

研究论文

高速热解条件下谷壳颗粒物理结构的演化

胡 松, 孙路石, 向 军, 邱建荣, 徐明厚
(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 通过氮气等温吸附/脱附法 ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)、压汞法 (414 MPa)、SEM 等详细研究了在高速热解条件下谷壳的物理结构的演化。在热解的不同阶段, 颗粒外表面特征明显不同。通过 SEM 测定发现, 在热解中期颗粒表面孔结构明显增多, 同时可以清晰地看到孔隙内表面粗糙且非规则结构。利用等温吸附/脱附法测定在高速热解过程中颗粒内微孔 (micropore) 演化特征, 发现当热解反应率 R_p 等于 0.8 时, 微孔增加速率最大。由压汞法测定得到的大孔 (macropore) 演化规律与微孔不太一致, 在反应初期颗粒会发生强烈收缩现象, 真密度增加很快, 随着反应进行, 颗粒的真密度基本保持恒定。

关键词: 谷壳; 吸附/脱附; 压汞法

中图分类号: TQ 351.2

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 11-2889-06

Physical structure evolution of rice husk particles during high speed pyrolysis

HU Song, SUN Lushi, XIANG Jun, QIU Jianrong, XU Minghou

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: The changes in physical characteristics of rice husk during high speed pyrolysis were examined. The pyrolysis reaction ratios (defined as the ratio of pyrolyzed mass to pyrolyzable mass) of rice husk particles prepared under different conditions were calculated by non-isothermal thermogravimetric analysis. To study the physical characteristics of rice husk/char particles, proximate and ultimate analyses, physical adsorption/desorption measurements of N_2 ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), mercury injection porosimetry (414 MPa) as well as visualization by scanning electronic microscopy (SEM) were performed. Appreciable differences in physical characteristics, depending markedly on the pyrolysis stage, were observed. Rough pore surface in char particles was detected clearly by SEM measurement. The release of volatile matter led to the development of pores with different sizes. Progressive increase of micropores developed with the pyrolysis process, whereas a maximum speed of micropore development occurred at the pyrolysis reaction ratio of 0.8. But macropores in char particles had different evolution characteristics. Based on the analysis result of density and porosity data, the particles shrank greatly at the first stage of high speed pyrolysis.

Key words: rice husk; adsorption/desorption; mercury injection porosimetry

引 言

生物质是一种储量丰富且可再生的能源, 与煤

相比, 它富含氢而少硫和灰。特别由于其 CO_2 零排放特征, 生物质受到越来越广泛的注意。在我国, 谷壳是一种主要的农业副产品, 每年大约有

2006-12-07 收到初稿, 2007-03-09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 胡松 (1973-), 男, 副教授。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2006AA05Z302);

教育部科学研究重大项目 (306012)。

Received date: 2006-12-07.

Corresponding author: HU Song, associate professor.

E-mail: hssh30@163.com

Foundation item: supported by the High-tech Research and Development Program of China (2006AA05Z302).

4 千万吨的产量。谷壳不仅可作为能源加以利用,同时也是一种高附加值的工业原料^[1]。有多种热化学方法可以用来利用谷壳,因此在设计反应器时,需要了解动力学以及颗粒特性方面信息。然而,有关这方面的文献报道很少^[2-5],特别是针对在高速反应条件下谷壳物理结构演化的研究。

对于生物质燃料来说,热解条件对焦反应性的影响的研究开展较早。但只是在最近研究者才发现,热解条件与焦反应性的关系是与热解条件下焦颗粒结构特征相关联的。Pindoria 等^[6]研究桉树热解和气化过程后发现热解过程对生物质物理结构改变很大并直接影响其反应性。Biagini 等^[7]研究在常压条件下生物质热解过程对焦结构形态的影响。他们发现在高速加热条件下颗粒会发生塑性变形,并因此影响焦的结构和反应性。同时焦颗粒本身特性,比如表面积、孔容、密度、热力破碎等一方面与反应特性有关,另一方面与生物质利用过程相关。国内最近也开展了对生物质热解、气化方法的研究^[8-12],但对颗粒结构方面的关注较少。动力学超细颗粒物的生成、凝并机理以及如何消除,焦颗粒本身的团聚特性、流动性,焦颗粒粒径分布及其演化等直接和生物质热转换利用有关^[13-15]。因此,研究生物质在高速反应条件下颗粒物理结构的特性显得尤为重要。

在本研究中,利用滴管炉制备在高速热解条件下不同反应阶段的生物质焦样,同时确定出焦样的热解反应率。通过 SEM 确定在不同反应阶段生物质焦颗粒表面特征,根据等温吸附/脱附法测定的结果分析出生物质焦颗粒内部微孔孔隙结构特征,利用压汞仪测定焦样的大孔及中孔特征。

1 实 验

1.1 样品制备

谷壳样品破碎至 25 μm ~1 mm 颗粒。所有的实验在德国 Bayreuth 大学完成,元素分析和工业

分析在 Euro-CA 3000 (HEKAtech, Italy) 和 TGA-2000 (Navas Instruments, Spain) 上进行,相关数据见表 1。

高速加热条件下热解实验在滴管炉上进行。滴管炉由三段加热装置组成,最高加热温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$,等温加热段长度 600 mm,谷壳颗粒通过氮气送入到反应器中,生物质焦样在下端收集器中收集。整个实验在常压纯氮气条件下进行。

1.2 反应比率计算

在滴管炉上制备的焦其反应比率可通过热重实验确定。热解反应率可由式(1)计算得到

$$R_p = \frac{m_0 - m_{\text{char}}}{m_0 - m_{\text{ash}} - m_{\text{carbon}}} \quad (1)$$

式中 R_p 为热解反应率; m_0 、 m_{char} 、 m_{ash} 和 m_{carbon} 分别为生物质、焦颗粒、灰和碳的质量。通过热重分析仪,对焦样进行热解燃烧实验,可得到 m_{ash} 和 m_{carbon} ,进而可以计算得到 R_p 数值。

谷壳在热重实验仪上进行了 3 次实验,所测定的实验数据误差非常小(灰: -3.6%, 8.0%, -4.4%; 固定碳: -3.9%, 1.4%, 2.5%)。考虑样品本身的非均质性,该结果还是令人满意的。

1.3 物理结构测定

扫描电子显微镜 (SEM) 分析用于测定颗粒的外表面结构特征。该测定是在 Leo1530-Gemini (UK, 20 kV 条件下分辨率达到 1.0 nm) 上进行。在测定前样品附着在样品托上并在真空喷涂仪内附上一层导电金粉以提高分辨率。

等温气体吸附/脱附法 (77 K) 是在 ASAP-Gemini 2375 (Micromeritics Co. USA) 上测定。在氮气吸附条件下,孔径分析范围为 0.4~250 nm。Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理论和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 理论分别用于分析颗粒内部孔表面积和孔径分布。在测定样品前样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ 、 1.33×10^{-4} Pa 条件下干燥 24 h。

表 1 谷壳的相关参数

Table 1 Parameters of rice husk

Ultimate analysis/%(mass)					Proximate analysis/%(mass)				SEM surface /m ² ·g ⁻¹	Bulk density /g·ml ⁻¹	Apparent density /g·ml ⁻¹	Porosity /%
C	H	O ^①	N	S	H ₂ O	Volatile	Carbon	Ash				
38.45	5.22	55.88	0.45	0	6.73	61.23	14.96	17.08	0.92	0.49	0.68	28.53

① Calculated by difference.

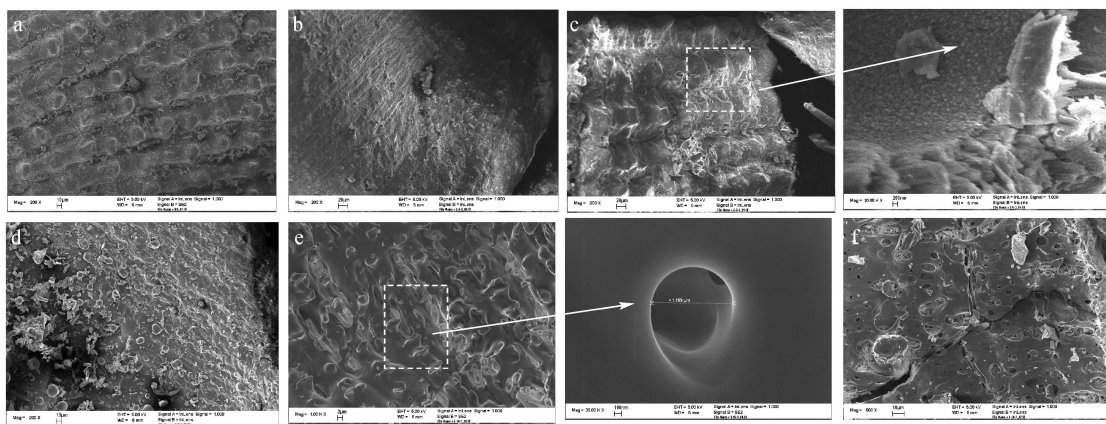


图 1 生物质/焦颗粒 SEM 图像

Fig. 1 SEM graphs of biomass/char particles

a—rice husk particle; b—char particle with $R_p=0.09$; c, d—char particles with $R_p=0.65$; e, f—char particles with $R_p=0.99$

孔隙率、密度、大孔和中孔特征通过 Auto-pore 9210 (Ⅲ) 压汞仪 (Micromeritics Co. USA) 测定得到。压力范围为 0.004~414 MPa, 所对应的孔隙直径为 360~0.003 μm 。同样在测定样品前样品在 105℃ 条件下干燥 48 h。必须说明的是, 氮气等温吸附/脱附法是从真空状态下逐渐增加氮的压力测定吸附氮气的体积, 从而获得颗粒内从中孔到微孔的结构特征。而压汞法是从常压下逐渐增大压力至 414 MPa, 通过积压汞进入颗粒内部孔隙获得相关信息。常压下获得的是大孔特征, 而高压下得到中孔特征。

2 结果与讨论

2.1 焦颗粒表面特性 (SEM)

从图 1 中可以清楚看到不同热解阶段谷壳表面结构和形态的变化。从图 1 (a)、(b) 中看出谷壳颗粒表面具有两个典型特征。颗粒一侧相对光滑, 且有规则突起; 而另一侧表面粗糙, 具有网状结构。在谷壳颗粒两侧很难发现孔的存在。图 1 (b) 显示的是 $R_p=0.09$ 的焦颗粒表面状况, 相对于谷壳颗粒并没有明显的变化。

随着反应的进行, 颗粒表面结构变化开始显现 [见图 1 (c)、(d)]。原来有规则的突起结构发生明显变形, 颗粒表面可以看到明显的孔隙。特别从放大的图 1 (c) 可以看到粗糙的孔表面以及不规则的出口形状。显然, 这些特点与分形特征非常吻合。

在反应的后期, $R_p=0.99$ 时, 颗粒表面变得光滑且具有流动态特征 [图 1 (e)、(f)]。Cetin

等^[13]发现在热解以后颗粒的细胞状结构消失。这种结构的消失是由于在高速加热条件下发生塑性变形造成的。从本研究来看, 在反应后期焦颗粒中的孔表面光滑且出现流变态特征, 实验结果与 Cetin 等的观点相符。图 1 (e) 的放大图中可以清楚地看到孔的连接方式。在颗粒的另一侧, 大量圆形孔出现在颗粒表面同时贯穿颗粒的裂隙, 表明在该阶段会出现颗粒破碎的可能。

2.2 焦颗粒微孔特性 (等温气体吸附/脱附法)

在吸附阶段, 多孔介质中所有直径大于氮分子的孔理论上都可以吸附氮分子。但在脱附阶段, 只有那些与外界相连接的孔才可能脱附氮气。某些大孔, 由于与外界蒸气的连接通道被小孔阻断, 因此在对应的临界压力下无法脱附氮气, 通常称这类孔为阴影孔 (pore shadowing)。实际上阴影孔反映了颗粒内部孔的连接特征, 而这些特征可以通过脱附实验加以测定。

图 2 给出在不同反应阶段生物质焦颗粒吸附回线, 随着反应率的增加, 吸附回线变得更加明显。因此可以很容易地判断出在反应过程中孔网络的结构在逐渐发生演变, 阴影孔的相对含量在增加。必须注意的是对谷壳颗粒而言并没有明显的吸附回线, 同时前面的 SEM 分析中也没有在颗粒表面上看见明显的孔隙结构, 但不能说谷壳颗粒没有孔隙结构。某些特定结构的孔, 如裂隙孔、封闭孔、阻塞孔等, 在吸附/脱附实验中并不产生吸附回线。

BET 比表面积是一个非常重要的参数。图 3 给出在不同反应率下焦颗粒的 BET 比表面积。谷壳颗粒的 BET 比表面积非常小, 为 0.92

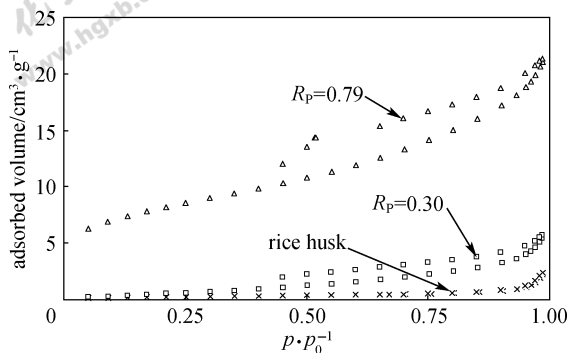


图 2 生物质焦颗粒不同的吸附回线特征
(氮气等温吸附/脱附法)

Fig. 2 Different hysteresis loop characteristics of biomass char particles

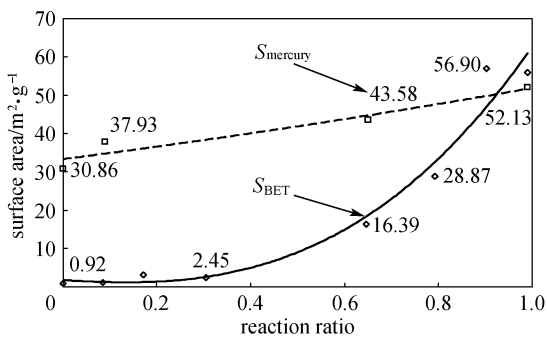


图 3 热解过程中焦表面积的变化

Fig. 3 Surface areas of char particles with different pyrolysis reaction ratios

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在热解开始阶段, BET 比表面积改变很小 ($2.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $R_p = 0.3$)。随着反应的进行, BET 比表面积增加很快。当 $R_p = 0.79$ 时, BET 比表面积达到 $28.87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是谷壳颗粒的 31 倍。在热解的最后阶段, 颗粒具有最大 BET 比表面积, 为 $56.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 R_p 大于 0.90 后, 比表面积基本上没有明显改变, 这说明挥发分释放形成微孔的速度与相邻微孔合并形成大孔的速度相当。

焦颗粒孔径分布 (BJH) 的演化在图 4 中显示。在反应的初始阶段 ($R_p = 0 \sim 0.3$), 产生更小直径的微孔 (在图 4 的右上侧小图可以更加明显地看出该变化), 但这些小直径微孔的数量非常有限。该现象的出现有两种可能性, 一种可能性是在热解早期由于挥发分释放产生少量的小直径微孔。从表 2 的数据可以看到, 在整个热解阶段 H 的含量是逐渐降低的, 而 C 的含量在反应早期有一个升高过程 ($R_p = 0 \sim 0.09$)。这个升高过程实际上是由于 H 元素的释放大于 C 元素而造成的, 即热解早

期挥发分快速释放形成的。另外一种可能性是在高速加热条件下, 早期颗粒会发生收缩现象, 使得产生的微孔直径变得更小。在 $R_p = 0.65 \sim 0.99$ 范围内, 更小直径微孔逐渐消失, 而孔的数量开始增加, 特别是当 $R_p = 0.79$ 时, 这一变化最为明显。显然, 孔合并是这一反应阶段的主要变化。对于 R_p 为 0.90 和 0.99 的焦颗粒而言, 微孔特征并没有明显变化。

表 2 谷壳/焦的元素分析

Table 2 Ultimate analysis of rice husk/chars

R_p	Ultimate analysis/% (mass)				
	C	H	O ^①	N	S
0.09	40.24	4.87	54.48	0.41	0
0.64	41.49	4.31	53.47	0.73	0
0.79	41.91	3.92	53.60	0.57	0
0.90	38.48	2.73	58.33	0.46	0
0.99	35.97	1.38	62.21	0.44	0

① Calculated by difference.

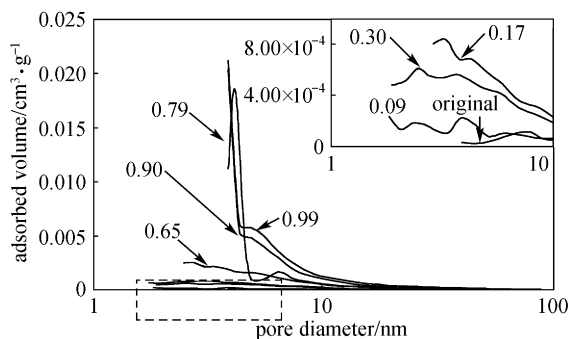


图 4 谷壳及不同热解率下焦的 BJH 微孔尺寸分布

Fig. 4 BJH micropore diameter distributions of rice husk and chars with different R_p

2.3 焦颗粒大、中孔特性 (压汞法)

从物理的角度来说, 压汞是一个渗入过程, 而脱附是一个相平衡过程。因此, 汞突入曲线实际上测量的是孔网络中不同孔径孔的可渗入性。压汞法可以测定生物质焦颗粒的密度、孔隙率等结构参数 (见图 5)。真密度在 $R_p = 0 \sim 0.2$ 阶段急剧增加, 然后再逐渐缓慢降低。孔隙率在整个热解阶段一直增加, 只是在反应初期速度非常快, 在反应中后期只是略微有所增加。Biagini 等^[7] 同样在滴管炉上研究生物质燃料, 发现其实验结果与恒密度模型和恒直径模型结果不同, 特别是在低转化率阶段。当转化率逐渐变高时, 实验数据逐渐与恒密度模型的模拟结果相一致。在本文的研究中发现, 在反应开

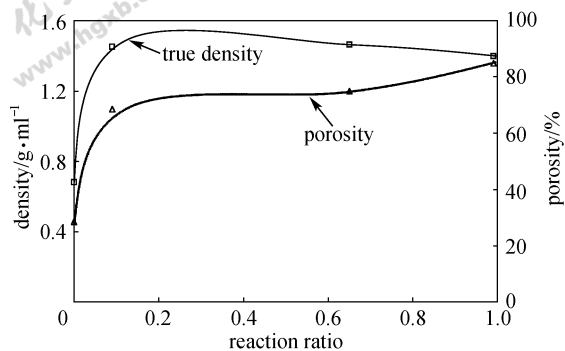


图 5 热解过程中焦结构参数的演化

Fig. 5 Structure parameters of char particles with different R_p

始阶段真密度增加很快，然后逐渐趋于恒定。显然这一结论与 Biagini 的研究结果相符。

生物质焦颗粒总孔面积 (S_{mercury}) 变化趋势在图 3 中显示。总孔面积 S_{mercury} 通常由大孔、中孔以及部分微孔 (大于 3 nm) 组成。对于谷壳颗粒而言, S_{mercury} 比 S_{BET} (比表面积) 大很多。因此可以推断谷壳颗粒内部主要含有大孔和中孔。在热解过程中焦颗粒内部产生大量的微孔, 这些微孔提供了绝大多数的表面积。因此在整个反应阶段 S_{mercury} 持续增加。当 $R_p = 0.99$ 时, S_{BET} 与 S_{mercury} 大致相当 (实际上 S_{BET} 比 S_{mercury} 略大, 考虑到焦颗粒样品的非均匀性, 认为 $S_{\text{BET}} \approx S_{\text{mercury}}$)。在热解后期, 微孔基本上提供了所有的孔表面积。

图 6 给出由压汞数据计算得到的孔径分布, 它是通过孔径和突入体积的关系表征出来。孔容积主要由大孔和中孔来提供, 因此, 压汞数据计算得到的孔径分布主要表征大孔和中孔的特征。对于小于 $0.1 \mu\text{m}$ 的孔 (见图 6), 很难发现不同反应率颗粒在该孔径范围内的变化。在孔径为 $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 范围内, 可以看到 $R_p = 0.09$ 的焦与谷壳基本上没有区别。然而对于 R_p 为 0.65 和 0.99 的焦颗粒, 测定显示颗粒内包含有更多该尺寸范围内的孔。在孔径为 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ 范围内, 孔的变化更加复杂。焦颗粒 ($R_p = 0.09$) 包含的该范围大孔要小于谷壳颗粒。随着反应的进行, 由于挥发分释放和孔合并, 越来越多的大孔产生。焦颗粒 ($R_p = 0.65$) 含有的该范围大孔与谷壳颗粒的相近。而 $R_p = 0.99$ 的焦颗粒, 该尺寸的大孔要明显多于谷壳的。

结合孔尺寸分析结果以及焦颗粒结构参数, 可以发现在反应初期的焦颗粒 ($R_p = 0.09$) 相对于

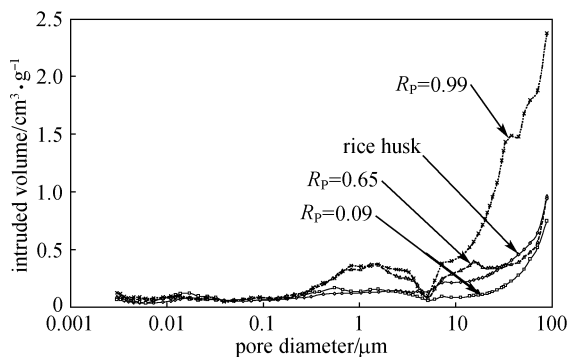


图 6 具有不同反应率的焦及谷壳颗粒的孔尺寸分布 (压汞法)

Fig. 6 Pore size distributions of rice husk and chars with different reaction ratios

谷壳颗粒而言具有小的孔容和大的孔隙率。孔隙率的表达式为

$$\text{孔隙率} = \frac{V_{\text{pore}}}{V_{\text{particle}}} \quad (2)$$

其中, V_{pore} 和 V_{particle} 分别为孔容和颗粒体积。因此对于反应初期的焦颗粒仅有一种可能性, 即颗粒体积明显变小。由此可以得出结论, 在反应开始阶段颗粒会发生明显收缩, 但这一结论不足以排除前面所分析的由于气体挥发分释放产生小直径微孔的可能性。

3 结 论

(1) SEM 可以提供非常直观的颗粒表面信息, 通过 SEM 测定发现谷壳颗粒光滑一侧具有规则突起结构, 而粗糙一侧具有丝状细胞结构。当热解反应率达到 0.65 时, 颗粒表面出现许多具有粗糙表面和不规则出口的孔, 同时规则突起结构发生明显变形。在反应的最后阶段, 塑性变形使得颗粒表面光滑但不规则, 孔形状多为圆形, 同时出现破碎的可能性。

(2) 不同的焦颗粒吸附回线各不相同, 这表明焦颗粒的孔网络在反应过程中发生明显变化。BET 比表面积的变化在反应各阶段具有不同特点: 刚开始时增加速率很低, 随着反应的进行, 速率逐渐加快, 到最后基本上停止增加。从 BJH 孔径分布上看, 在快速热解阶段, 大量的微孔会产生, 在反应后期, 孔合并占主要地位。

(3) 压汞法主要测定颗粒中大孔的特征。研究表明, 在反应开始阶段孔隙率快速增加, 随着反应进行增加速率逐渐缓慢。孔径分布结构显示仅在热

解反应的后期大孔数量才增加。在反应初期颗粒会发生收缩效应。

致谢: 感谢德国的 Jess 教授, Leonid Datsevich 博士, Brunner 女士以及 Gerchau 先生在实验过程中给予的帮助。

References

- [1] Vlaev L T, Markovska I G, Lyubchev L A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochimica Acta*, 2003, **406**: 1-7
- [2] Tzong-Horng Liou. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon*, 2004, **42**: 785-794
- [3] Ashish Bhat, Ram Bheemarasetti J V, Rajeswara Rao T. Kinetics of rice husk char gasification. *Energy Conversion and Management*, 2002, **42**: 2061-2069
- [4] Hsisheng Teng, Yun-Chou Wei. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**: 3806-3811
- [5] Eleni Kastanaki, Despina Vamvuka. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends. *Fuel*, 2006, **85**: 1186-1193
- [6] Ramesh V Pindoria, Jin-Yee Lim, Janet E Hawkes, Maria-Jesus Lazaro, Alan A Herod, Rafael Kandiyoti. Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood waste: effect of H₂ pressure and sample configuration. *Fuel*, 1997, **76**: 1013-1023
- [7] Biagini E, Cioni M, Tognotti L. Development and characterization of a lab-scale entrained flow reactor for testing biomass fuels. *Fuel*, 2005, **84**: 1524-1534
- [8] Zeng Kaibin (曾凯斌), Jiang Binbo (蒋斌波), Chen Jizhong (陈纪忠). Kinetics of bamboo pyrolysis. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (2): 318-323
- [9] Yang Xiufeng (杨秀峰), Yan Yongjie (颜涌捷), Ren Zhengwei (任铮伟), Li Tingchen (李庭琛). Model for flash pyrolysis of biomass in fluidized bed. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (9): 2074-2079
- [10] Wang Chang (王昶), Jia Qingzhu (贾青竹), Nakagawa Nobuyoshi (中川绅好), Kato Kunio (加藤邦夫). Conversion of plant-biomass to BTX and synthetic fuels by catalytic pyrolysis. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (8): 1341-1347
- [11] Tang Songtao (唐松涛), Li Dingkai (李定凯), Lü Zi'an (吕子安), Shen Youting (沈幼庭). Simulation of biomass pyrolysis with chaotic neural network model. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (6): 783-789
- [12] Cao Qing (曹青), Lü Yongkang (吕永康), Zhu Suyu (朱素渝), Xie Kechang (谢克昌). Co-pyrolysis of waste tires and biomass under plasma condition. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (8): 1571-1574
- [13] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, Wall T F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, 2004, **83**: 2139-2150
- [14] Chen Qun, He Rong, Xu Xuchang, Liang Zhangang, Chen Changhe. Experimental study on pore structure and apparent kinetic parameters of char combustion in kinetics-controlled regime. *Energy & Fuels*, 2004, **18**: 1562-1568
- [15] Fu Yang Wang, Suresh K Bhatia. A generalized dynamic model for char particle gasification with structure evolution and peripheral fragmentation. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**: 3683-3697