生物质成型燃料的热解性质及反应动力学分析

罗威威，尤俊

（福建省锅炉压力容器检验研究院，福建福州350008）

摘要：文中使用热重分析法研究生物质成型燃料的热解性质。结果显示，生物质成型燃料的热解过程主要分为三个阶段：失水干燥、快速热解与缓慢失重。当升温速度从5K/min逐渐升高至30K/min时，最大热解速率由-3.72%/min逐步上升至-19.41%/min，这说明提高升温速度对热解有利，热解曲线向高温区移动。采用Coats-Redfern模型对成型燃料的热解过程进行拟合，发现一级动力学模型可描述成型燃料的热解过程，且活化能在58kJ/mol～69kJ/mol之间，表明生物质成型燃料的热解过程很容易进行。

随着化石能源的日益枯竭与环境问题的愈发严重，生物质作为便于运输与储存的可再生能源，其能量转换与清洁利用受到了广泛的关注，生物质能源的开发已成为了重
要研究方向[1]
。生物质成型燃料是采用农林废弃物作为原料，通过粉碎、干燥、机械加压等过程，将密度低的原料制成高密度、高热值的生物质固体燃料，它也可以作为生物质热解、气化的燃料，以实现生物质燃料的高效利用[2]。

生物质热解是在隔绝空气条件下，利用热能将大分子有机物转化为小分子物质的过程，是高效利用生物质能的方式之一[3,4]
。目前大量热解气化的研究集中于生物质单体，如秸秆、农林废弃物等，对于成型燃料的研究较少。为了推广生物质热解气化炉，提高生物质资源利用率，有必要对生物质成型燃料的热解过程与机理进行研究。

文中对不同升温速率下生物质的热解过程进行研究，并采用Coats-Redfern法分析热解动力学，求出活化能、频率因子等动力学参数，为成型燃料的热化学转化及转换设备的开发设计提供基础数据。

1材料与方法

1.1试验原料

生物质成型燃料源于福建省福州市某生物质燃料生产厂家。试验原料首先经过烘箱烘干后，在空气中水分平衡，破碎后筛出进行工业组分、元素及热值分析，分析结果见表1。表1也列出了烟煤的指标进行对比，烟煤数据源于福建省锅炉压力容器检验研究院的日常检测。

表1　生物质成型燃料与烟煤的理化性质

项目	工业分析（wt%）				元素分析（wt%）					低位热值
样品	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}*	C	H	O*	N	S	(MJ/kg)
成型燃料	3.42	2.25	79.39	14.94	51.45	8.27	37.82	2.46	<0.2	18.8
烟煤	4.95	7.68	30.18	57.19	69.80	3.88	24.87	0.83	0.62	21.1

注：V—挥发分，M—水分，A—灰分，FC—固定炭，LHV—低位发热量；O 与 FC_{ad} 含量均由差减计算得到；ad 为空气干燥基。

由燃料理化性质分析可得，成型燃料的挥发分为79.39%，远高于烟煤的30.18%；固定炭为14.94%，远低于烟煤；由于成型燃料的挥发分高，固定炭低，O元素含量高，导致成型燃料的低位热值比烟煤偏低。

1.2试验装置及运行参数

热重分析采用北京博渊的微机差热天平。每次试验生物质粉末用量（10.0±0.5）mg，通入高纯氮气（99.999%）作为保护气，流量为100mL/min，升温速率分别为5K/min、10K/min、20K/min、30K/min，电脑自动记录热解过程的热重曲线（TG）和微分热重曲线（DTG）。

1.3分析方法

生物质燃料的工业组分，包括水分（Mad）、灰分（Aad）与挥发分（Vad）均采用长沙开元5E-MAG6700型工业分析仪测定；C、H、N元素采用长沙开元的5E-CHN2000型元素分析仪测定；S元素采用长沙三德SDS516型测硫仪测定；热值采用长沙开元5E-KCIV型快速量热仪测定，O元素与固定碳（FCad）含量均通过差减法计算得出。

2结果与讨论

2.1生物质成型燃料的热解过程

图1显示了成型燃料在升温速率为5K/min下的TG-DTG曲线。

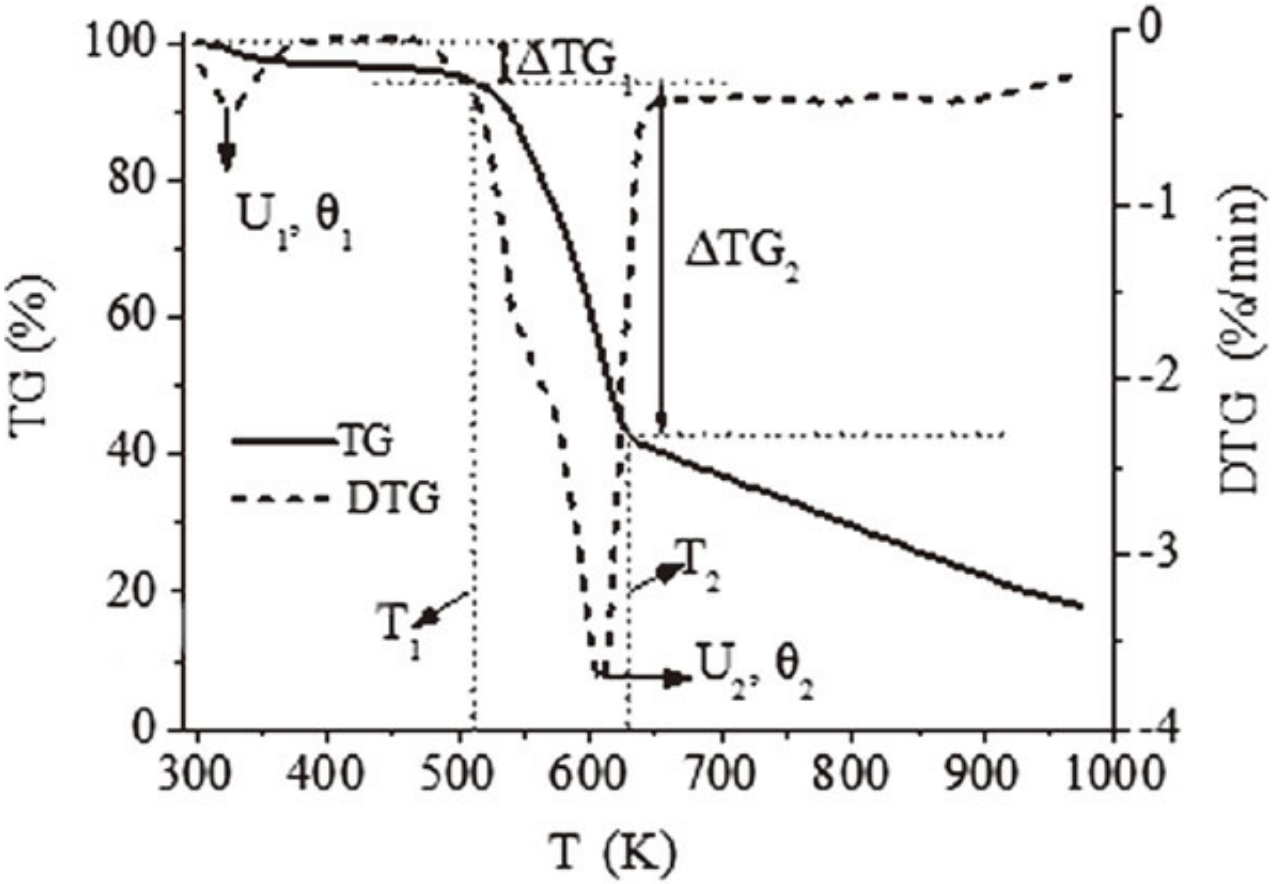

图 1 生物质成型燃料在升温速率 5K/min 下的 TG-DTG 曲线

由图1可知，可将生物质成型燃料的热解过程分为三个时期：

第一时期是从室温至517.5K（T1）：当温度升至381.4K，原料失重率为3.31%，几乎等于成型燃料的含水率（3.42%），这个部分主要是失水，DTG曲线也出现较小的失重峰；在381.4K-517.5K间，TG曲线缓慢下降，蜡质成分发生软化；第一阶段的总失重率（ΔTG1）为7.07%。

第二时期是517.5K(T1)-625.1K(T2)：TG曲线急剧下降，是生物质热解的主要阶段，失重率（ΔTG2）为50.13%；DTG曲线出现最大的失重速率峰，最高失重速率U2为-3.72%/K（“-”代表失重，下同），对应峰温θ2为608.9K。该阶段是纤维素、半纤维素及木质素有机组分的裂解产生大量挥发分。

第三时期是在625.1K（T2）后，该阶段TG曲线下降速率变缓，失重速率基本维持在-0.39%/K至-0.42%/K。该阶段主要是木质素热解，并生成较多的炭。

2.2升温速率对生物质成型燃料热解的影响

图2分别显示了成型燃料在5K/min、10K/min、20K/min与30K/min升温速率下的TG-DTG曲线。

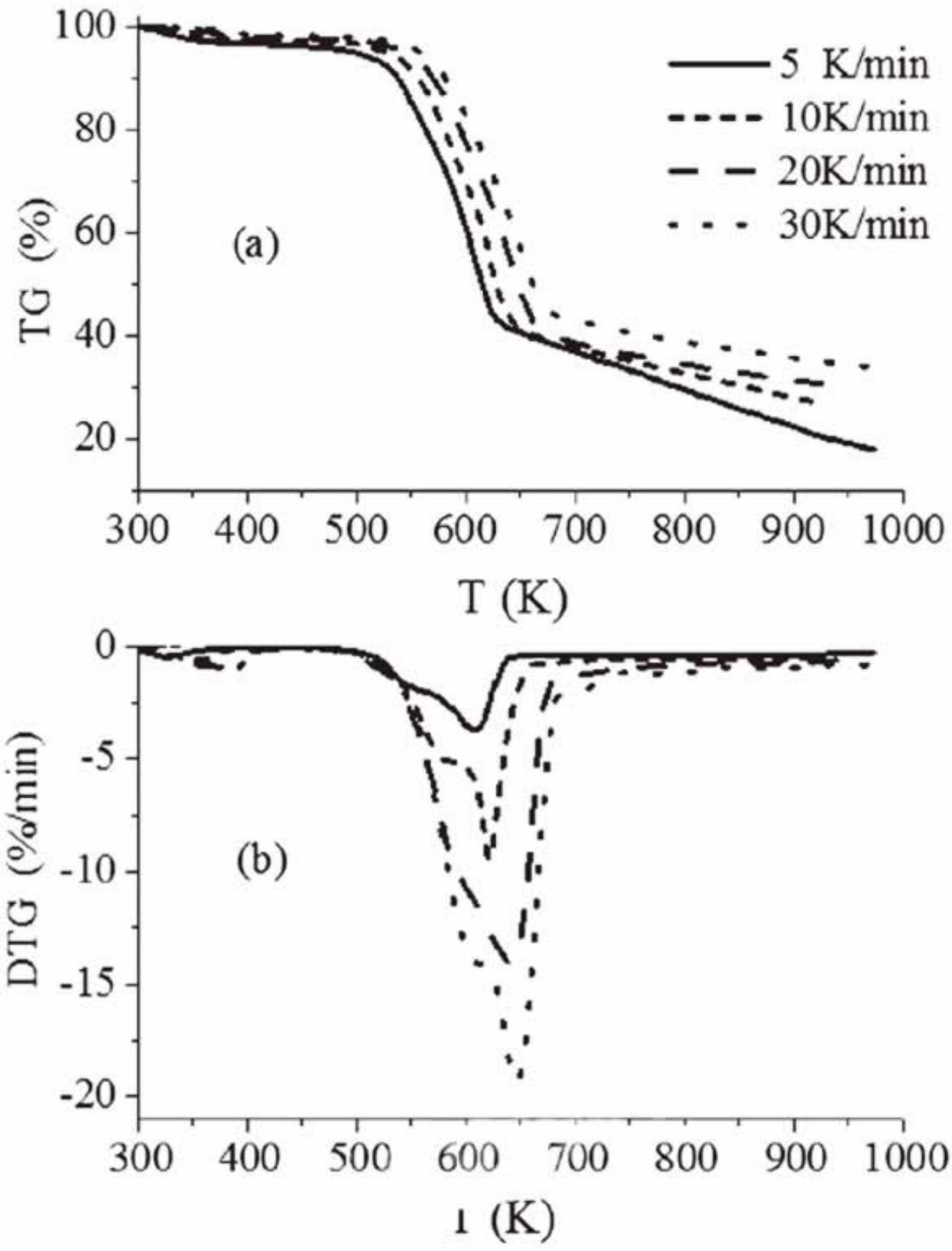

图 2 生物质成型燃料在不同升温速率下的 TG(a)–DTG(b) 曲线

图2经整理后，获得成型燃料在4个升温速率下的热解特征参数，见表2。

表 2　不同升温速率下成型燃料热解的特征参数

升温速率 K/min	θ_1 /K	U_1 %/min	ΔTG_1 %	θ_2 K	U_2 %/min	ΔTG_2 %
5	326.9	-0.46	7.07	608.9	-3.72	50.13
10	354.3	-0.60	5.70	621.3	-9.4	53.56
20	369.2	-0.96	5.10	642.1	-14.0	54.64
30	381.7	-1.26	4.71	645.5	-19.4	50.77

当升温速率从5K/min升高至30K/min时，TG曲线整体向高温区移动，热解过程出现了滞后，ΔTG1逐渐降低，ΔTG2基本相等，在相同的温度下，升温速率越高，失重就越少；DTG曲线的两个热解峰的峰值速率U1与U2分别从-0.46%/min与-3.72%/min升高至-1.26%/min与-19.4%/min，热解速率升高且主热解区峰宽变大，说明提高升温速率有利于热解反应迅速进行；峰值温度θ1与θ2分别从326.9K与608.9K升高至381.7K与645.5K，DTG曲线也随之向高温区移动，传热滞后效应导致峰值温度θ升高。

2.3生物质成型燃料的热解动力学

动力学分析主要针对的是第二时期的主热解阶段，利用热重数据即可求出成型燃料在各个升温速率下的动力学参数。研究者已经得出多种动力学模型[5,6]。文中采用Coats-Redfern法计算活化能E及频率因子A。

生物质热解动力学方程的一般形式为：

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中：$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_f} \times 100\%$，为转化率，$m_f$为残余物质量，k 遵循阿累尼乌斯方程：

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中：A 为频率因子，E 为表观活化能，T 为绝对温度，R 为气体常数。

f(α) 是关于转化率 α 的函数，它的函数形式取决于反应类型，一般假设 f(α) 与温度 T 和时间 t 无关，只与反应程度 α 有关。对于简单反应可取 $f(\alpha)=(1-a)^n$，n 为反应级数，所以 $\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-a)^n$。等速升温的热重分析中，升温速率为 $\beta = \frac{dT}{dt}$，将其带入（1），得到：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-a)^n \quad (3)$$

采用 Coats-Redfern 法，经整理后得到：

当 n=1 时，$ln\left[\frac{-ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$ （4）

当 $n \neq 1$ 时，$ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right] = ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$ （5）

对一般的反应区和大部分 E 而言，$\frac{2RT}{E}$远小于 1，$ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$可视为常数。当 n=1 时，$ln\left[\frac{-ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$对作$\frac{1}{T}$图；当 $n \neq 1$ 时，$ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right]$对$\frac{1}{T}$作图，若选定的 n 正确，则能得到一条直线，可通过斜率$-\frac{E}{R}$与截距$ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$求出活化能 E 和频率因子 A。

设成型燃料的反应级数为 1，在 4 种升温速率

下的拟合结果见图 3，其中 $y=ln\left[\frac{-ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$，$x=\frac{1}{T}$。

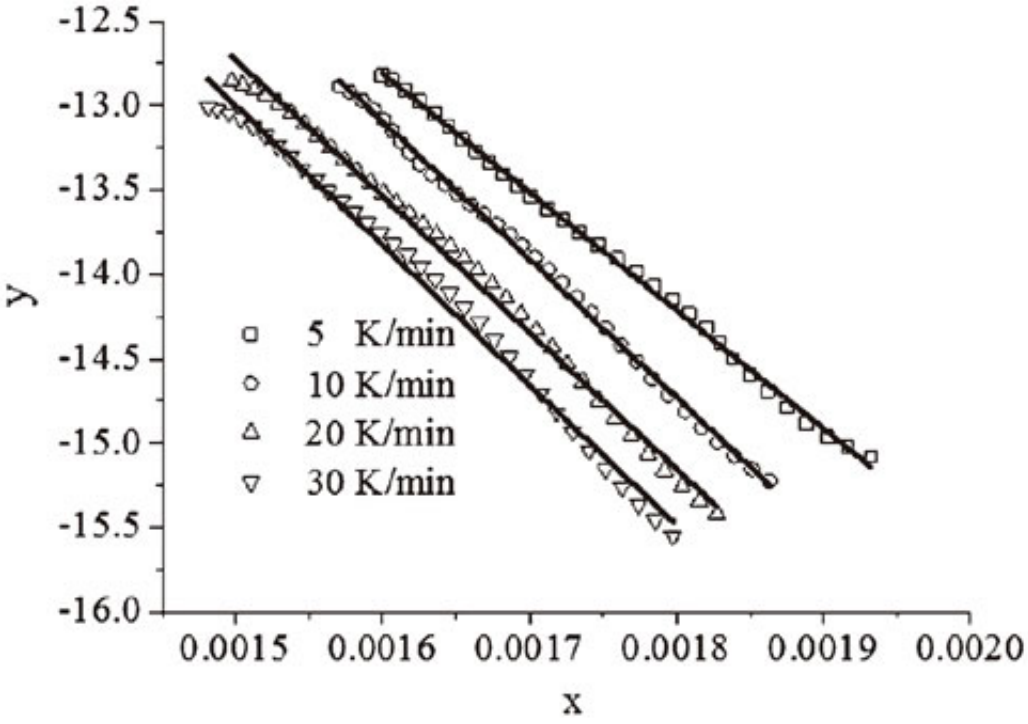

图 3 成型燃料在不同升温速率下的拟合曲线

拟合曲线显示出良好的线性关系。将图 3 整理后，获得活化能、频率因子和相关系数等，见表 3。

表 3 不同升温速率下成型燃料的热解动力学参数

升温速率 K/min	温度范围 K	活化能 E kJ/mol	频率因子 A min^{-1}	相关系数 R	拟合方程
5	517.51-625.14	58.27	7.09×10^3	0.9991	y= -1.5971-7009.0x
10	536.70-636.81	68.03	8.17×10^4	0.9991	y=-0.00197-8182.7x
20	547.18-667.94	67.08	8.62×10^4	0.9971	y= -0.6267-8069.1x
30	556.35-675.12	68.86	1.40×10^5	0.9960	y= -0.5746-8283.1x

对于主热解阶段，当反应级数为1时，用TG数据模拟动力学曲线，获得高的相关系数，R2为0.996以上，说明采用一级动力学模型来描述成型燃料的主要热解阶段是可行的，采用Coats-Redfern法求得的活化能数据是可靠的。成型燃料的活化能在58kJ/mol-69kJ/mol之间，数值较低，表明成型燃料的热解反应比较容易进行，而且升温速率对表观活化能的影响并不大，数据之间的差异主要由于模型计算误差产生。

3结论

文中研究了生物质成型燃料的热解性质及反应动力学，获得以下三点结论：

（1）成型燃料的热解过程存在三个阶段：干燥、快速热解与缓慢分解。

（2）随着升温速率的逐渐提高，热解速率也随之提高，有利于热解过程；而传热滞后效应引起TG与DTG曲线向高温区移动。

（3）采用一级动力学模型拟合出的曲线相关系数均大于0.996，表明成型燃料的热解过程符合一级动力学模型，而且活化能低，热解反应容易进行。

结果表明，成型燃料可通过热解气化方式提高生物质的能源利用率，该研究可为开发用于生物质成型燃料的热解气化设备提供热力学基础数据。

参考文献

[1]孙军，邹玲.木废料燃烧过程中及其影响因素分析[J].工业锅炉，2002(6)：24-27.

[2]盛奎川，吴杰.生物质成型燃料的物理品质和成型机理的研究进展[J].农业工程学报，2004，20(2)：242-245.

[3]蔡晓锋，张涛.生物质热解技术的现状、发展趋势及研究[J].工业锅炉，2011(2)：10-12.

[4]苏毅，朱惠春，张金亮，等.城市垃圾热化学转化处理技术进展与应用[J].工业锅炉，2015(1)：7-14.

[5]Hu S，Jess A，Xu M.Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis：comparison of different kinetic models[J].Fuel，2007，86(17-18)：2778-2788.

[6]Rahman Y E.Assessment of oral 1，2-dimethyl – 3-hydroxypyrid – 4 – one (L1) in different ferrikinetic models in animals and humans[J].British Journal of Haematology，1991，77(3)：440-442.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/134911.html