

生物质与褐煤的共热解研究

张雪¹, 赵明¹, 樊慧娟¹, 李胜¹, 王晶¹, 张惠¹, 徐博¹, 谭蕾¹, 杨艳晶¹, 王远亮²

(1.黑龙江省科学院石油化学研究院, 黑龙江哈尔滨150040; 2.天津修船技术研究所, 天津300456)

摘要: 采用热重分析法(TGA)对白桦、豆秆和褐煤单独及混合热解特性进行了研究。通过对不同混合比例热解与单独热解对比发现: 生物质的热解过程主要分为三个阶段, 褐煤的热解过程主要分为四个阶段。混合热解中, 热解峰值温度 T_{max} 高于理论值; 热解最大速率 W_{max} 热解失重率 仅小于理论值; 最大析出温度 T_p 。随着生物质混合比例的增加而减少; 主热解阶段的活化能E与指前因子A存在动力学补偿效应。种种变化说明生物质与褐煤产生了一定的协同作用。

前言

煤炭在现阶段仍然是在中国被应用最广泛的能源, 同时, 煤炭对环境的不利影响也引起了人们的高度关注。中国还是一个农业大国, 平均每年浪费的生物质达到4亿吨, 这些生物质能源与2亿吨标准煤的能量相当。在热化学利用过程中, 用可再生生物质能源代替部分煤资源, 不仅可以减少处理废弃物带来的不便, 而且可以回收生物质能, 实现降低成本、节约煤炭、减轻污染的合理能源利用方式。

1实验部分

1.1实验原料预处理方法

采集褐煤、豆秆、白桦三种物质置于干燥箱中, 于70 °C下干燥2h, 将样品粉碎, 然后通过分样筛筛分出粒径小于100目的部分, 装入干燥器中待用。混合实验首先将粒径为100目以下的白桦、豆秆分别与褐煤混合, 再将混合物反复挤压成型, 置于干燥箱中, 于70 °C下干燥3h, 然后将混合物粉碎, 利用分样筛选取100目以下的样品, 装入干燥器中待用。分别对样品进行工业分析、组分分析、元素分析, 分析结果如表1、2所示。

表 1 试样的元素与工业分析数据

Table 1 Elemental and industrial analysis data of samples /%

Samples	N	C	H	O	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
birch	0.81	48.22	6.65	44.32	8.13	3.12	72.42	16.33
bean stalk	0.79	42.01	6.31	50.89	8.50	6.75	73.82	10.93
lignite	0.47	60.42	5.47	33.51	5.62	15.34	50.46	28.58

表 2 试样的化学组成分析

Table 2 Components analysis of samples /%

Samples	cellulose	hemi-cellulose	lignin	extractives
birch	43.44	26.53	20.96	8.57
bean stalk	48.26	20.35	16.74	14.65

1.2实验条件

本实验采用Diamond TG/DTA6300型热重分析仪进行实验，具体实验条件如表3所示。

表 3 热重分析实验条件

Table 3 Experimental conditions of TGA

Conditions	Data
Heating rate/°C/min	30
Initial temperature/°C	30
Final temperature/°C	900
Sample particle size/mesh	<100
Biomass: blends	0% 20%、40%、60% 100%

1.3 生物质与煤混合共热解研究方法

将生物质与煤在不同混合比例下的实际热解曲线与理论计算曲线进行比较。理论加权平均曲线的计算方法如下： $Y_{v,blend} = X_1Y_{v1} + X_2Y_{v2}$

式中： X_1, X_2 分别为混合物中每种物质的质量百分数， Y_{v1}, Y_{v2} 分别为煤与生物质在相同热解条件下的挥发份产率。

2实验结果与分析讨论

2.1生物质与褐煤单独热解过程分析

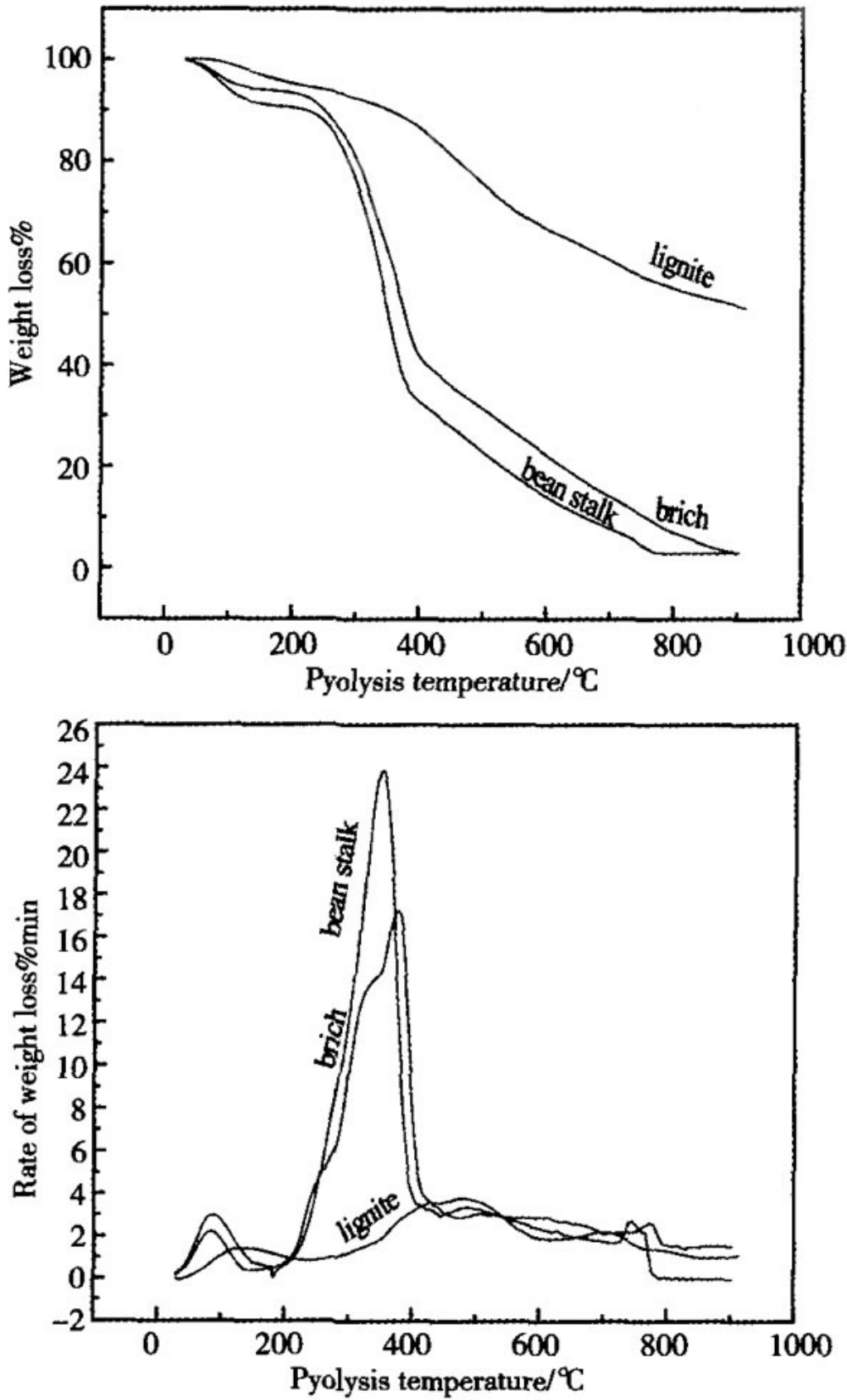


图 1 生物质与褐煤的热解曲线

Fig.1 Pyrolysis curves of biomass and lignite

由图1可以看出，生物质的热解过程分为3个阶段。室温到200℃为失重的第一阶段，主要失去样品中的水分。在100℃之前失去表层水，100℃之后失去内部结合水，质量约减少10%。200~430℃为失重的第二阶段，是热解的主要阶段。这一阶段主要是半纤维素和纤维素进行分解，生成大量的挥发性组分，试样质量约减少50%以上，热解后含碳较少。430℃之后为生物质热解的第三阶段，此阶段试样质量变化不大，主要是木质素成分进行分解，此分解过程以相对较低的速率从210℃一直进行到900℃，持续时间较长，热解后生成较多碳。褐煤的热解过程分为四个阶段。200℃之前质量略有下降，这一阶段主要是煤样失去水分和表面的吸附物。在200~400℃，失重量很小，主要进行软化和熔融。400℃之后，进入强烈的分解阶段，失重剧烈，对应的DTG曲线上出现最大失重峰，此阶段煤分子结构中的甲氧基和羧基等进行分解和解聚反应，以及一定程度的内部缩聚反应，导致大量气态烃和碳氧化合物的逸出，同时生成大量的煤焦油和半焦。在此之后，失重过程较平缓，煤分子间主要进行缩聚反应，半焦缩聚成焦炭，析出的气体以甲烷和氢气为主，这一阶段又称为二次脱气阶段。另外，褐煤DTG曲线在700~800℃左右都出现一个肩状峰，这可能是煤中矿物质分解所导致的。

2.2 生物质与褐煤混合共热解过程分析

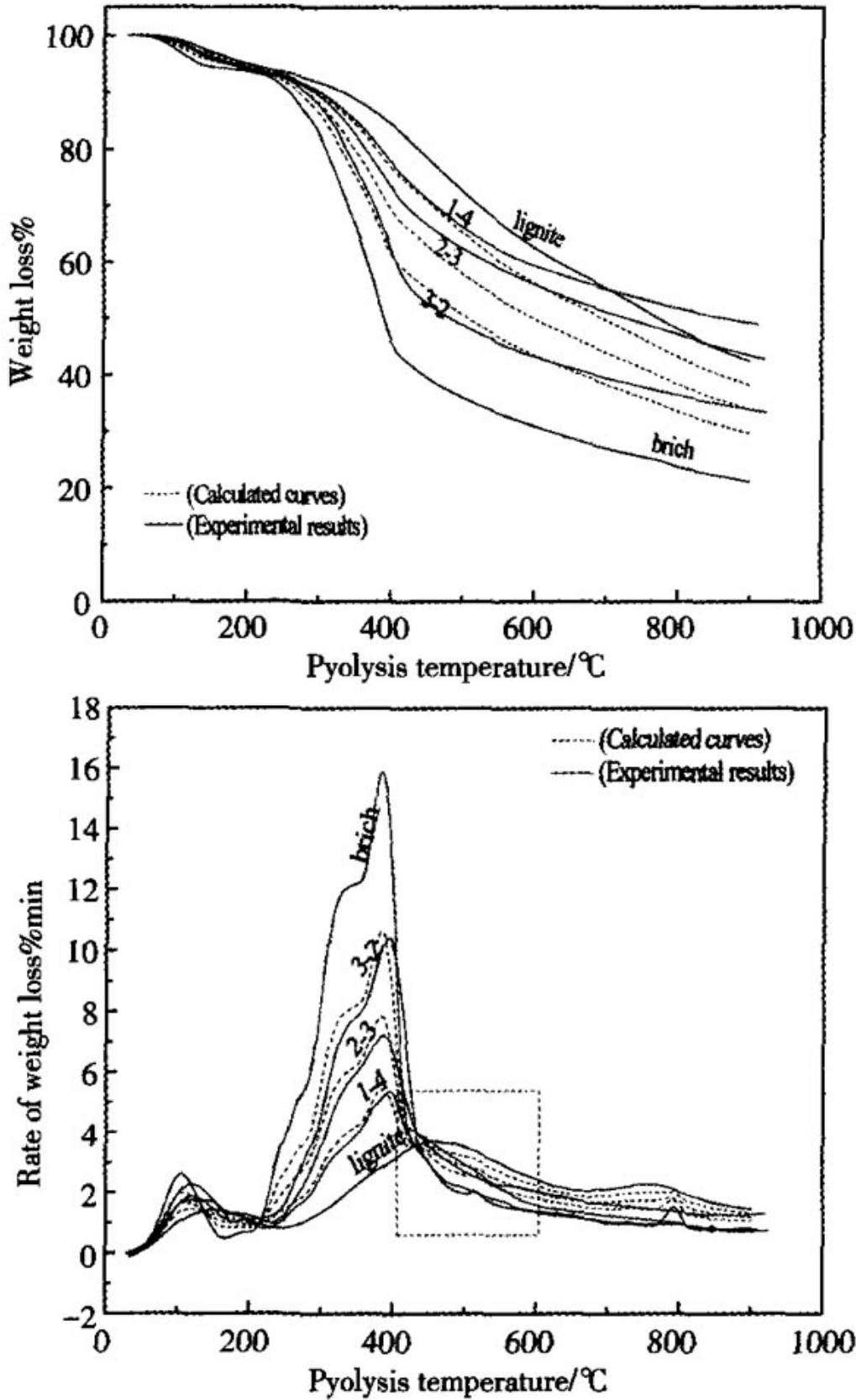


图2 白桦与褐煤共热解的TG & DTG 曲线

Fig.2 TG & DTG curves of blends of brich-lignite

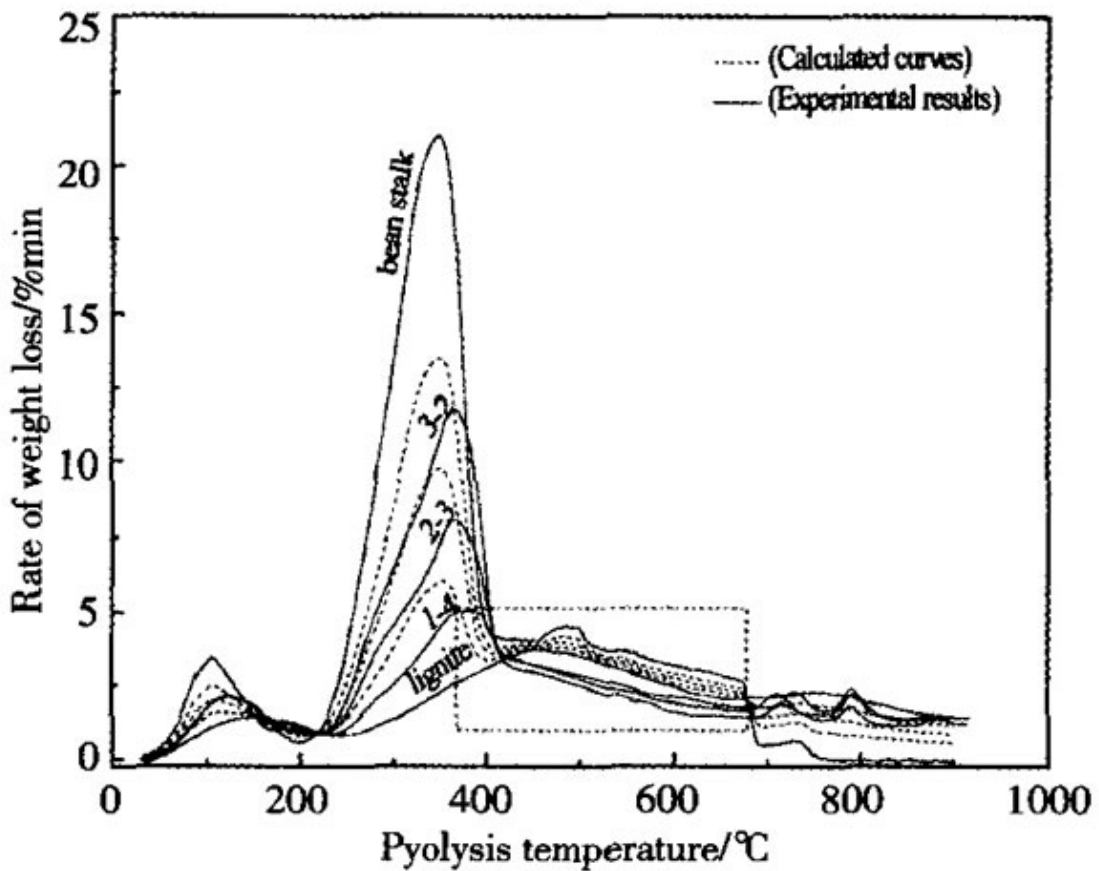
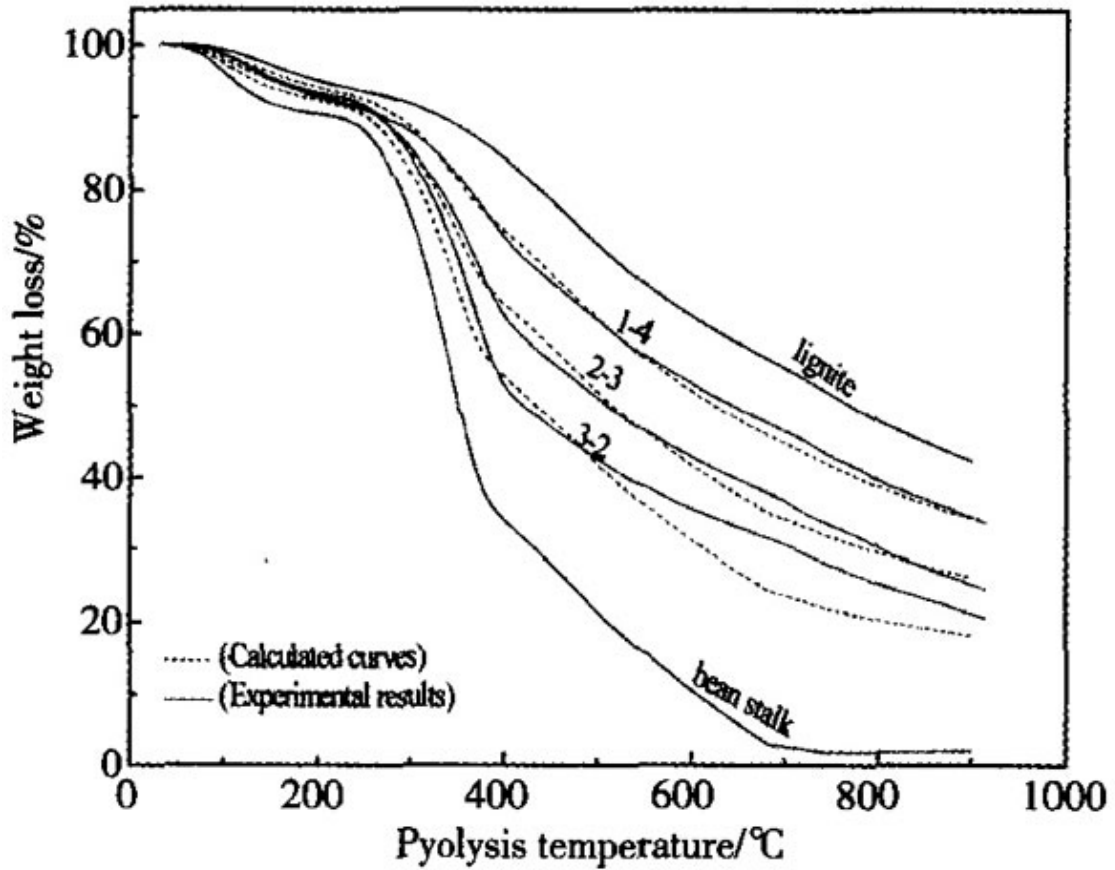


图3 豆杆与褐煤共热解的TG & DTG 曲线

生物质与褐煤的混合比例不同，失重过程显著不同。图2、3分别为白桦、豆秆与褐煤按不同比例混合后的热解TG曲线和DTG曲线。实线和虚线分别为实验曲线和按照生物质与煤的混合比例计算的理论加权平均曲线。可以看出，混合后的热解过程都包含一个干燥脱水阶段、一个快速失重阶段和一个平稳失重阶段。比较热解DTG曲线发现，每个DTG曲线都只

出现了生物质的失重峰，褐煤的

主要失重峰在混合后几乎消失。实验热解峰值温度 T_{max}

较理论温度高，实验热解速率 W_{max} 明显小于理论计算的 W_{max}

。DTG曲线的种种变化说明生物质与褐煤产生了一定的协同作用。比较热解TG曲线发现，实验的热解失重量均小于理论值，这也说明两者间并不是简单的加和关系，而是发生了一定的协同作用从而使混合后焦炭产率增加。

T_{max}

较理论温度高这可能是由加入的煤对生物

质产生的温度滞后效应造成的。 W_{max} 明显小于理论计算的热解速率 W_{max}

，这可能是低温未完全反应的褐煤附着在生物质的表面结构上，使挥发分不能及时扩散。实验的热解失重量均小于理论值可能的原因是生物质在低温时就热解，其生成的灰分中的碱金属和碱土金属在褐煤表面富集，在这两种金属的催化作用下，煤焦炭收率提高。加入白桦的TG曲线变化幅度明显大于豆秆，这可能是因为在白桦中含有较多的木质素，更容易生成焦炭所造成的。

2.3 生物质与褐煤混合共热解动力学分析

动力学的计算对生物质与褐煤混合共热解的应用具有重要的指导意义。本文运用Coats-Redfern动力学模型对共热解过程中失重最剧烈的阶段进行了动力学分析，经过一系列处理，分离变量积分整理并取近似值可得：

$$\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2] = \ln[AR/\beta E(1-2RT/E)] - E/RT$$

式中, α - 失重率; A - 指前因子; E - 活化能; R - 气体常数; β - 升温速率。

以 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 在失重最剧烈的阶段作图, 所得直线的斜率和截距可分别求出反应的活化能 E 和指前因子 A 。经过一系列计算, 计算结果如表 4 所示。

表 4 生物质与褐煤共热解特征参数

Table 4 Kinetics parameters of co-pyrolysis of biomass and lignite

sample	mixing ratios	T_p / $^{\circ}\text{C}$	$E/\text{kJ/mol}$ caculation	$E'/\text{kJ/mol}$ experiment	A/min^{-1} caculation	A'/min^{-1} experiment	R
	0	470.3		43.16		252.4	0.9990
	20%	397.8	46.53	51.87	1.1×10^4	1.6×10^4	0.9916
birch	40%	389.3	49.89	55.77	2.2×10^4	2.5×10^4	0.9965
/blends	60%	387.7	53.26	57.58	3.3×10^4	3.0×10^4	0.9939
	100%	381.8		59.99		5.4×10^4	0.9969
	0	470.3		43.16		252.4	0.9990
	20%	379.4	50.47	63.42	1.6×10^5	1.8×10^5	0.9972
bean stalk	40%	365.5	57.78	68.64	3.2×10^5	2.8×10^5	0.9956
/blends	60%	363.4	65.10	71.64	4.8×10^5	4.5×10^5	0.9991
	100%	346.0		79.72		8.0×10^5	0.9947

从线性回归常数R值均大于0.99可以看出, 混合前后的试样均可以按照一级反应进行动力学的计算。由表4可以看出, T_p

随着生物质混合比例的增加逐渐向低温区移动。生物质与褐煤混合比例不同, 生成的热解产物比例就不同, 从而使共

热解反应进行的难易程度不同。从活化能 E 和指前因子 A 的值可以看出，生物质热解的 E 和 A 均大于褐煤的 E 和 A 。随着生物质在混合物中掺混比例的提高，共热解过程的 E 与 A 逐渐增大。比较理论计算的 E' 、 A' 与实际测得的 E 、 A 发现，生物质与煤共热解的实验值均大于理论计算值，这说明共热解过程的协同作用不如理论上容易发生。将实验测得的活化能 E 对 $\ln A$ 作图，如图4所示，从中可知，尽管生物质与煤均是两种相对复杂的物质，但是以不同的比例混合后，主热解阶段的活化能 E 与指前因子 A 存在着动力学补偿效应。胡荣祖等认为，用动力数好，因为它不受实验条件的影响。

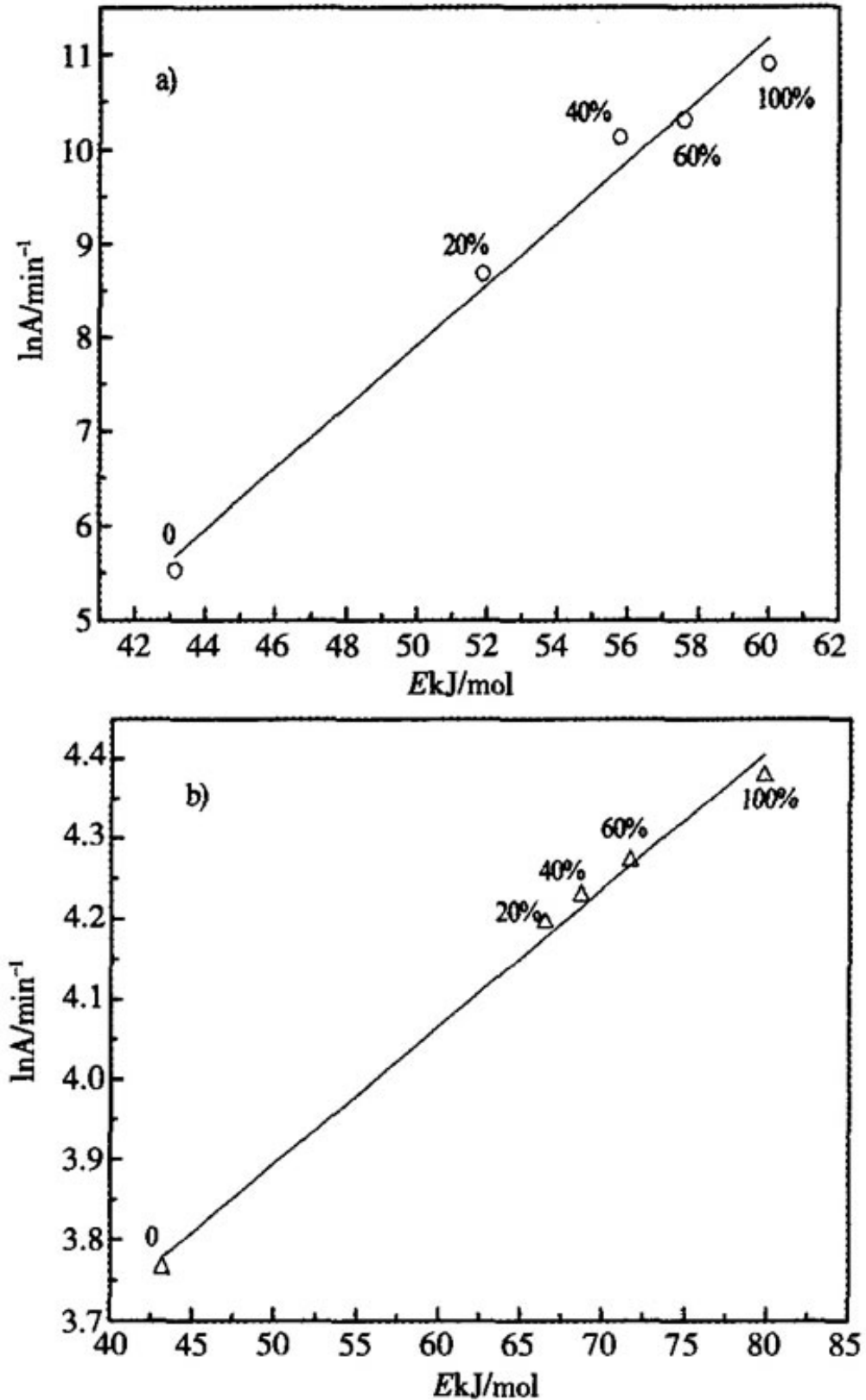


图 4 试样不同混合比例下的 $\ln A$ - E 关系图: (a) 白桦, (b) 豆杆

Fig. 4 $\ln A$ - E diagrams of samples with different mixing ratios:
(a) birch /blends, (b) bean stalk /blends

3结论

采用热重分析法(TGA)，考察了白桦、豆杆和褐煤单独及混合后(20%、40%、60%)的热解特性，并对其表观动力学进行了研究。可以得到如下结论：

(1)生物质的热解过程主要分为200 之前的失水，200 ~ 430 之间的半纤维素、纤维素分解和430 以后的木质素分解三个阶段，煤的热解过程主要分为200 以前的脱去水和表面的吸附物，200 ~ 400 的软化和熔融，400 ~ 750 之间的解聚和分解，750 以后的二次脱气四个阶段。

(2)混合共热解中， T_{max} 高于理论值， W_{max} 小于理论值， T_p 随着生物质混合比例的增加而减少，种种变化说明生物质与褐煤共热解产生了一定的协同作用。

(3)生物质与褐煤单独及共热解均为一级反应，热解活化能E与指前因子A均随着生物质混合比例的提高而增大，以不同的比例混合后，主热解阶段的活化能E与指前因子A存在着动力学补偿效应。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/133606.html>