径(如工况 1、2)玉米秆与竹子的热重曲线. 由图可见,在生物质热解初始阶段,生物质粒径对热解的影响很小,而在热解的后期阶段,粒径小的生物质热解失重速度加快,致使粒径小的生物质热解最终失重率增大,整个热解过程的平均热解速率趋于增大. 这主要是因为实验所用生物质粒径均小于 0.25 mm,且两种粒径相差不太大,而在热解的前期阶段,主要是较易热解的半纤维素与纤维素的失重,生物质粒径对热解的影响不大;而在热解后期阶段,生物质失重主要来自较难热解的木质素的热解,其产生的挥发物较少,粒径大的生物质相比小粒径生物质不但具有更小的反应比表面积,而且具有更大的热解产物逸出阻力.

2.2.3 升温速率的影响

图 3 为玉米秆与竹子不同升温速率(如工况 2、3)下的热重曲线. 由图可看出:随着升温速率的升高,热重曲线右移,达到最高热解速率所对应的温度向高温

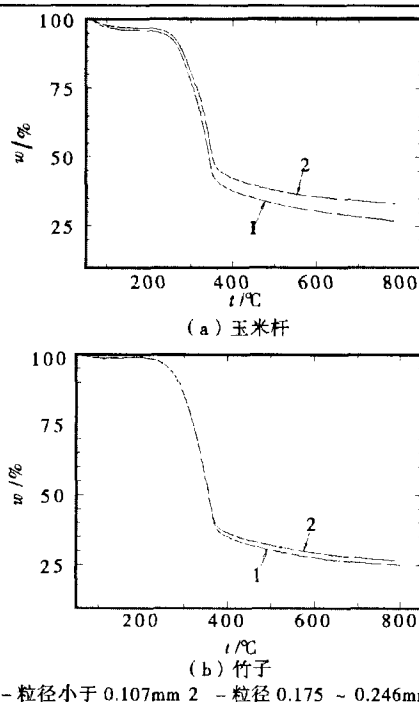


图2 不同粒径下玉米秆、竹子的热重(TG)曲线

处偏移.这主要是因为生物质热解为吸热反应,升温速率的增加使得热解环境达到相同温度所需时间减少,但由于生物质导热性能较差,试样内部并不能及时升温,从而影响了内部热解的进滞后.由图中还可看出,在接近 400 ℃处,加热速率不同的 2 条 TG 曲线发生交叉,玉米秆的 2 条 TG 行,造成了高升温速率的热解相对低升温速率时的曲线在交叉后重叠一段,之后升温速率为 5 ℃/min 的 TG 曲线以更大的速度下降;对竹子而言,加热速率不同的两条 TG 曲线交叉后,20 ℃/min 升温速率的 TG 曲线下降速度更快.

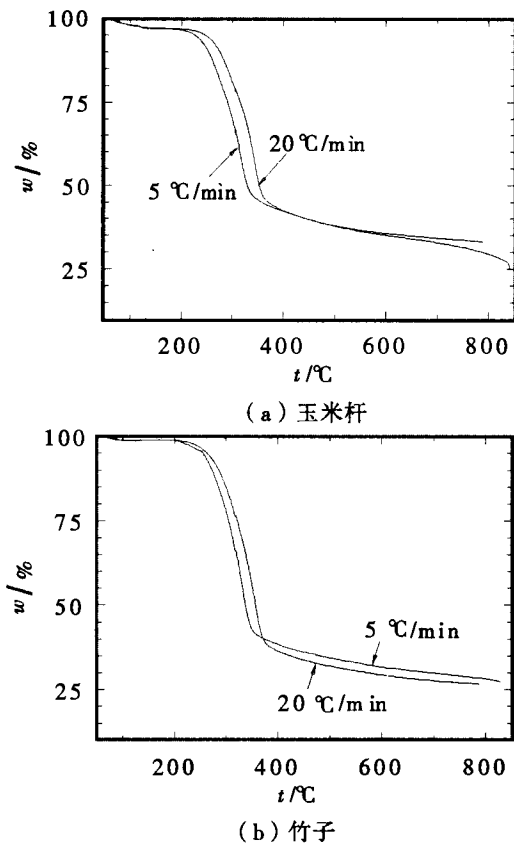


图 3 不同热速率下玉米秆、竹了的热重(TG)曲线

2.2.4 压力的影响

图 4 为玉米秆、竹子在压力为 0.2 MPa 和 0.4 MPa (如工况 2、4) 的热重曲线.由图中对比发现,压力越大,玉米秆的 TG 失重曲线越陡,最大热解速率对应温度越底,最终热解失重率越低;而压力对竹子热解特性的影响正好相反.表 5 给出了工况 2、3、4 下玉米秆和竹子的热解动力学参数.从表中可看出,在加压下玉米秆的活化能更小,玉米秆的热解反应更容易进行,反应更激烈,热解反应速率有明显地提高;而竹子正好相反.由热重曲线图还可以发现,当温度大于 380 ℃后,压力对生物质热解特性的影响更明显些.

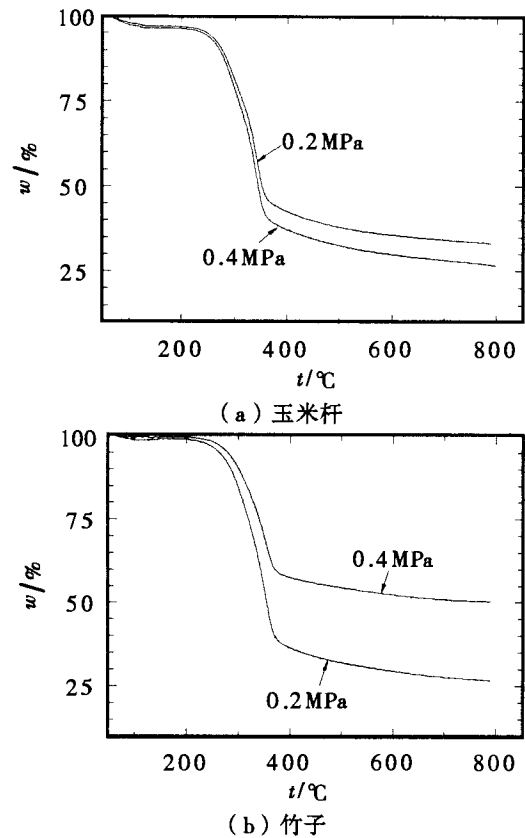


图 4 不同压力下玉米秆、竹了的热重(TG)曲线

表 5 玉米秆与竹子的热解动力学参数

样品名称	玉米秆	竹 子
工况	2 3 4	2 3 4
$\theta_{max}/\text{°C}$	350 321 349	359 337 361
$t/\text{°C}$	248 ~ 372 233 ~ 377 246 ~ 373	267 ~ 374 257 ~ 375 272 ~ 378
$\alpha/\text{°C}$	7.7 ~ 82.7 7.7 ~ 75.2 7.7 ~ 82.8	7.6 ~ 82.7 7.6 ~ 82.8 7.6 ~ 82.7
拟合方程	$y = -7803.4x - 0.1948$	$y = -9011.4x + 1.5525$
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	64.8 50.2 63.7	75.0 70.6 77.3
A/min^{-1}	1.28×10^5 6.57×10^3 1.04×10^5	8.51×10^5 5.11×10^5 1.34×10^6
相关系数	0.998 1 0.980 3 0.998 0	0.999 3 0.989 8 0.999 5

3 结论

1) 重庆地区常见的7种生物质中,玉米芯、竹子、玉米秆是较为合适的生物质热解原料。

2) 生物质热解过程主要分3个阶段:失水阶段,急剧失重阶段,缓慢失重阶段;生物质在急剧失重阶段的失重率占总失重的93.8%~97.2%。

3) 生物质种类不同,热解最终失重率不同,挥发分越大的生物质总失重率越大。

4) 对竹子和玉米秆而言,生物质颗粒粒径越小,最终失重率越大。

5) 增大升温速率,热解反应出现热滞后现象,反应区间向高温区移动,达到最高热解速率所对应的温度增高。

6) 压力越大,玉米秆总失重率越大,而竹子总失重越小,且压力的影响在380℃之后表现较明显。

参考文献:

[1] 杨昌炎,姚建中,吴创之.生物质热解过程中灰分对热解油

的影响[A].2002中国生物质能技术研讨会论文集[C].南京:太阳能学会生物质能专业委员会,2002.

[2] Bridgwater A V. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 91:87-102.

[3] 常杰.生物质液化技术的研究进展[J].现代化工, 2003, 23(9):13-17.

[4] BRIDGWATER A V, PEACOCKE G V C. Fast Pyrolysis Processes for Biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, (4): 1-73.

[5] LI SHIGUANG, XU SHAOPING, LIU SHUQIN. Fast Pyrolysis of Biomass in Free-fall Reactor for Hydrogen-Rich Gas [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85: 1 201-1 211.

[6] 徐清.生物质快速热解制燃料油[D].南京:华东理工大学,2001.

[7] 陈镜泓,李传儒.热分析及其应用[M].北京:科学出版社,1985.

[8] 李余增.热分析[M].北京:清华大学出版社,1987.

Thermogravimetric Experiments and Component Analysis of Biomass in Chongqing

ZHU Xun, LI Gang, FENG Yun-peng, LIAO Qiang

(Institute of Engineering Thermophysics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The chemical compositions analysis and proximate analysis are carried out experimentally for seven kinds of biomass in Chongqing, corn stalk, corn cob, broomcorn stalk, rice straw, wheat straw, yellow Jue tree and bamboo. Furthermore, the thermogravimetric experimental are carried out on the pyrolysis performance of seven kinds of biomass by the thermogravimetric analyzer. The effects of biomass species, particle size, heating rate and pressure on the pyrolysis characteristics are discussed. Temperature corresponding to the maximum pyrogenation rate and the pyrolysis kinetic parameters such as activation energy, frequency factor, and so on are presented.

Key words: biomass; thermogravimetric analysis; chemical compositions analysis; proximate analysis

(编辑 成孝义)