

杨木与红薯秆共热解特性的研究

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1月20日; 录用日期: 2022年2月16日; 发布日期: 2022年2月24日

摘要

本文通过热重分析仪研究了杨木与红薯秆共混物的热解特性并进行了热解动力学分析。结果表明, 杨木的热解主要发生在两个阶段, 而红薯秆发生在四个阶段。随着红薯秆的添加量由0%增加到66.7%, 混合物的起始热解温度向低温区移动, 并逐渐与纯红薯秆的重合; 热解活化能也随着红薯秆添加量的增加呈逐渐降低的趋势, 这说明在主要热解阶段, 杨木和红薯秆的一次热解过程是彼此独立的, 没有明显的交互作用。

关键词

杨木, 红薯秆, 共热解, TGA, 动力学

Study of Co-Pyrolysis Characteristics on Poplar Wood and Sweet Potato Stalks

Ying Liu¹, Sen Yang^{2*}

¹Beijing Rural Development Center, Beijing

²North China Electric Power University, Beijing

Received: Jan. 20th, 2022; accepted: Feb. 16th, 2022; published: Feb. 24th, 2022

Abstract

In this paper, the pyrolysis characteristics of a mixture of poplar wood and sweet potato stalks

*通讯作者。

were studied by using TGA, and the pyrolysis kinetics were analyzed. The results indicated that the pyrolysis process of poplar wood mainly occurred in two stages, and that of sweet potato stalks was in four stages. With an increase of sweet potato stalks ratios in the mixture from 0 to 66.7 wt.%, the starting pyrolysis temperature of the mixture moved to a lower temperature, and gradually overlapped with that of pure sweet potato stalk; the pyrolysis activation energy also decreased with the increase of sweet potato stalk addition, which indicated that in the main pyrolysis stage, the primary pyrolysis process of poplar and sweet potato stalk was independent of each other, and there was no obvious interaction.

Keywords

Poplar Wood, Sweet Potato Stalks, 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. 前言

随着化石资源的开发利用, 人类面临着日益严峻的能源危机和环境污染问题, 因此开发可再生能源迫在眉睫。2020年, 习近平主席在第七十五届联合国大会一般性辩论上正式宣布我国碳达峰和碳中和的目标愿景, 即“双碳目标”或“30·60”目标。生物质包括农林生物质、畜禽粪便等是唯一具有负碳属性的碳基可再生能源, 年产量超60亿吨, 相当于我国能源消费总量的约20%, 因此发展生物质能产业是贯彻落实能源安全新战略, 构建清洁低碳、安全高效现代能源体系的主动担当和务实举措, 也是实现“30·60”目标的必然要求。

热解技术是国内外公认的生物质最新一代利用技术, 它是在缺氧或有限供氧的条件下将生物质转化为生物油、生物气和生物炭的技术, 能够实现多目标产物的协同转化, 最大程度提高生物质利用价值的同时将环境污染程度降到最低[1]。生物质热解产物的组成和分布受原料成分的影响很大。生物质原料的主要成分包括纤维素、木质素、半纤维素和提取物等, 各成分的含量随物种[2] [3] [4]、生长周期和不同部位[5]的变化很大, 并导致不同的热解特性[6] [7] [8] [9] [10]。Yang [11]等采用TGA、Py-GC/MS对榕树不同生长期的各种组织的热解行为和动力学进行了研究, 发现了不同生长周期榕树组织的不同成分组成是影响其热解特性的关键。另一方面在热解过程中不同组分之间存在交互作用, 导致复杂的热解过程。戴重阳[12]等研究发现玉米秸秆的加入能够显著促进枣泉煤的热解, 使枣泉煤热解程度加深。Sourabh [13]等研究表明, 来自不同生物质混合热解可显著降低该过程的能量需求。目前关于生物质与非生物质共热解已有大量的研究, 但对两种不同生物质混合热解鲜有报道。本文以常见的杨木为原料与高提取物和半纤维素含量的红薯秆共热解, 研究混合比例对共混物热解特性的影响, 为生物质高值化利用提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 原料

杨木和红薯秆均来自北京市顺义区。首先分别将杨木用斧子砍成小于3 mm的薄片, 红薯秆用自来水冲洗掉泥土后剪成长度为5~10 cm的小段; 然后在108℃的干燥箱中干燥48小时, 粉碎并过80目的筛子, 筛下物装在自封袋中备用; 最后取一定量的杨木粉和红薯秆粉, 分别按杨木: 红薯秆的质量比为1:2和2:1的比例配置混合物, 用于后续实验研究。

2.2. 热解特性研究

利用 TGA 55 型热重热分析仪(TA, USA)对样品的热解特性进行研究。实验步骤如下:称取约 4~6 mg 样品小心的放置在仪器的干锅中,以高纯氮气(99.999%)为载气,流速为 20 mL/min,以 40°C/min 的升温速率,从 30°C 加热到 800°C,然后分析热解特性。

2.3. 热解动力学研究

原料热解动力学参数的计算是参照文献[5][14]、基于 TGA 的数据采用 C-R 法进行的。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: E 为表观活化能, A 是置前因子, β 是加热速率, 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。

3. 结果与讨论

3.1. 热解特性分析

杨木与红薯秆不同掺混比例对热解特性的影响如图 1 和图 2 所示。由图可以看出, 杨木和红薯秆的热解特性明显不同, 其中杨木的热分解过程主要包括二个阶段, 第一阶段发生在 40°C~120°C 范围内, 主要是水分的蒸发, 失重率为 4.61%; 第二阶段发生在 200°C~450°C, 该阶段杨木的主要成分包括纤维素、木质素和半纤维素均发生分解, 失重率为 72.46%。红薯秆的热解过程主要包括四个阶段, 第一阶段发生在 40°C~120°C, 主要是水分的蒸发, 失重率为 3.66%; 第二阶段发生在 120°C~230°C, 主要是提取物发生了分解, 失重率为 7.12%; 第三阶段发生在 230°C~300°C, 主要是半纤维素发生了分解, 失重率为 13.06%; 第四阶段发生在 300°C~580°C, 主要是纤维素和木质素发生了分解, 失重率为 42.986%。两个样品中均没有观察到木质素的独立分解峰, 主要是因为木质素分子是一种复杂的有机聚合物, 分子中含有大量的支链, 具有明显的无定形结构, 热解温度区间较大, 在 200°C~700°C, 与提取物、半纤维素和纤维素的分解峰重合, 因此无法观察到独立的木质素失重曲线[15]。

由图 1 和图 2 可以看出, 杨木和红薯秆共混显著的改变了两者的热解行为。以杨木为基数, 随着红薯秆添加量的增加, 由 0% 增加到 33.33%, 起始热解温度和最大失重率温度均逐渐向低温区移动, 说明热解越来越容易发生。由图 2 可以看出, 混合物中半纤维素的分解峰逐渐明显。800°C 时的残渣量也由 16.56% 增加到 24.51%, 与红薯秆的添加量呈正比关系, 通过比较不同温度时的残渣量, 均发现这一现象, 这说明杨木粉与红薯秆粉在一次热解过程是相互独立的。

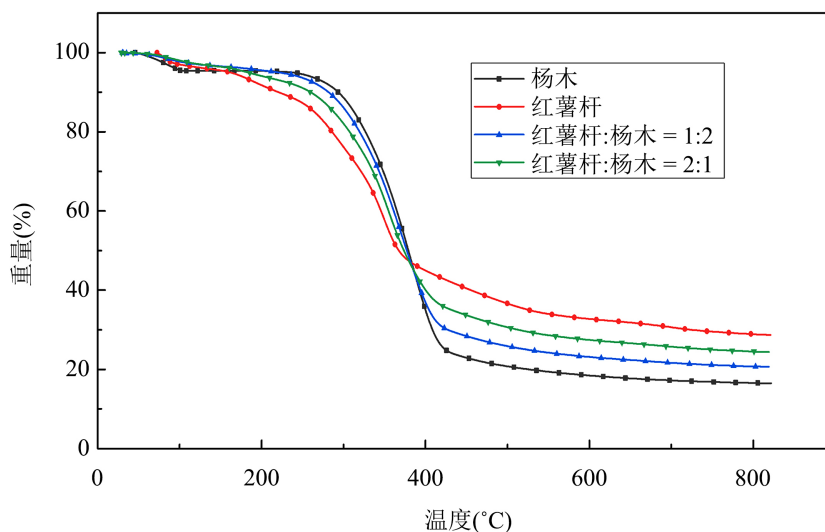


Figure 1. TGA curves of the samples
图 1. 样品的 TGA 图谱

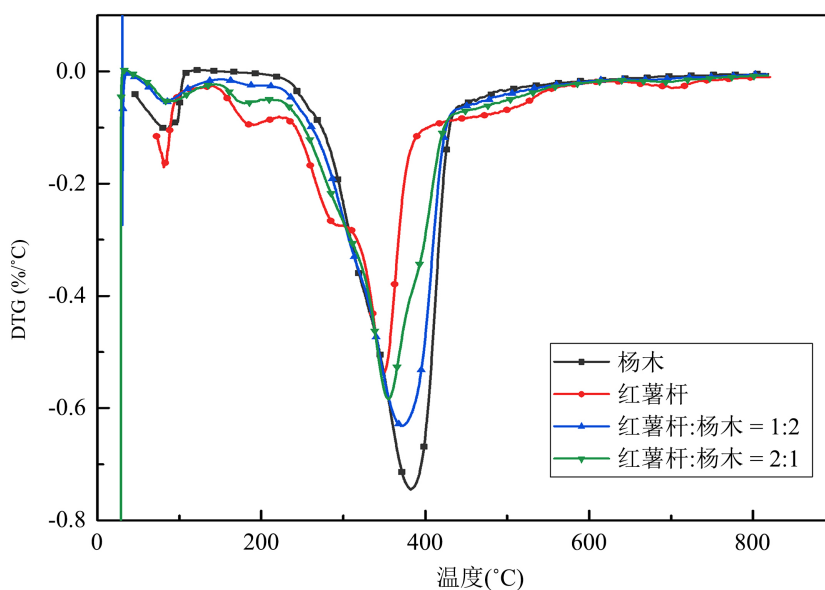


Figure 2. DTG curves of the samples
图 2. 样品 DTG 图谱

3.2. 热解动力学研究

样品的热解动力学参数如表 1 所示。由表 1 可以看出,在第一阶段,杨木的热解活化能最高达 $157.92 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 红薯秆的较低为 $65.88 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这说明杨木发生分解最困难。添加一定量红薯秆能够显著降低杨木的热解活化能, 当红薯秆:杨木 = 2:1 时, 活化能最低为 $51.84 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。而随着红薯秆添加量的增加, 共混物的活化能增加, 并接近纯红薯秆的热解活化能。主要是因为在该阶段发生分解的主要是提取物和半纤维素, 而杨木中提取物和半纤维素的含量均较低[16], 而红薯秆中提取物和半纤维素的含量较高[17]。增加红薯秆的含量相当于提高了混合物中提取物和半纤维素的含量, 从而导致活化能降低。

Table 1. Pyrolysis kinetics parameters of samples
表 1. 样品的热解动力学参数

样品	第一阶段(120°C~200°C)			第二阶段(200°C~450°C)		
	方程	E (KJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2	方程	E (KJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
杨木	$y = -18994x + 26.673$	157.92	0.999	$y = -10277x + 2.8445$	85.44	0.999
红薯秆	$y = -7924.4x + 5.0717$	65.88	0.991	$y = -6403.7x - 2.6099$	53.27	0.994
1:2 ^a	$y = -6235.1x + 1.7583$	51.84	0.984	$y = -8863.6x + 0.8419$	73.69	0.999
2:1 ^a	$y = -7548.8x + 4.483$	62.76	0.993	$y = -7680.3x - 0.8231$	63.85	0.999

注: ^a为红薯秆: 杨木的比例。

第二阶段主要发生在 200°C~450°C 范围内, 该阶段主要是纤维素和木质素发生快速分解, 混合物的活化能随着红薯秆添加量的增加逐渐降低, 并于红薯秆的添加量呈正比, 这进一步说明在快速反应阶段, 二种物料的一次热分解过程是相互独立的。

4. 结论

对杨木与红薯秆共混物的热解特性研究发现, 在热解的第一阶段, 杨木与红薯秆存在明显的协同效应, 红薯秆和杨木的混合可显著促进两者热解。在杨木粉中添加少量高提取物含量的红薯秆能够降低杨木的热解活化能, 热解起始热解温度和最大失重率温度均逐渐向低温区移动。但是在快速热解阶段, 二者的热解活化能随着红薯秆含量的提升而降低, 该过程二者的热解是相互独立的, 没有发现明显的交互作用, 这可能主要是因为二者的化学成分差别太大造成的。

参考文献

- [1] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2014: 2-3.
- [2] 方桂珍. 20 种树种木材化学组成分析[J]. 中国造纸, 2002, 21(6): 79-80.
- [3] 刘运权, 龙敏南. 几种不同生物质的快速热解[J]. 化工进展, 2010, 29: 126-131.
- [4] 宋孝周, 郭康权, 冯德君, 刘钊. 农作物秸秆特性及其重组材性能[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 180-184.
- [5] Wang, T.P., Yin, J., Liu, Y., Lu, Q. and Zheng, Z.M. (2014) Effects of Chemical Inhomogeneity on Pyrolysis Behaviors of Corn Stalk Fractions. *Fuel*, **129**, 111-115. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.061>
- [6] Zhang, J.L., Wang, L., Ni, H.X., Shi, Q.P., Zhang, X.Y., Yu, H.B. and Ma, F.Y. (2021) Selective Fungal Pretreatment Favored Pyrolysis Products of Wheat Strawbased on Pyrolytic Polygeneration System. *Fuel Processing Technology*, **215**, 106749. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106749>
- [7] He, Y.F., Zhao, Y.N., Chai, M.Y., Zhou, Z.Y., Sarkera, M., Li, C., Liu, R.H., Cai, J.M. and Liu, X.H. (2020) Comparative Study of Fast Pyrolysis, Hydrolysis and Catalytic Hydrolysis of Poplar Sawdust and Rice Husk in a Modified Py-GC/MS Microreactor System: Insights into Product Distribution, Quantumdescription and Reaction Mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **119**, 109604. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109604>
- [8] Worasuwannarak, N., Sonobe, T. and Tanthapanichakoon, W. (2007) Pyrolysis Behaviors of Rice Straw, Rice Husk, and Corn cob by TG-MS Technique. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **78**, 265-271. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.08.002>
- [9] 杨宗仁, 李小亮, 边文. 生物质木屑热解特性研究[J]. 煤质技术, 2010(1): 43-45.
- [10] 江龙, 胡松, 宋尧, 杨涛, 黄丹, 向军, 陈刚, 陈文. 生物质快速热解特性研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(12): 1735-1740.
- [11] Yang, S., Zhao, J.Q., Hu, Z., Li, K. and Wang, T.P. (2022) Pyrolysis Behaviors during Banyan Root Development. *In-*

-
- dustrial Crops & Products*, **176**, 114324. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114324>
- [12] 戴重阳, 田宜水, 胡二峰, 李沫杉, 马大朝, 邵思. 生物质与低阶煤共热解特性研究及其技术进展[J]. 太阳能学报, 2021, 42(12): 326-333.
- [13] Sourabh, C., Turgut, D.N. and Carla, G. (2021) A Kinetic Study of Microalgae, Municipal Sludge and Cedar Wood Co-Pyrolysis. *Renewable Energy*, **165**, 514-524. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.012>
- [14] Wu, J., Gao, S., Wan, J., Zeng, Y., Ma, F. and Zhang, X. (2011) Thermogravimetric Kinetics of CS Pretreated by Oleaginous Fungi *Cunninghamella echinulata*. *Bioresource Technology*, **102**, 5255-5258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.004>
- [15] Uzun, B.B. and Sarioglu, N. (2009) Rapid and Catalytic Pyrolysis of CSs. *Fuel Processing Technology*, **90**, 705-716. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.012>
- [16] Wang, T.P., Zhang, R.H., Peng, L., Ai, Y.N. and Lu, Q. (2017) Pyrolysis Characteristic Changes of Poplar Wood during Natural Decay. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **128**, 257-260. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.003>
- [17] Wang, T.P., Dong, X.C., Jin, Z.X., Su, W.J., Ye, X.N., Dong, C.Q. and Lu, Q. (2015) Pyrolytic Characteristics of Sweet Potato Vine. *Bioresource Technology*, **192**, 799-801. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.018>