

杨木与竹子共热解的研究

刘莹¹, 杨森^{2*}

¹北京市农村发展中心, 北京

²华北电力大学, 北京

收稿日期: 2022年6月17日; 录用日期: 2022年7月15日; 发布日期: 2022年7月22日

摘要

本文通过热重分析仪研究了竹粉与杨木粉共混物的热解特性, 并对其动力学进行了分析。结果表明, 杨木和竹子的热解过程均主要分为三个阶段。竹粉的添加使得样品的起始热解温度以及最大热解速率对应温度向低温区移动, 这说明半纤维素和纤维素的热解阶段, 二者存在协同作用。在200°C~500°C, 二者混合无法明显降低热解活化能。此外, 当杨木含量较高时, 热解的残炭量逐渐下降, 而杨木含量较低时, 残炭量变化不大。

关键词

杨木, 竹子, 共热解, TGA, 动力学

Study of Co-Pyrolysis Characteristics on Poplar Wood and Bamboo

Ying Liu¹, Sen Yang²

¹Beijing Rural Development Center, Beijing

²North China Electric Power University, Beijing

Received: Jun. 17th, 2022; accepted: Jul. 15th, 2022; published: Jul. 22nd, 2022

Abstract

In this paper, the pyrolysis characteristics of bamboo powder, poplar powder and their mixture were studied by a thermogravimetric analyzer, and their kinetics were analyzed. The results showed that the pyrolysis processes of poplar and bamboo were mainly divided into three stages. With the continuous increase of the amount of bamboo powder added, the initial pyrolysis temperature of the mixture and the corresponding temperature of the maximum pyrolysis rate gradually moved

文章引用: 刘莹, 杨森. 杨木与竹子共热解的研究[J]. 农业科学, 2022, 12(7): 573-578.

DOI: 10.12677/hjas.2022.127081

to the low-temperature region, which indicated that there was a synergistic effect between the two in the pyrolysis stage of hemicellulose and cellulose. At 200°C~500°C, the mixing of the two could not significantly reduce the pyrolysis activation energy. In addition, when the poplar content was high, the pyrolysis carbon residue gradually decreased, while when the poplar content was low, the carbon residue changed little.

Keywords

Poplar Wood, Bamboo, Co-Pyrolysis, TGA, Kinetic

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2020年, 习近平主席正式宣布我国碳达峰和碳中和的目标, 即“双碳目标”[1]。为降低二氧化碳排放, 国家需要加快能源结构转型, 提高新能源在我国能源消耗中的占比[2]。新能源主要包括风能、太阳能和生物质能。然而, 由于风电和太阳能的不稳定性, 国内时常有“弃风弃光”的现象发生[3], 且无法用于制备化工产品。因此, 生物质便成了当前实现能源转型的不二之选。

生物质作为唯一一种可再生碳源, 相较于风能和太阳能, 利用形式也更加多变[4]。目前, 生物质的主要利用形式有燃烧、气化、热解等。其中, 热解技术由于可以制备化工产品而被认为极具发展潜力[5]。吴巧美等[6]研究了不同温度下木屑热解制备木醋液的产率, 最大可达 25%。吴南南[7]研究了预处理对生物质快速热解制备左旋葡聚糖的影响, 发现了碱/碱土金属会抑制左旋葡聚糖的生成。然而, 生物质热解的过程十分复杂, 其热解特性受到其组成成分的影响较大。不同物种的植物、不同生长阶段的植物乃至相同植物的不同部位的热解特性均天差地别。Yang 等[8]研究了不同生长阶段的榕树的热解特性, 发现除榕树枝外所有样品的活化能随着转化率的增加呈先下降后上升的趋势, 而榕树枝的活化能则单调下降。Wang 等[9]对比研究了厌氧发酵预处理的竹粉与葡萄藤热解特性。事实上, 即便是组成成分相似, 生物质的热解特性仍旧有所不同, 不同组分之间的交互作用往往会影响生物质的热解特性。Zhang 等[10]研究了油茶壳和煤在热重反应器和固定床反应器中的共热解特性。Nardella 等[11]通过 Py-GC/MS 分析了生物质和塑料的共热解的协同效应及热解油。Zhao 等[12]研究了金藻和小球藻的共热解特性, 发现了高脂和高蛋白的生物质共热解不存在协同反应。Li 等[13]研究了木质素在污泥和纤维素的共热解过程中的作用, 发现了当热解温度低于 400°C 时, 木质素的加入可以促进纤维素与污泥的共热解。然而, 目前有关于不同生物质的共热解已有较多研究, 但对于草本科和木本科生物质的共热解研究还鲜有报道。实际上, 因为不同科属植物的组成成分差异较大, 可能会对结果造成影响, 所以需要选用组成成分较为接近的草本科和木本科植物用于共热解研究。因此, 本文以组成成分类似而所属科不同的杨木和竹子为原料进行共热解, 研究不同科属的生物质共混物的热解特性, 为生物质高值化利用提供理论依据。

2. 材料与amp;方法

2.1. 原料

杨木自北京市, 竹子来自江西景德镇。杨木和竹子洗净烘干后, 粉碎至 80 目备用。而后取一定量的

杨木粉和竹粉, 分别按竹子: 杨木的质量比为 2:1 和 1:2 的比例混合并研磨备用。竹子和杨木的组成成分如表 1 所示。

Table 1. Composition of the sample

表 1. 样品的组成成分

样品	化学组成(wt%) ^a			
	纤维素	半纤维素	木质素 ^b	提取物 ^c
竹子	51.47 ± 0.11	13.89 ± 0.68	29.06 ± 2.16	5.58
杨木	46.39 ± 3.11	22.20 ± 1.08	23.90 ± 0.73	6.60

^a数据以标准差的形式呈现; ^b酸不溶木质素; ^c通过差减法获得[14] [15]。

2.2. 热解特性研究

利用 TGA 55 型热重热分析仪(美国 TA Instruments 公司)对样品进行热解特性的研究。实验步骤如下: 称取约 10 ± 0.1 mg 的样品放置于铂金坩锅中, 在流速为 20 mL/min 的高纯氮气(99.999%)气氛下, 以 10°C/min 的升温速率, 从 20°C 升温至 900°C, 并分析其热解特性。

3. 热解动力学研究

杨木和竹子共热解的动力学分析是采用 C-R 法进行的[16]。其公式如下:

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

式中: A 为置前因子, β 为升温速率, E 为表观活化能, T 为其中 n 为反应级数, α 为失重率, 计算方法如下:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

其中 w_0 为样品的起始重量, w_t 为样品在 t 时刻的重量, w_f 为样品反应后的重量。通常我们视生物质热解的反应级数为 1, 而一般反应中, $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$, 可以得到:

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

其中, $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right]$ 和 $\frac{E}{R}$ 为常数, 因此 $\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) - \frac{1}{T}$ 为直线关系, 从斜率得 E 值, 截距得 A 值。

4. 结果与讨论

4.1. 热解特性分析

不同掺混比例对竹粉与杨木粉混合物热解行为的影响如图 1 和图 2 所示。由图知, 杨木和竹子的热解特性差异较大, 其中杨木的失重过程可以分为三个阶段, 第一阶段发生在 20°C~105°C 之间, 该阶段主要的始终原因是杨木中水分的蒸发, 失重率为 4.32%; 第二阶段的失重发生在 200°C~400°C, 该阶段主要发生了半纤维素和纤维素的热解, 失重 70.02%; 第三阶段的失重发生在 400°C~900°C, 该阶段主要发生了

木质素的热解, 及热解残留物的炭化竹粉的失重过程同样可以分为三个阶段, 第一阶段发生在 20°C~105°C 的失水阶段, 失重率为 3.4%; 纤维素和半纤维素的热解失重发生在 200°C~400°C, 失重率为 63.819%; 第三阶段发生在 400°C~800°C, 主要是木质素的热解, 及热解残留物的炭化。两个样品中均没有独立的木质素热解峰, 这主要是因为木质素分子是一种复杂的有机聚合物[17], 分子中含有大量的支链, 具有明显的无定形结构, 热解温度跨度较大, 几乎贯穿整个热解过程, 热解进程缓慢, 与半纤维素和纤维素的分解峰相互重叠。因此在 TG 和 DTG 图像中, 木质素的热解只在 400°C 后有所表现。此外, 杨木的热解曲线相较于竹子的热解曲线靠右, 热解温度偏高, 这可能是竹子中的碱/碱土金属相对较高, 而灰分可以催化热解, 加快热解进程[18]。

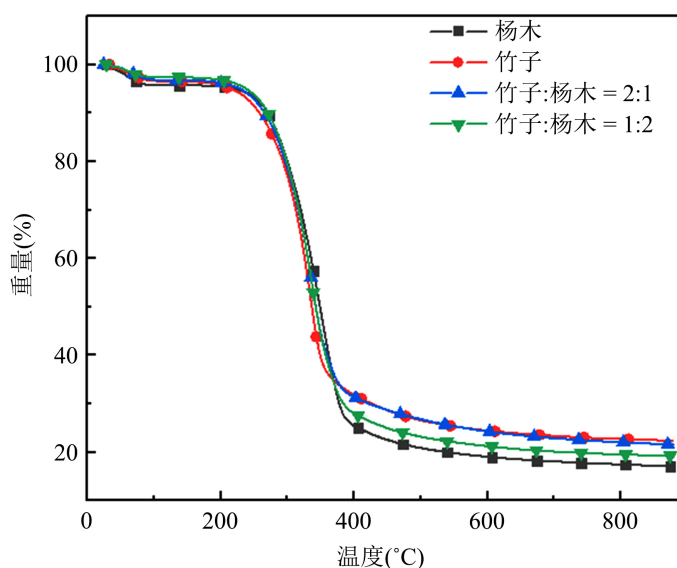


Figure 1. TG curves of the samples

图 1. 样品的 TG 图谱

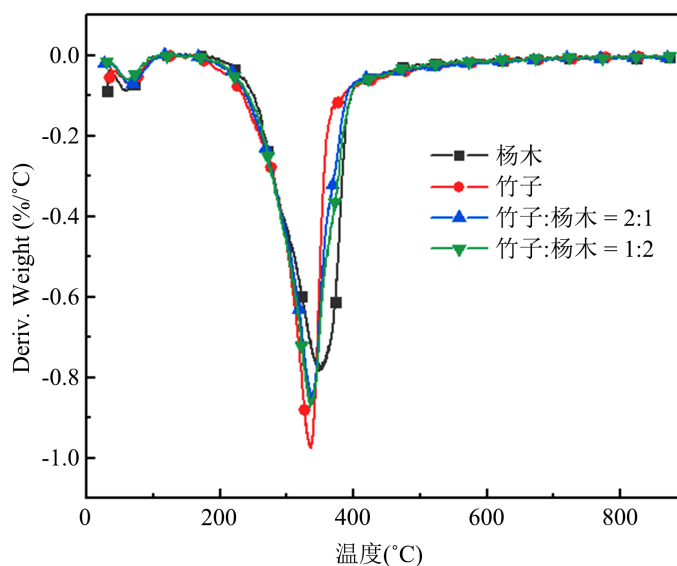


Figure 2. DTG curves of the samples

图 2. 样品 DTG 图谱

由图 1 和图 2 可知, 杨木和竹子共热解行为相较于二者的热解行为发生了显著的变化。当样品中混有竹粉的情况下, 起始热解温度和最大失重速率对应的温度均相对于纯杨木粉向低温区移动, 这说明该热解阶段, 二者存在协同作用。由图 1 可以看出, 当杨木含量相对较低(33.33%)的情况下, 400℃~800℃阶段的失重曲线几乎与竹子相重合。而随着杨木的增加, 热解残留物逐渐减少。这说明, 共混物中高含量的竹粉会降低混合物的残炭量。

4.2. 热解特性分析

样品的动力学参数如表 2 所示, 在第一阶段(200℃~400℃), 杨木的表观活化能最高, 达 58.90 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 竹子的表观活化能相对较低为 47.55 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这说明杨木的半纤维素和纤维素的热解最为困难。提高竹子添加量可以逐渐降低混合物的活化能, 并最终接近纯竹子的活化能。因此, 在该阶段, 杨木和竹子混合热解无法降低热解活化能。

第二阶段主要发生在 400℃~500℃之间, 该阶段主要是木质素发生分解, 随着竹子添加量的增加, 混合物的活化能随着逐渐降低, 这进一步说明在木质素的热解阶段二种物料的热解过程是相互独立的, 不存在协同作用。

Table 2. Pyrolysis kinetics parameters of samples

表 2. 样品的热解动力学参数

样品	第一阶段(200℃~400℃)			第二阶段(400℃~500℃)		
	方程	E ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	R^2	方程	E ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	R^2
杨木	$y = -7084.9x - 1.5132$	58.90	0.989	$y = -632.86x - 11.149$	5.26	0.998
竹子	$y = -5719.5x - 3.5837$	47.55	0.966	$y = -251.46x - 11.9$	2.09	0.964
2:1 ^a	$y = -6553x - 2.3226$	54.48	0.988	$y = -288.85x - 11.864$	2.40	0.943
1:2 ^a	$y = -7048.5x - 1.5475$	58.60	0.993	$y = -301.59x - 11.774$	2.51	0.984

注: ^a为竹子: 杨木的比例。

5. 结论

通过对杨木、竹子及其不同比例共混物的热解特性研究发现, 半纤维素和纤维的热解阶段中, 样品中混有竹粉的情况下, 起始热解温度和最大失重速率对应的温度均相对于纯杨木粉向低温区移动, 这说明杨木与竹子存在协同效应, 共混可促进两者热解, 加快热解进程。当竹粉含量较高时, 残炭量几乎不变, 而随着杨木的增加, 热解残留物逐渐减少。这说明, 共混物中高含量的竹粉会降低混合物的残炭量。值得一提的是在 200℃~500℃, 二者混合物的表观活化能随竹粉含量的增加而降低, 这说明二者共混无法明显降低热解活化能。

参考文献

- [1] 习近平: 中国力争碳排放 2030 年前达到峰值, 努力争取 2060 年前实现碳中和[J]. 今日制造与升级, 2020(9): 10.
- [2] 红梅. 加快发展光伏发电产业, 助力内蒙古自治区能源结构转型升级[J]. 内蒙古科技与经济, 2017(24): 3+6.
- [3] 周强, 汪宁渤, 何世恩, 沈琛云, 杨林, 赵龙, 等. 高弃风弃光背景下中国新能源发展总结及前景探究[J]. 电力系统保护与控制, 2017, 45(10): 146-154.
- [4] 菅之舆, 崔亚伟. 云南省生物质能利用形式及应用前景[J]. 农业与技术, 2015, 35(23): 23-25+28.

- [5] 周中仁, 吴文良. 生物质能研究现状及展望[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 12-15.
- [6] 吴巧美, 张守玉, 候宝鑫, 郑红俊, 邓文祥, 刘大海, 等. 不同温度下木屑热解制备木醋液实验研究[J]. 太阳能学报, 2016, 37(6): 1534-1541.
- [7] 吴南南. 预处理对生物质快速热解制备左旋葡聚糖的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [8] Yang, S., Zhao, J., Hu, Z., Li, K. and Wang, T. (2022) Pyrolysis Behaviors during Banyan Root Development. *Industrial Crops and Products*, **176**, Article ID: 114324. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114324>
- [9] Wang, T., Ai, Y., Li, H., Lu, Q. and Dong, C. (2019) Comparative Study of Pyrolysis Characteristics of Bamboo Powder and Grape Vine by Anaerobic Fermentation Pretreatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **140**, 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.005>
- [10] Zhang, C., Li, S., Ouyang, S., Tsang, C.-W., Xiong, D., Yang, K., et al. (2021) Co-Pyrolysis Characteristics of *Camellia oleifera* Shell and Coal in a TGA and a Fixed-Bed Reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **155**, Article ID: 105035. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105035>
- [11] Nardella, F., Bellavia, S., Mattonai, M. and Ribechini, E. (2022) Co-Pyrolysis of Biomass and Plastic: Synergistic Effects and Estimation of Elemental Composition of Pyrolysis Oil by Analytical Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Bioresource Technology*, **354**, Article ID: 127170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127170>
- [12] Zhao, B.W., Wang, X. and Yang, X.Y. (2015) Co-Pyrolysis Characteristics of Microalgae Isochrysis and Chlorella: Kinetics, Biocrude Yield and Interaction. *Bioresource Technology*, **198**, 332-339. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.021>
- [13] Li, B.X. and Wei, W.J. (2016) Effect of Lignin on the Co-Pyrolysis of Sludge and Cellulose. *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, **38**, 1825-1831. <https://doi.org/10.1080/15567036.2014.964816>
- [14] Wang, T., Ai, Y., Peng, L., Zhang, R., Lu, Q. and Dong, C. (2018) Pyrolysis Characteristics of Poplar Sawdust by Pretreatment of Anaerobic Fermentation. *Industrial Crops and Products*, **125**, 596-601. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.033>
- [15] Wang, T., Peng, L., Ai, Y., Zhang, R. and Lu, Q. (2018) Pyrolytic Behaviors of Decoacting Residues of *Rhodiola rosea*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **129**, 61-65. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.003>
- [16] Şahin, Ö., Özdemir, M., Aslanoğlu, M. and Gürbüz Beker, Ü. (2001) Calcination Kinetics of Ammonium Pentaborate Using the Coats-Redfern and Genetic Algorithm Method by Thermal Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 1465-1470. <https://doi.org/10.1021/ie000690f>
- [17] 孙晨. 机械化学降解木质素及其在药用辅料中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2021.
- [18] 蒋黎阳, 周臻, 田红, 赵洁霞. 碱金属对生物质热解特性的影响[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(4): 114-122.