

# 不同作物秸秆热解及其差异性分析

史训旺，辛馨，刘照，路遥，程群鹏，李建芬

(武汉轻工大学化学与环境工程学院，武汉430023)

**摘要：**以水稻、小麦、玉米、棉花、油菜5种农作物秸秆为研究对象，采用管式炉对其进行热解实验，探讨热解产气量的差异性。实验结果表明在5种生物质秸中，油菜秸热解产气率为0.28L/g，热解产物中的CO和比气体含量分别为31.6%和26.3%，原料热值与热解燃气中可燃气体的低位热值分别为12345.84kJ/kg和10.51MJ/m<sup>3</sup>，5项值在5种秸秆中均为最高。5种秸秆样品的SEM照片显示其表质层分布和筛管结构形状、大小均不相同；样品的C元素含量、O/C原子比率及颗粒结构的差异会影响其热解产气总量与产物中CO气体含量。

## 0引言

### 生物

质被视为继煤

炭、石油和天然气之后的第

四大能源，生物质热解气化可将生物质原料转化为以CO

和H<sub>2</sub>

为主的气体燃料[1-2]。中国农业秸秆类生物质储量丰富，将秸秆类生物质通过热裂解转化为合成气，一方面可将大量农业生物质转化为燃料或工业原料，供工农业使用，所制取的合成气还可进一步生产汽油等燃料油；另一方面可避免大量的生物质资源被废弃或随意焚烧而造成环境污染，变废为宝[3-4]。因此对生物质能利用技术的开发至关重要，近年的研究也越来越多[5]。

中国生物质热解技术上可行，但热解燃气含量与燃气热值较低[6-7]。因此，对热解技术进行深入研究，提高生物质热解的燃气热值与可燃气比例，是当前利用热转化技术处理生物质回收燃气的研究重点[8]。本文以中国5种主要农业秸秆废弃物为研究对象，对其进行热解实验并考察燃气产率、热值与可燃气含量的差异性。

## 1实验部分

### 1.1样品预处理

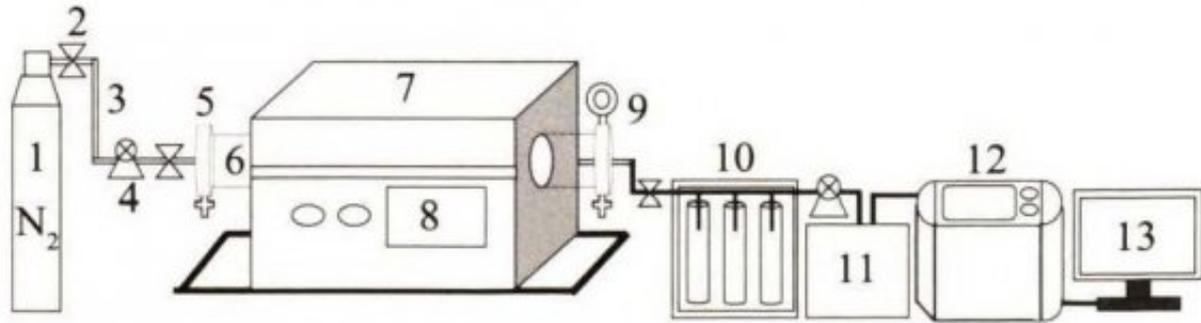
实验样品来自湖北某农场，由水稻秸、小麦秸、玉米秸、棉花秸和油菜秸组成。为减少水分含量，秸秆收集后于自然条件下晾晒7d，然后破碎过筛成粒径约为1.25mm，干燥保存待用[9]。

### 1.2样品分析

使用FLASH2000元素分析仪器测定秸秆样品的C、H、O、N、S元素含量；样品的工业分析采用GB/T 28731-2012固体生物质燃料的工业分析方法。生物质样品的热分解特征与表面形貌采用Q600型热重测试仪（TG-DTG）和日立S-3000N型扫描电子镜（SEM）进行观察分析。

### 1.3热解装置

实验所用热解炉的结构如图1所示。试验前，将盛有样品的瓷舟通过法兰口处送入热解炉中，通入氮气吹扫以排除炉管内空气，然后对反应器进行程序升温，待到达设定温度后（750℃），推动反应器到生物质颗粒处，打开阀门用集气袋收集热解产物，使用Gasboard-3100红外煤气分析仪对气体成分和含量进行分析。



1. 氮气 2. 气阀 3. 气管 4. 流量计 5. 法兰 6. 热解管  
7. 升温箱 8. 程序升温面板 9. 压力阀 10. 洗气装置  
11. 集气袋 12. 气体分析仪 13. 计算机  
图1 生物质热解反应器流程示意图

Fig. 1 Flow diagram of reactor for pyrolysis of biomass

## 2结果与讨论

### 2.1样品的元素分析与工业分析

表1给出5种秸秆样品的元素分析与工业分析结果，由表1可知，不同秸秆的C、H、O、N、S元素含量不同；油菜秸中C、H元素含量最高，小麦秸C、H元素含量最低；水稻秸中O、N元素含量最高，玉米秸中O、N元素含量最低。工业分析中，5种秸秆的挥发分均在60%以上；油菜秸和水稻秸分别具有最高和最低的挥发分；水稻秸灰分最高。

表1 5种秸秆样品的元素分析和工业分析  
Table 1 Ultimate and proximate analyses of five kinds biomass

秸秆种类	元素分析/%,wt					工业分析/%,wt			
	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]	$M_d$	$A_d$	$V_d$	$FC_d$
水稻秸	33.30	5.04	50.40	1.04	0.15	12.54	10.08	62.97	14.41
小麦秸	31.04	4.22	57.37	0.40	0.06	10.88	6.91	67.11	15.10
棉花秸	32.43	4.41	54.11	0.87	0.05	11.37	8.12	68.13	12.38
玉米秸	35.75	4.83	48.63	0.84	0.08	10.85	9.87	67.00	12.28
油菜秸	37.36	5.17	49.31	0.89	0.28	10.36	6.99	68.28	14.37

### 2.2热解过程分析

利用TG-DTG热分析仪模拟生物质秸（5种秸秆均匀混合）热解过程，其过程如图2所示，由图2可知生物质热解过程主要分为3个阶段：

1) 区间1区域主要为生物质物理脱水干燥阶段[10]，从TG曲线显示温度在30 时生物质开始脱水，由DTG曲线可知52 时干燥失水速率达到最大为0.18%，当温度达到160 时水分基本除尽。

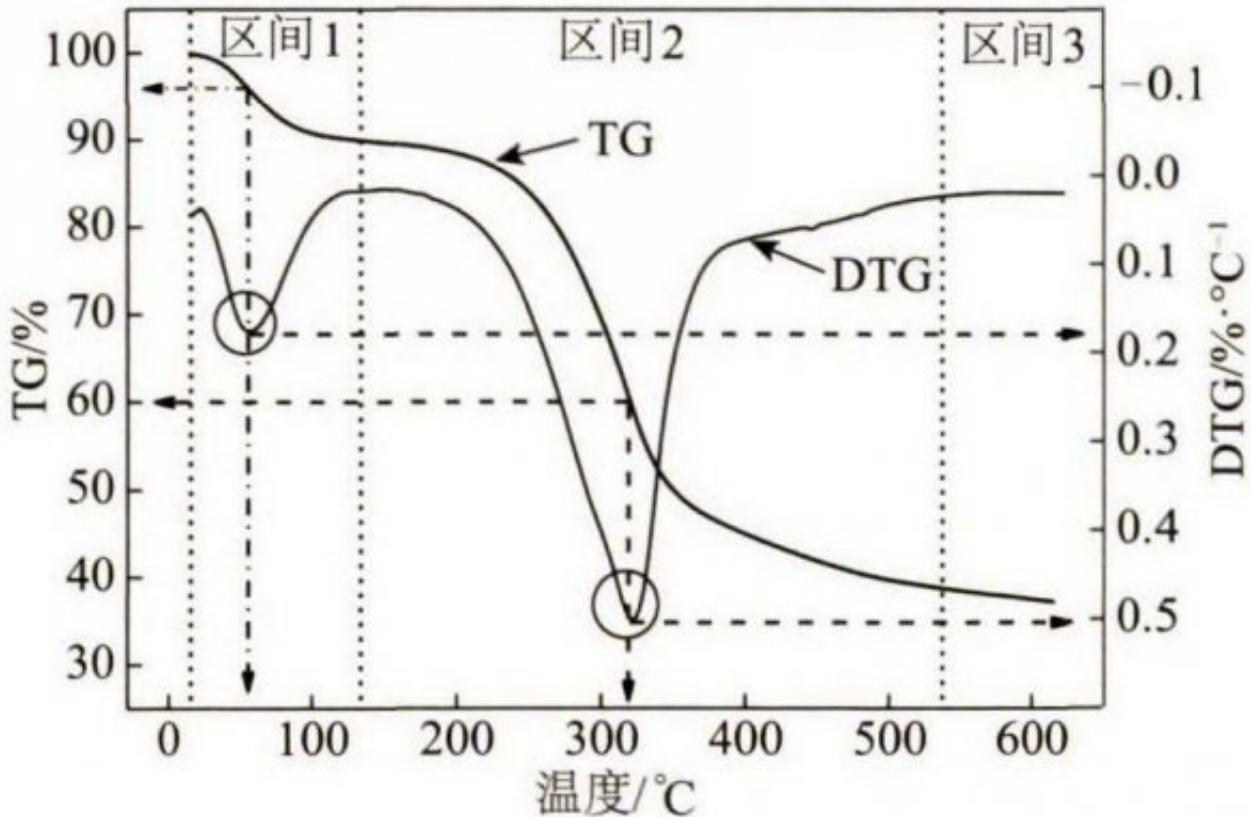
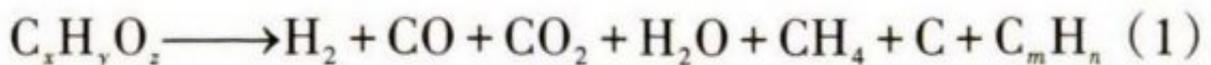


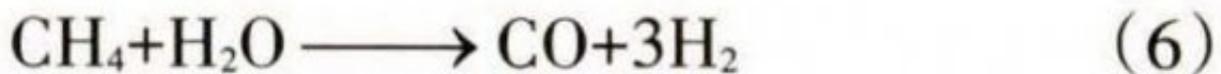
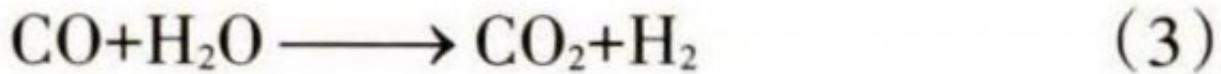
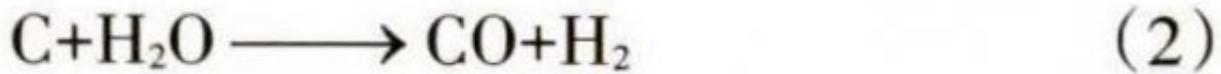
图2 秸秆样品的TG与DTG分析

Fig. 2 TG and DTG analysis of biomass samples

2) 区间2期间主要是生物质的脱挥发分阶段。随温度进一步升高, 生物质开始脱挥发分, 并不断分解成气体、炭和焦油[11], 其过程如方程式(1)所示。同样由TG和DTG曲线可知, 温度在170 时脱挥发分开始, 320 时脱挥发速率达到最大为0.5%/ , 530 左右生物质脱挥发分基本结束, 此时生物质总质量损失约为63%。



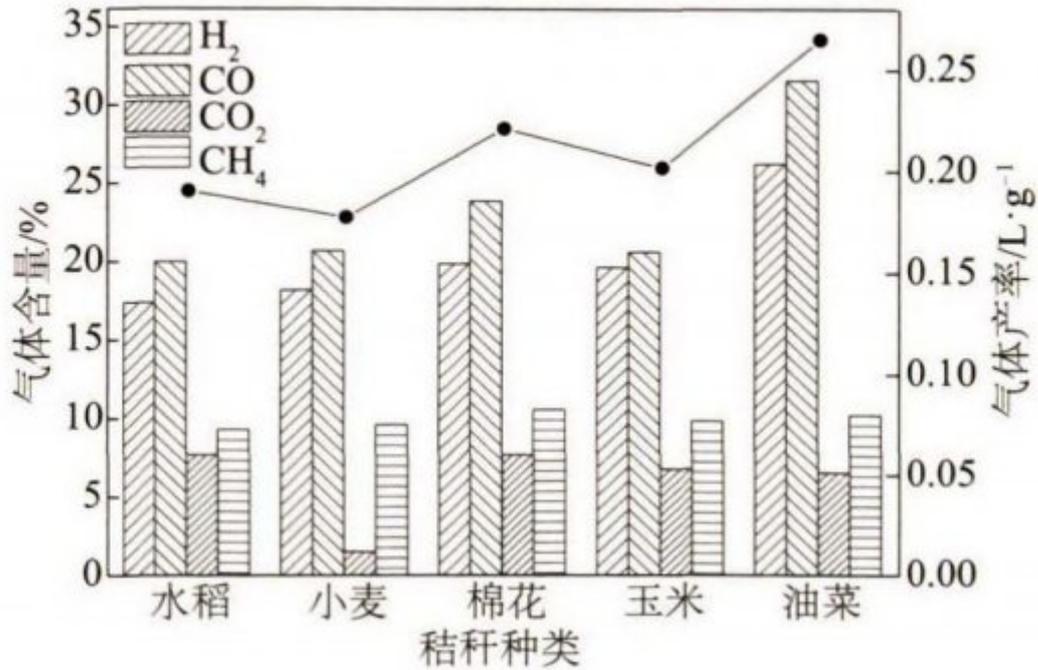
3) 区间3期间为二次热解裂解过程, 在热解过程中, 同时发生均相反应(在气体和蒸汽之间)和非均相反应(在焦炭和气体以及蒸汽之间), 主要反应为式(2)~式(6) [12-13]。



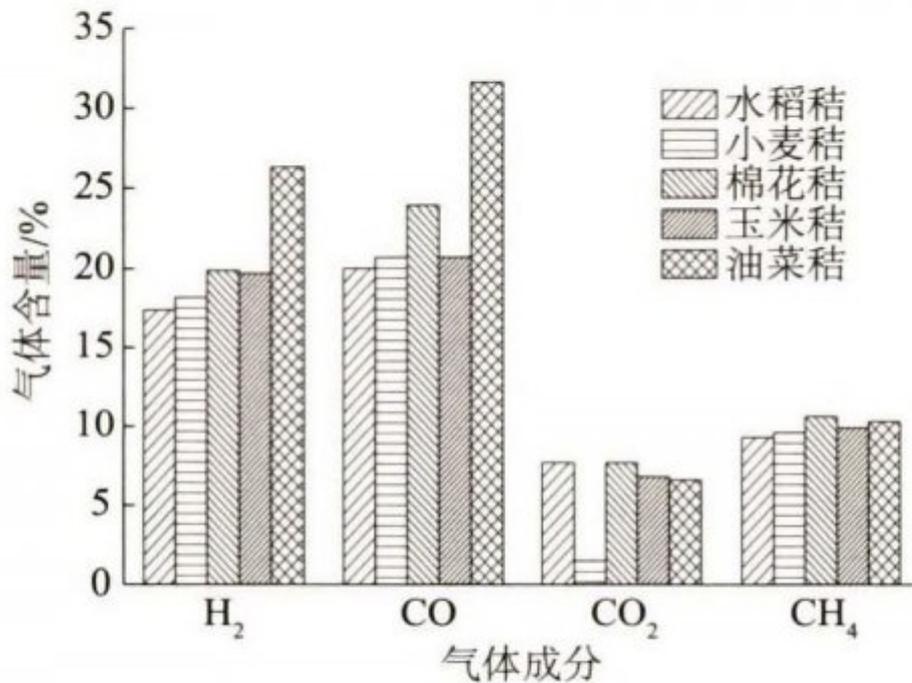
### 2.3热解差异分析

5种秸秆热解的主要成分含量如图3所示，由图3a可知，不同秸秆热解的主要气体成分相同，但含量与产率不同；5种秸秆热解产物的含量关系为 $\text{CO} > \text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}_2$

<sup>2</sup>和CO含量明显高于另外4种秸秆，水稻秸的这2种气体含量最低；在CO<sub>2</sub>气体成分这一项中小麦秸的含量最低；CH<sub>4</sub>气体产量除棉花秸略高外，其他4种无明显差异。不同类型的生物质秸的半纤维素和纤维素以及木质素含量各不相同，纤维素、半纤维素和木质素的不同固有化学结构会在不同的温度下分解产生不同量的气体[14]，故5种秸秆热解量各不相同。



a. 气体含量及产率



b. 5种生物质秸秆所产4类气体含量对比

图3 5种生物质秸热解的气体成分、含量及产气率

Fig. 3 Gas composition and content and gas production rate of pyrolysis from five kinds of biomass

### 2.3.1 原料热值和气体热值分析

原料热值  $Q$  (kJ/kg) 通过门捷列夫经验公式(7)<sup>[15]</sup> 计算,  $m_C$ 、 $m_H$ 、 $m_O$ 、 $m_S$ 、 $m_W$  分别代表原料碳、氢、氧、硫、水分的质量分数。

$$Q = 339m_C + 1030m_H + 109(m_O - m_S) - 25m_W \quad (7)$$

可燃气的低位热值  $LHV$  (MJ/m<sup>3</sup>) 由式(8) 计算<sup>[16]</sup>, 其中  $V_{CO}$ 、 $V_{H_2}$  和  $V_{CH_4}$  为产物气体的体积分数。

$$LHV = [30V_{CO} + 35.7V_{H_2} + 85.4V_{CH_4}] \times 4.2 \quad (8)$$

表2为5种秸秆的原料热值和热解可燃气的低位热值。通过表2和表1可知, 油菜秸的C、H元素质量含量最高, 其原料热值最高; 小麦秸的C、H元素含量最低和O元素含量最高, 其原料热值最低; 这与文献[17]研究结果一致, 生物质的C和H元素含量对其原料热值产生积极影响, O则产生负面效果, 高C和更少的O与灰分决定原料具有高的热值。还可看出, 油菜秸最高的可燃气低位热值对应着最高的原料热值; 水稻秸热解燃气的最低热值与其具有最高的灰分和最低的挥发分不谋而合。故推测原料热值会影响其热解产物中可燃气热值。

表2 5种秸秆的原料热与燃气低位热值

Table 2 Raw material calorific value and LHV of gaseous products from five kinds biomass

秸秆类型	水稻秸	小麦秸	棉花秸	玉米秸	油菜秸
原料热值/kJ·kg <sup>-1</sup>	10696.15	8354.07	9368.13	11594.40	12345.84
气体低位热值/MJ·m <sup>-3</sup>	7.73	8.02	8.96	8.29	10.21

### 2.3.2 C元素含量及O/C原子比分析

图4为秸秆热解产气总量与C元素含量关系图。从图4中可看出, 油菜秸具有最多的C元素含量和最高的产气总量, 小麦秸的最低C元素含量伴  
随着最少的产气总量, 产气总量随C元素含量的增减而  
增减 ( $R^2=0.926$ ) ; 故秸秆热解的产气总量与其C元素含量相关。

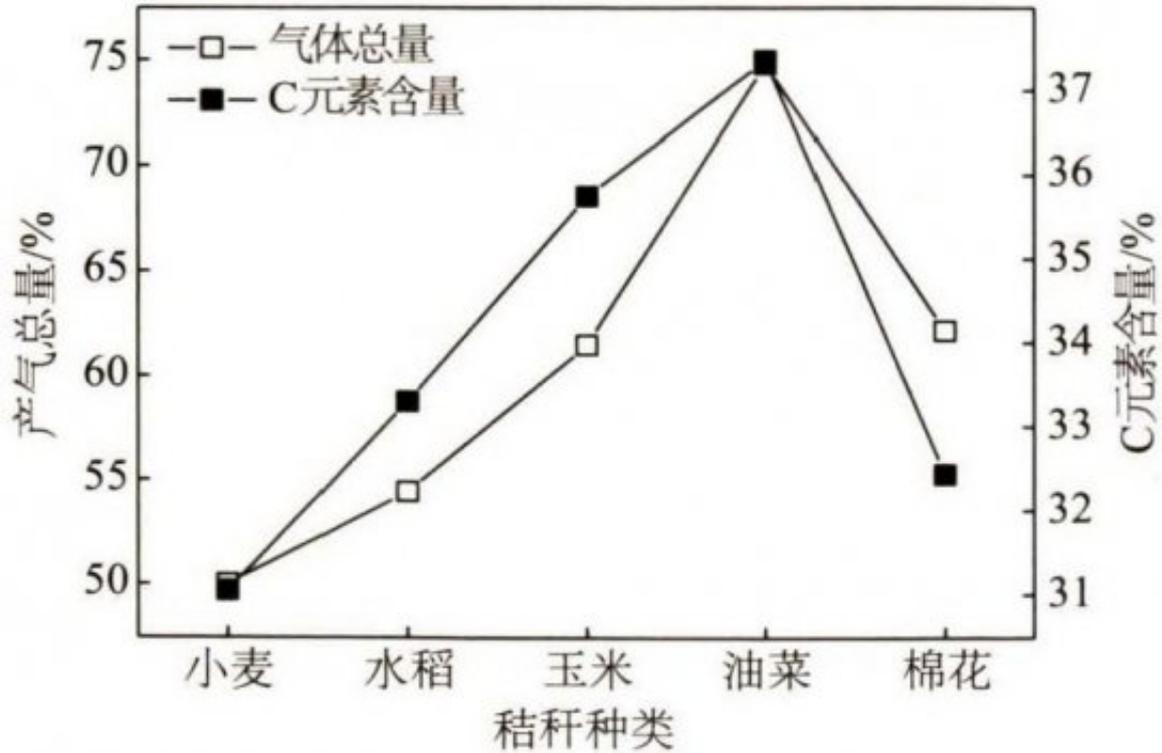


图4 5种秸秆的产气量与C元素量

Fig. 4 Five straws gas production and C element content

图5为5种秸秆的H/C与O/C的原子比，从图5可看出5种秸秆的H/C比率几乎相同，但O/C比率不同，小麦秸O/C比率最大，油菜秸的O/C比率最小。研究表明：生物质中O/C比率越低其纤维素含量越高[17]；生物质纤维素含量越高其热解产物中CO含量越高[18]；联系图3b可知，油菜秸热解产生CO气体最多，小麦秸CO气体含量较低；说明生物质秸的O/C元素含量比影响纤维素的含量进而影响其热解产物中CO的含量；因此可采取适当的热化学预处理增大其C元素含量减少O元素含量，从而得到更多的目的气体。

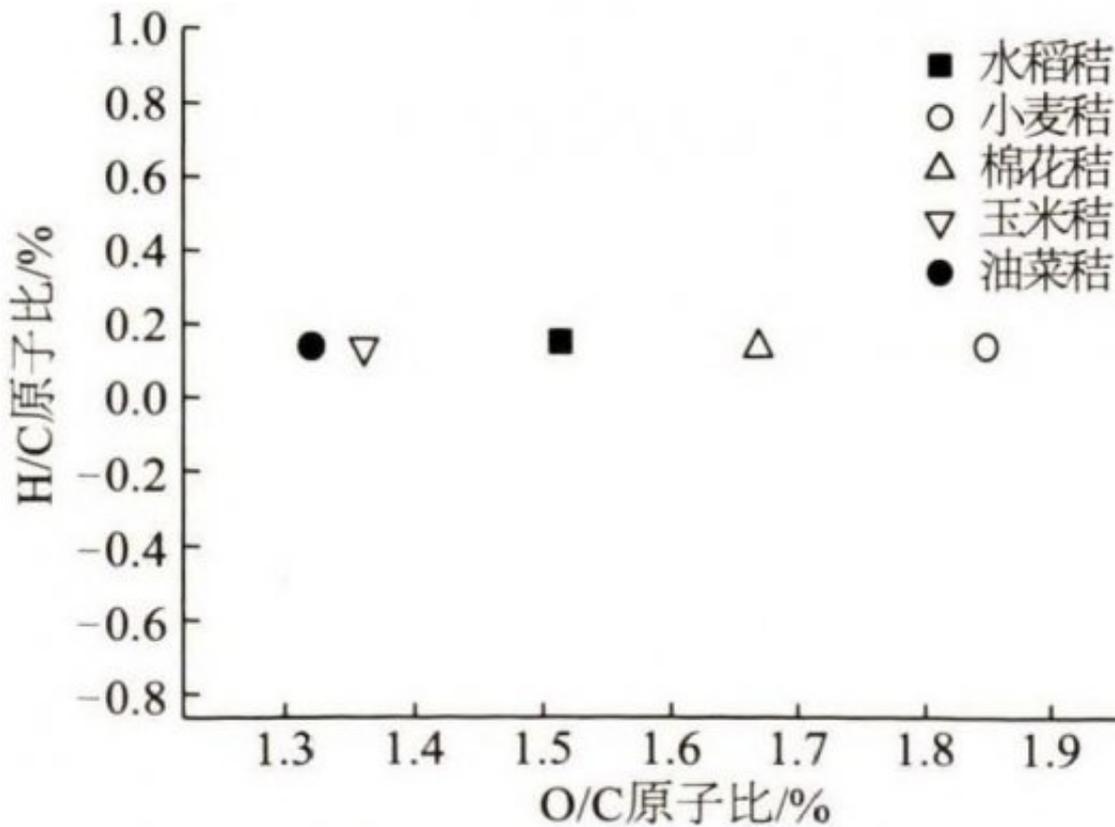


图5 5种秸秆的H/C、O/C原子比

Fig. 5 Atomic ratio of H/C and O/C of five straws

### 2.3.3 SEM分析

5种秸秆颗粒放大1000倍的SEM照片如图6所示。图6a中水稻秸几乎看不到表质层，可清晰地看到筛管，筛管呈四方体状，排列紧密，直径约为10 μm；图6b中小麦秸的表质层刚开始脱落，大部分覆盖于筛管上，筛管呈圆柱状，直径约为5 μm；图6c中棉花秸表质层呈絮状分布并大面积脱落，筛管轻微破碎呈圆柱状，直径约为20 μm；图6d和图6e中玉米秸和油菜秸能看到裸露且破损严重的植物筛管，少量表质层散落在筛管里面。玉米秸筛管整体呈不规则镂空圆柱状，且相比水稻和小麦秸其管壁较薄；油菜秸呈鳞片状分布，且纤维层片薄而疏松，表面有小孔分布。生物质的半纤维素与木质素相互交联覆盖于纤维素表面，可形成致密的保护层，生物质的热裂解主要是这3部分的独立裂解反应[19-20]。研究表明：当秸秆的半纤维素和纤维素两者在重叠的温度范围内分解时，在纤维素表面上熔化的半纤维素将抑制纤维素分解，并且导致纤维素将在更高的温度下分解[21-22]。油菜秸秆（图6e）结构蓬松无序，纤维层片薄而裸露，其热解产量最高；小麦秸秆（图6b）筛管排列有序紧密，表质层包裹紧密，其热解产量最低。分析认为：秸秆的纤维素筛管结构、形状和大小的不同会导致其具有不同的堆积密度及其他物理性质的差异，从而影响相互之间的热传递和导致用于热反应的表面积不同以及阻碍颗粒内部一次裂解与二次裂解气体的逸出，进而影响其热解产量。此分析可与图4、图5结合解释5种秸秆热解产气量差异的原因。

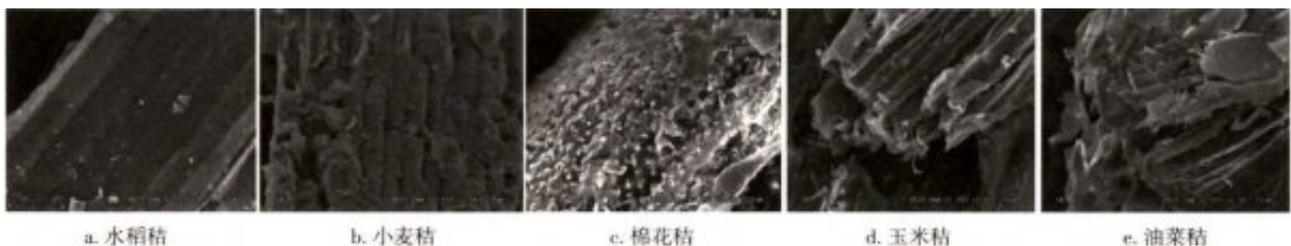


图6 5种生物质颗粒SEM图

Fig. 6 SEM image of five biomass particles

### 3结论

对水稻、小麦、玉米、棉花、油菜5种秸秆进行热解实验以及产气差异性探究，结论如下：

1) 5种秸秆热解的主要气体成分为4种，含量关系为C

$O > H_2 > CH_4 > CO_2$

；5种秸秆中油菜秸的C、H元素含量，挥发分、产气率，热解产物中CO与压气体含量、可燃气体低位热值以及原料热值均为最高；秸秆样品的C元素含量、O/C原子比率影响其热解总量与CO气体含量。

2) TG-DTG分析表明：秸秆热解过程主要为脱水、脱挥发分、热解裂解3个阶段，温度在320 时秸秆热解失重率达到最大，为0.5% / ，550 时脱挥发分基本结束。

3) SEM分析表明：5种秸秆颗粒表质层分布与筛管结构形状以及大小不同；同时由于其物理性质的差异，秸秆热解时会影响相互之间的热传递和用于热反应的表面积不同以及阻碍颗粒内部裂解气体的逸出，进而影响其热解气产量。

## [参考文献]

- [1] ISMAIL T M, EL-SALAM M A. Parametric studies on biomass gasification process on updraft gasifier high temperature air gasification[J]. Applied thermal engineering, 2017, 112(5): 1460-1473.
- [2] 王伟文, 冯小芹, 段继海. 秸秆生物质热裂解技术的研究进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(6): 355-361.  
WANG W W, FENG X Q, DUAN J H. Research progress on biomass pyrolysis techniques of straw [J]. Chinese agricultural science bulletin, 2011, 27 (6) : 355-361.
- [3] 刘建飞, 曹妍, 杨茂华. 微波辅助DMSO/AmimCl复合溶剂预处理玉米秸秆的酶解影响[J]. 化学学报, 2012, 70(18): 1950-1956.  
LIU J F, CAO Y, YANG M H. Scarification of the pretreated corn stover by microwave assisted DMSO/AmimCl co-solvents [J]. Acta chimica sinica, 2012, 70 (18): 1950-1956.
- [4] 王玉珏, 胡敏, 王渝, 等. 秸秆燃烧排放PM<sub>2.5</sub>特征及影响因素研究[J]. 化学学报, 2016, 74(4): 356-362.  
WANG Y Y, HU M, WANG Y, et al. Characterization and influence factors of PM<sub>2.5</sub> emitted from crop straw burning[J]. Acta chimica sinica, 2016, 74(4): 356-362.
- [5] 吴创之, 刘华财, 阴秀丽. 生物质热解技术发展分析[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(7): 798-804.

- WU C Z, LIU H C, YIN X L. Status and prospects for biomass gasification[J]. Journal of fuel chemistry & technology, 2013, 41(7): 798-804.
- [6] 胡恩源, 闫常峰, 蔡焱柳, 等. 生物油水溶性组分的水蒸气催化重整制氢实验研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 177-182.
- HU E Y, YAN C F, CAI C L, et al. Experimental research on hydrogen production by catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction[J]. Journal of fuel chemistry & technology, 2009, 37(2): 177-182.
- [7] MONTEJO C, COSTA C, RAMOS P, et al. Analysis and comparison of municipal solid waste and reject fraction as fuels for incineration plants[J]. Applied thermal engineering, 2011, 31(13): 2135-2140.
- [8] BUCHIREDDY P R, BRICKA R M, RODRIGUEZ J, et al. Biomass gasification: Catalytic removal of tars over zeolites and nickel supported zeolites[J]. Energy & fuels, 2010, 24(4): 2707-2715.
- [9] 但维仪, 李建芬, 丁捷枫, 等. NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MD 催化剂的制备及其在城市生活垃圾热解中的应用[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(8): 1015-1019.
- DAN W Y, LI J F, DING J F, et al. Preparation of NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MD catalysts and its application in gasification of municipal solid waste[J]. Journal of fuel chemistry and Technology, 2013, 41(8): 1015-1019.
- [10] NEGRO M J, MANZANARES P, OLIVA J M, et al. Changes in various physical/chemical parameters of *Pinus pinaster* wood after steam explosion pretreatment[J]. Biomass & bioenergy, 2003, 25(3): 301-308.
- [11] BRIDGWATER A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass[J]. Chemical engineering journal, 2003, 91(2-3): 87-102.
- [12] BOLHAR-NORDENKAMPF M, Bridgwater A. Economics of biomass gasification[M]. California: BTG Biomass Technology Group BV, 2005: 321-343.
- [13] TABA L E, IRFAN M F, WAN A M W D, et al. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2012, 16(8): 5584-5596.
- [14] FAGBEMI L, KHEZAMI L, CAPART R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar[J]. Applied energy, 2001, 69(4): 293-306.
- [15] WILLIAMS P T, BOTTRILL R P, CUNLIFFE A M. Combustion of tyre pyrolysis oil[J]. Process safety & environmental protection, 1998, 76(4): 291-301.
- [16] KUO H P, PAN S M, HSU H T. Comparisons of the hydrogen-rich syngas compositions from wet rice husk slurry steam reforming reactions using different catalysts[J]. Biomass & bioenergy, 2011, 35(7): 3025-3031.
- [17] GUNARATHNE D S, MUELLER A, FLECK S, et al. Gasification characteristics of steam exploded biomass in an updraft pilot scale gasifier[J]. Energy, 2014, 71(24): 496-506.
- [18] RAPAGNÀ S, MAZZIOTTI DI CELSO G. Devolatilization of wood particles in a hot fluidized bed: Product yields and conversion rates[J]. Biomass & bioenergy, 2008, 32(12): 1123-1129.
- [19] ZHANG Z H, JI Z, MA J F, et al. Anatomy, cell wall ultrastructure and inhomogeneity in lignin distribution of *Broussonetia papyrifera*[J]. Cellulose chemistry & technology, 2012, 46(3-4): 157-164.
- [20] SIKORSKI R. Assessment of the devolatilization behavior of fuel pellets in fluidized bed[J]. Fuel processing technology, 2013, 115: 122-129.
- [21] BISWAS A K, UMEKI K, YANG W, et al. Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment[J]. Fuel processing technology, 2011, 92(10): 1849-1854.
- [22] JACQUET N, QUIÉVY N, VANDERGHEM C, et al. Influence of steam explosion on the thermal stability of cellulose fibres[J]. Polymer degradation & stability, 2011, 96(9): 1582-1588.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/172126.html>