

小麦和玉米秸秆热解反应与热解动力学分析

何 芳¹, 易维明², 孙容峰³, 阚建文², 柏雪源², 李永军²

(1. 上海理工大学; 2. 山东理工大学; 3. 山东省科学院能源研究所)

摘 要: 为了对生物质快速热解液化设备进行分析和计算, 该文用热重、差热分析仪分别对小麦和玉米秸秆在不同升温速率下进行了热分析研究。结果表明: 小麦和玉米秸秆的热解特性基本一致, 热解过程可以用同一种模型描述; 随升温速率的提高, 热解最高速率时的温度和热解最高速率明显提高。分析了小麦和玉米秸秆热解反应过程, 提出了平行一阶反应动力学模型并计算出模型中各参数, 将该模型的计算结果、现有一阶反应模型的计算结果分别和试验数据进行了对比, 结果表明, 平行一阶反应模型的准确程度比现有一阶反应模型有很大的提高。

关键词: 小麦秸秆; 玉米秸秆; 生物质; 热分析; 热解动力学模型; 热解动力学参数

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 100226819(2002)0420010204

自第一台生物质快速热解液化设备出现以来, 热解液化技术得到了一定的发展, 研究者已从当初单纯要得到液体燃料为目的逐步转变为不但要获得液体燃料, 更要获得具有很高利用价值的医药、化工原料的高级目标。但现在还没有出现能够供商业运营的生产液体燃料或化工产品十分成熟的热解工艺技术。主要原因是生物质热解过程十分复杂, 人们对它的基本原理的了解还远远不够。为制定合理的热解工艺, 有效地利用生物质热解技术, 必须对热解反应过程作深入地研究。国内外学者对生物质热解进行了许多实验研究, 并建立了一些经验公式^[1-6]。本文对我国典型农业废弃物玉米秸秆、小麦秸秆的热解特性进行了实验研究和分析, 根据玉米秸秆和小麦秸秆的化学组成提出了用平行一级反应模型来模拟它们在热分析仪中的热解反应过程。

1 试验和结果分析

1.1 试验

1.1.1 试验物料的制备

为试验时取样具有代表性和减少水分对热解实验的影响, 试验物料用如下的方法制备。取具代表性的玉米秸秆(一段包括玉米秸秆皮、玉米秸秆芯和少量的玉米叶的有茎节的玉米秸秆)和小麦秸秆(数段包括小麦叶子的小麦秸秆), 进行研磨, 将研磨后的粉末充分混合后用坩锅收集。坩锅上盖后置入干燥箱, 在 105 °C 下干燥 2 h。按上述方法各制备小麦秸秆粉和玉米秸秆粉 2~3 g。制备后的样品堆积密度

约为 100~130 kg/m³, 试验时样品含水率约为 2%~4%。物料尺寸小于 0.5 mm。

1.1.2 试验方法

试验在一台日本生产的 TGDTA 200 型热重—差热分析仪上进行。取约 10 mg 的样品盛入样品皿(直径为 5 mm, 高为 5 mm)中, 用 Al₂O₃ 作参比物, 用 N₂ 作保护气。由程序设定升温速率、终温, 系统自动记录热解过程中样品的质量变化等。

分别将玉米秸秆粉、小麦秸秆粉以 5、10、30 °C/min 的升温速率从常温加热至 500 °C 进行热解分析实验。记录的曲线有热重曲线(TG)、微分热重曲线(DTG)和差热曲线(DTA)3条。

1.2 结果分析和讨论

1.2.1 小麦秸秆、玉米秸秆热解曲线的对比

由图 1 可以看出, 小麦和玉米秸秆在相同的热解条件下各曲线非常相似。文献[4, 5, 7]表明, 木粉

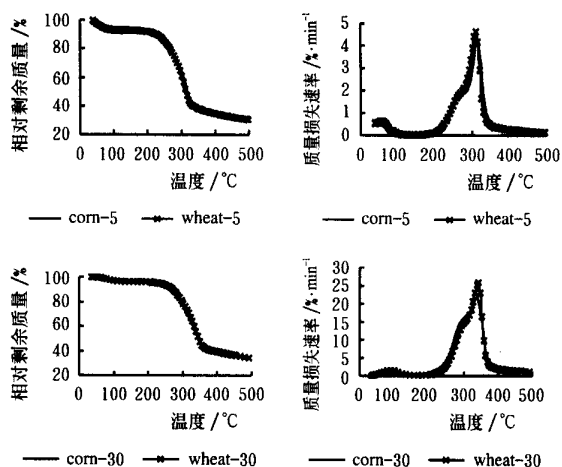


图 1 小麦秸秆、玉米秸秆 TG、DTG 曲线对比

Fig. 1 Comparison of TG, DTG curves between corn stalk and wheat straw

收稿日期: 2002203219

基金项目: 国家 863 项目(2001AA 514030)和高等学校骨干教师资助项目

作者简介: 何 芳, 讲师, 山东理工大学 2006 信箱, 255012。

Email: ffhe@sina.com

的热解曲线也与它们相似,DTG 曲线也呈现出有 2 个峰的趋势;而棉织物、纸张、辣椒、橘子皮^[3,6]则和它们不同,棉织物、纸张DTG 曲线呈现明显的 1 个峰,橘子皮呈现出明显的 2 个峰,而辣椒是明显的 3 个峰。

这种现象可以从材料的化学组成来解释,表 1 给出了上述几种材料的化学组成。小麦秸秆、玉米秸秆和木粉热解曲线相似的原因是它们的主要成分都为纤维素、半纤维素、木质素,且各主要成分的比例相近(见表 1)。

表 1 小麦秸秆等的化学组成(干基百分比%)

Table 1 Components of wheat straw etc (dry basis %)

成分	纤维素	半纤维素	木质素
小麦秸秆	45.2	28.6	25.0
玉米秸秆	41.7	27.2	20.3
杨木	48.8	25.5	19.3
棉花	95.7		

因此可以用相同或相似的模型来描述,而其它类物料,如棉织物、辣椒等的成分和它们有显著差别,热解过程必须用不相同的模型来描述。

1.2.2 小麦秸秆不同升温速率各曲线对比

图 2 给出了小麦秸秆在不同升温速率下 TG 和 DTG 曲线的对比。从图中可以看出:随着升温速率的提高,热解起始温度、质量损失速率最大处的温度及最大质量损失速率均提高。升温速率在 5、10 和 30 $\text{°C}/\text{min}$ 时最大质量损失速率处的温度分别为 310、322 和 349 $^{\circ}\text{C}$ 。

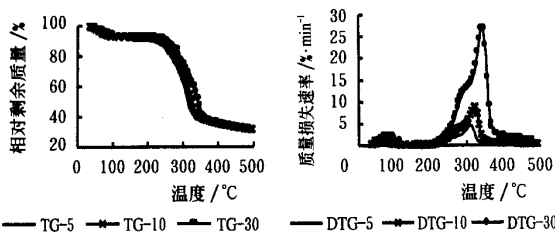


图 2 小麦秸秆不同升温速率 TG, DTG 曲线的对比

Fig 2 Comparison of wheat straw TG and DTG curves at different heating rates

1.2.3 小麦秸秆微分热重(DTG)曲线和差热(DTA)

曲线的比较分析从图 3 的 DTG 和 DTA 曲线对比可以看出:

1) 对应于水分蒸发的速率峰(DTG),有一个吸热的 DTA 峰。DTA 峰稍滞后于 DTG 峰(约 10 $^{\circ}\text{C}$),这和干燥过程需要吸热的理论相吻合。

2) 热解质量损失速率曲线和 DTA 曲线不一致。曲线表明,物料在未明显质量损失时就开始吸

热,而在质量损失速率最大时,吸热速率已基本降至零。这种现象可以解释为:热解断键反应一开始就发生,而且是吸热的。但此时断键后的中间产物由于分子量仍很大,并未能逸出,随着温度的升高和断键的继续,产物分子量越来越小,动能越来越大,分子开始逸出,出现了质量损失速率峰,随着物料中可热解物质的急剧减少,断键所需的热量也急剧减少,出现 DTA 上升峰形和 DTG 峰形相似的结果。

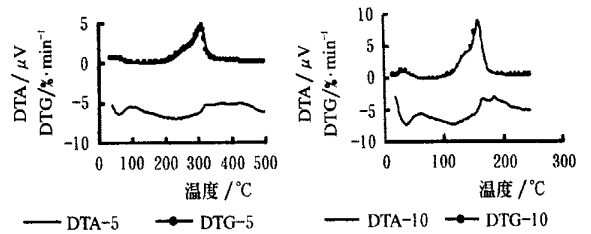


图 3 小麦秸秆 DTG 和 DTA (向下表示吸热) 曲线的对比
Fig 3 Comparison of wheat straw DTG and DTA curves

3) DTA 曲线对升温速率比较敏感,升温速率分别为 5、10 $\text{°C}/\text{min}$ 时 DTA 曲线在形状上已有一定的差异。

2 平行一阶反应模型

2.1 模型的建立

观察 DTG 曲线发现,小麦和玉米秸秆的 DTG 曲线呈现 2 个峰的趋势,但并不是明显的 2 个峰。

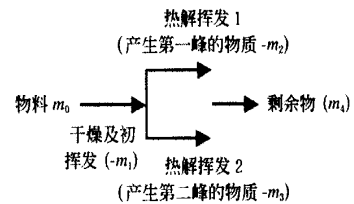


图 4 平行反应过程示意图

Fig 4 Parallel first order reaction model

纤维素热解时的 DTG 曲线呈现 1 个尖锐峰,半纤维素(聚戊糖)中的聚木糖也呈明显的尖锐单峰,葡萄糖甘露糖呈现 2 个峰,而木质素热解时的 DTG 曲线非常平缓。在 1 $\text{°C}/\text{min}$ 的升温速率下,用 N_2 作保护气体,木粉纤维素的 DTG 曲线的尖锐单峰尖对应的温度为 320 左右,聚木糖为 250 左右,葡萄糖甘露糖呈现 2 个峰中高峰尖在 260 左右,木质素的平缓峰尖在 320 左右^[7]。而小麦和玉米秸秆的 DTG 曲线在 260 左右有一峰肩,在 320 左右是峰尖,这表明,小麦和玉米秸秆的热解是其各成分(纤维素、半纤维素和木质素)热解反应的综合效果,即在热解过程中,各种成分可以认为是同时进行热解反应的。这种综合效果可以用平行反应模型来描述,由于 DTG 曲线呈现 2 个峰的趋势,

用 2 个平行反应来描述,如图 4 所示。假设各反应是一级的,则

$$\frac{dm_2}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)m_2$$

$$\frac{dm_3}{dt} = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)m_3$$

在热解段: $\frac{dm}{dt} = \frac{dm_2}{dt} + \frac{dm_3}{dt}$

式中 A_1, A_2 ——表观反应频率因子, s^{-1} ; E_1, E_2 ——表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R ——通用气体常数, $8.3145 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$; T ——绝对温度, K ; m_0 ——样品初始质量比, 为 100%; m ——热分析仪中样品任何时刻的质量比, %; m_1 ——干燥及初挥发去除的质量占原始物料的质量比, %; m_2 ——产生第一

个热解峰的物质质量比, %; m_3 ——产生第二个热解峰物质质量比, %; m_4 ——反应峰后剩余物质质量比, %;

2.2 动力学参数的计算

假设在 DTG 曲线的第一个峰肩之前, 综合的平行热解反应以 m_2 物质热解反应为主, 在此之后, 平行热解反应以 m_3 物质热解反应为主。由 TG、DTG 曲线可以计算出平行一阶反应动力学模型中各参数。为与现有一阶反应模型对比, 将由试验数据得出的简化一阶反应模型中各参数一起列于表 2。(参数由升温速率分别 5、10、30 min^{-1} 的曲线数据处理得到)。

表 2 两种模型方程中的参数

Table 2 Kinetic parameters of parallel first order reaction model and simple first order reaction model

模型 ³	A_1	$E_1 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_2	$E_2 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$m_1 / \%$	$m_2 / \%$	$m_3 / \%$	$m_4 / \%$
mod125	9.728×10^5	11 219			8	52		40
mod1210	3.190×10^5	10 458			8	52		40
mod1230	2.082×10^5	11 211			8	52		40
mod225	1.468×10^{10}	15 526	4.155×10^{13}	21 288	8	15	37	40
mod2210	1.145×10^{10}	15 048	5.240×10^{13}	21 372	8	15	37	40
mod2230	6.894×10^{10}	15 940	7.109×10^{13}	21 656	8	15	37	40

3: mod1 指简化一级反应, mod2 指平行一级反应。

由表 2 知, 升温速率在 5~30 min^{-1} 时, 由不同升温速率试验数据得到的表观反应频率因子值和表观活化能值相差不大。且平行反应模型中 $E_2 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 值和纤维素的 $E_0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (22 200~22 800) 值接近, 这说明平行反应模型中, 有一个反应和纤维素反应很类似。

2.3 模拟结果与试验数据的对比分析

模拟结果和试验数据的比较见图 5。模型中热解微分方程用改进 Euler 法求解。由图可以看出, 平行一级反应模型拟合的效果比简化一级反应更好一些。

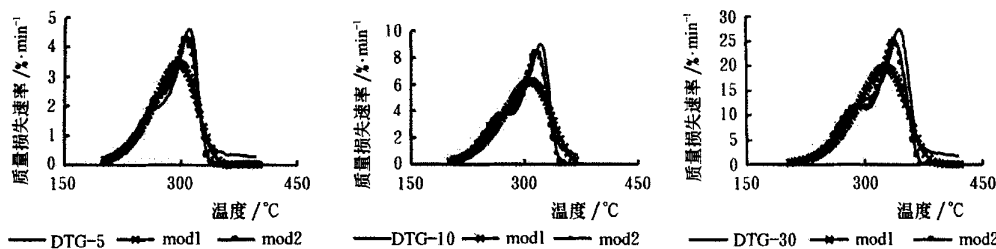


图 5 两种模型模拟计算结果和试验结果的比较

Fig. 5 Comparison of DTG curves derived from experiments and simulation of the two models

3 结论

- 1) 小麦秸秆、玉米秸秆热解试验微分热重曲线 (DTG) 表明, 在 5~30 min^{-1} 的升温速率下, 小麦秸秆、玉米秸秆的热解特性基本一致, 热解过程可以用同一种模型描述。
- 2) 随升温速率的提高, 热解最高速率时的温度和热解最高速率明显提高。

3) 平行一级反应模型的计算结果比简化一级反应模型的效果更好。

[参考文献]

- [1] 吴创之, 徐冰燕. 固体生物质快速热解动力学计算[J]. 农业工程学报, 1992, 8(3): 67~72
- [2] 员小银, 赵广播, 秦裕琨. 树皮生物质最终挥发分产量的计算[J]. 太阳能学报, 1999, 20(4): 417~421
- [3] 金保升, 仲兆明, 周山明. 城市固体废物 (MSW) 热解特

- 性及其动力学研究[J]. 工程热物理学报, 1999, 20(4): 510~514
- [4] 徐保江. 生物质热解机理及产物特性分析的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 1998. 5
- [5] Klose W, Damm S, Wiest W. Pyrolysis and activation of different woods thermal analysis (TG/DTG) and formal kinetics [A]. Oral Presentation at 4th International Symposium of Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers at Krasnoyarsk [C]. May 30 to June 3, 2000
- [6] Guo J, Lu A C. Kinetic study on pyrolytic process of oil palm solid waste using two-step consecutive reaction model [J]. Biomass and Bioenergy. 2001, 20: 223~233
- [7] 刘振海, 皂山立子. 分析化学手册(第8分册): 热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 239~245

Pyrolysis and Its Kinetics of Corn Stalk and Wheat Straw

He Fang¹, Yi Wein², Sun Rongfeng³, Zha Jianwen², Bai Xueyuan², Li Yongjun²

(1. University of Shanghai for Science & Technology, Shanghai 200093, China;

2. Shandong University of Technology, Zibo 255012, China;

3. Shandong Energy Institute, Jinan 250014, China)

Abstract: In order to design and analyze fast pyrolysis equipment of biomass, pyrolysis experiments of corn stalk and wheat straw were conducted by using thermogravimetric analyzer. Samples were heated from ambient temperature to 500 °C at three different heating rates (5 °C/min, 10 °C/min, 30 °C/min). Results of two biomass materials were compared and found to be similar. Derivative thermogravimetry (DTG) curves of wheat straw show that the higher the heating rate, the higher the temperature of DTG peak. A parallel first-order reaction model was used to simulate biomass pyrolytic process. Comparison of simulation and experimental results shows that the parallel first-order reaction model is more appropriate than simple first-order reaction model to describe the pyrolysis of biomass in thermogravimetric analyzer.

Key words: wheat straw; corn stalk; biomass; thermogravimetric analysis; pyrolysis kinetic model; pyrolysis kinetic parameters