# 生物质热解的动力学特性研究

齐国利[1,2]董芃[1]

（1.哈尔滨工业大学能源科学与工程学院，2.哈尔滨理工大学机械动力工程学院）

摘要：用综合热分析仪研究了氮气或二氧化碳作为载气的条件下，生物质（稻壳、玉米秸秆和木屑）热解的TG/DTG曲线的比较。依据TG曲线，将热解反应分为两个主导反应区，其拐点温度为Tf，并根据热重试验数据，利用改良的Coats-Redfern法和常用的46种机理函数，计算出生物质热分解反应的表观活化能、反应级数及频率因子。利用这些基础的动力学参数，计算出生物质热解的动力学特征值——反应速率常数k，活化熵△S≠，活化焓△H≠，活化Gibbs自由能△G≠，以及空间位阻因子P。用这些动力学特征值可以深入地了解反应过程和机理，预测生物质热解的反应速率以及难易程度。

生物质是一种可再生的绿色能源，在中国稻壳、玉米秸秆和木屑这3种生物质的储量非常丰富。当前高效利用生物质的方法——热化学转化法，已经引起世界各国政府和研究机构的关注。要设计热化学法来利用某种生物质气化发电的适当设备，就要求有该种生物质热解动力学的可靠数据。本文研究的目的：一是对两种常用的载气——氮气和二氧化碳气氛中的生物质热解的TG/DTG曲线进行比较；二是利用常用的46种动力学机理函数、非等温热重数据和改良的Coats-Redfern公式进行计算，以期找到生物质热解动力学参数的特征值。

## 1试验研究

### 1.1样品和仪器

样品采用黑龙江某农场提供的稻壳、玉米秸秆，哈尔滨某木材厂提供的白桦木屑。仪器采用上海天平厂的ZRY-2P综合热分析仪。

### 1.2试验方法

分别将稻壳、玉米秸秆和木屑用植物粉碎机反复研磨，然后用20目的筛子过滤，过筛的细小颗粒质量均在10mg以下。在试验过程中，分别通入流量为50mL/min的氮气流和二氧化碳气流，通气约60min将加热区的原有空气驱赶出去后，再打开热天平的电源加热样品，并继续通入氮气和二氧化碳气体，使样品在纯粹的惰性气氛和二氧化碳气氛中热解。程序设定升温速率、终温和保温时间，样品在常压和一定的升温速率下进行非等温条件下的热解试验。根据试验需要，升温速率采用5℃/min，放大量程定位10mg，终温设定为800℃，由记录仪自动记录测定热解反应的TG（热重曲线）和DTG（微分热重曲线）数据。

### 1.3理论背景

用TG和DTG曲线的数据来确定动力学参数。采用改良的Coats-Redfern方法，利用常用的46种动力学机理函数进行数学分析。

设热分解反应方程式为：

生物质固体→固体残余物＋气体

动力学方程的普遍形式如下

$$\frac{d\alpha}{dt}=k(T)f(\alpha) \qquad (1)$$

经过分离变量、迭代和最小二乘法得到

$$a=\frac{m\sum_{i=1}^{m}x_iy_i-\sum_{i=1}^{m}x_i\sum_{i=1}^{m}y_i}{m\sum_{i=1}^{m}x_i^2-(\sum_{i=1}^{m}x_i)^2},b=\bar{y}-a\bar{x}$$

其中

$$y_i=\frac{1}{(1-\alpha_{i-1})^nT^2}+\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})\left|\frac{1}{(1-\alpha_i)^nT^2}+\frac{1}{(1-\alpha_{i-1})^nT^2}\right|$$

$$x_i=\frac{1}{T_i}，\bar{y}=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}y_i，\bar{x}=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}x_i$$

式中，$k$——反应速率常数，$s^{-1}$；$A$——指数前因子，$s^{-1}$；$\beta$——升温速率，℃/min；$\alpha$——反应的变化率（失重率），%；$E$——反应的活化能，kJ/mol；$T$——反应温度，K；$n$——反应级数。

相关系数$r$和剩余方差$Q$按下式计算

$$r=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}}\cdot Q=\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)^2$$

其它的动力学参数可以用活化反应的基本方程计算[2]

$$k=\frac{k_bT}{h}c^{n}\exp(\frac{\Delta S^{\neq}}{R})\exp(-\frac{E_a}{RT}) \qquad (2)$$

式中，$k$——反应动力学速率常数，$k_b$——玻尔兹曼常数，$h$——普朗克常数，$\Delta S^{\neq}$——反应的活化熵，$n$——反应的分子数。

假定为单分子反应，$n$取1，引入一个被称为穿透系数的校正因子$\kappa(T)$，式（2）变为

$$k=\kappa(T)\frac{k_bT}{h}c\exp(\frac{\Delta S^{\neq}}{R})\exp(-\frac{E_a}{RT}) \qquad (3)$$

式（3）与阿累尼乌斯方程比较，得

$$A=\frac{\kappa(T)ck_b}{h}\exp(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}) \qquad (4)$$

由式（4）得：$\Delta S^{\neq}=R(\ln A-\ln\frac{\kappa(T)ek_bT}{h})$；

$$\Delta H^{\neq}=E_a-RT；\Delta G^{\neq}=\Delta H^{\neq}-T\Delta S^{\neq}$$

式中，$\Delta H^{\neq}$被称为反应的活化焓，$\Delta G^{\neq}$被称为反应的活化自由能。$\Delta S^{\neq}$，$\Delta H^{\neq}$，$\Delta G^{\neq}$被计算在$T=T_f$（$T_f$是TG曲线的最大拐点），$T_f$是一重要的参数，因为它是物料热解过程中两个主导反应阶段的分界点。

空间效应是由于取代基的大小或形状引起分子中特殊张力或阻力的一种效应。空间位阻效应可以直接影响到化合物分子的反应性能，在许多情况下可以成为影响反应活性的因素。用$P$表示空间位阻因素[2]，

$$P=\exp(\frac{\Delta S^{\neq}}{R})。$$

通过分析和比较这些参数的值，可以得出生物质在不同的试验条件下的热解动力学的适当结论。

1.4结果和讨论

1.4.1热解过程及热解动力学曲线

生物质热解可看作是由纤维素、半纤维素和木质素热解过程的线性叠加[4]。生物质中半纤维素的热分解温度较低，在低于623K的温度区域内就开始大量分解；纤维素主要热解区域在523～773K，热解后炭量较少，热解速率很快；而木质素的热解速率在673K以后出现峰值，该温度处于纤维素的主要热解温度区。图1选取了玉米秸秆在氮气气氛下、升温速率为5℃/min的TG和DTG曲线为代表来分析生物质的热解过程。从图1中可以清楚地看出样品热解主要分为两个主导反应区。因为区域Ⅰ的失重曲线比较陡，所以该区域是以纤维素和半纤维素为主的热解反应区。而区域Ⅱ的失重曲线趋缓，所以该区域是以木质素和纤维素为主的热解反应区。另外从图1的DTG曲线也可以得出这样的结论，因为区域1的DTG曲线的峰值明显比区域2的DTG曲线的峰值更深。

1.4.2气氛对热解过程的影响

试验对氮气和二氧化碳作为载气的稻壳、玉米秸秆和木屑进行了研究，升温速率为5℃/min。从图2～图4可以看出，3种生物质在以二氧化碳和氮气气氛作为载气的区域Ⅰ的热重曲线相差不大，在区域Ⅱ略有差异，微分热重曲线则差异很小，说明二氧化碳气氛对热解过程的影响不大。在热解过程中，如果需要热解气氛，可以用二氧化碳作为载气。

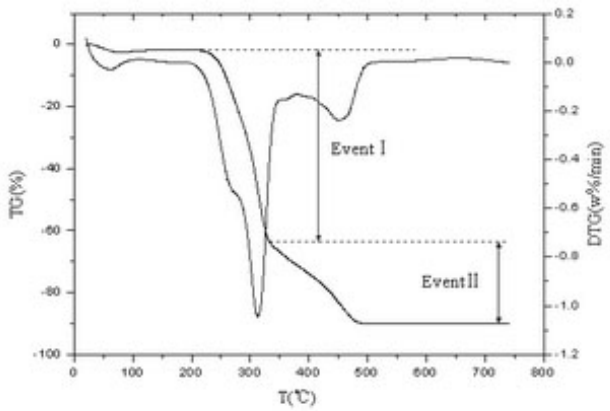


图 1　玉米秸秆在氮气气氛中的 TG 和 DTG 曲线

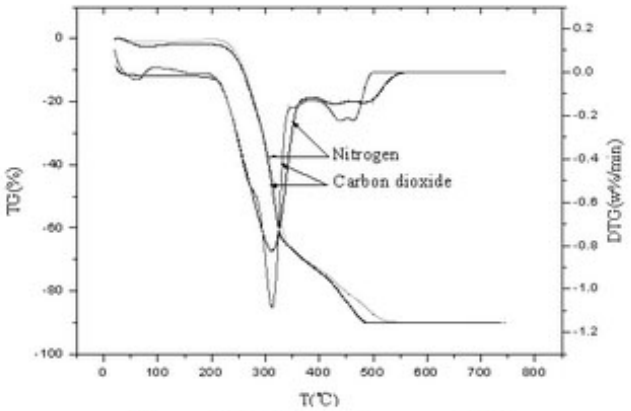


图 2　稻壳的 TG 和 DTG 曲线

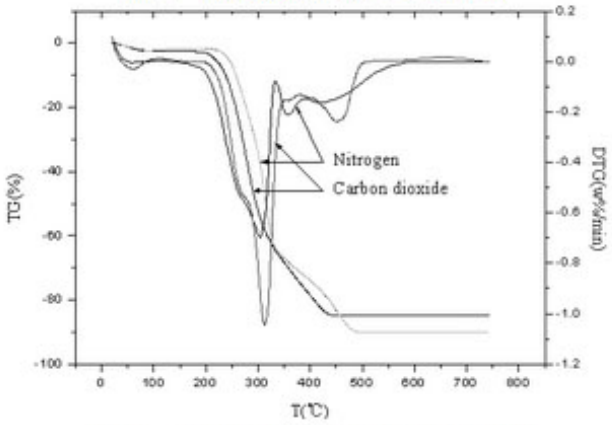


图 3　玉米秸秆的 TG 和 DTG 曲线

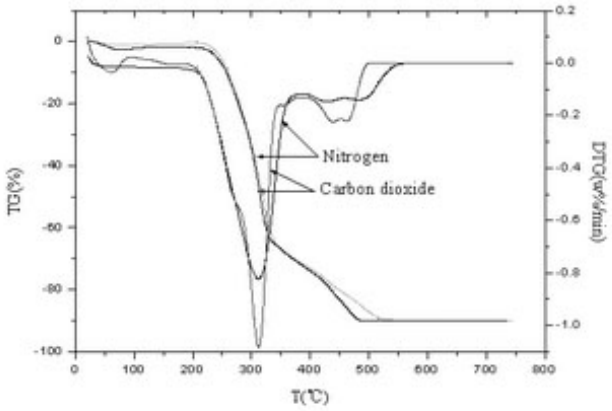


图 4　木屑的 TG 和 DTG 曲线

1.4.3生物质热解的动力学特性分析

利用仪器所记录的TG数据，采用改良的Coats-Redfern方程式和常用的46种动力学机理函数，用最小二乘法和迭代法算出热失重最快区域的表观活化能、频率因子、相关系数和剩余方差，见表1。根据相关系数的绝对值尽量大、剩余方差尽量小，并依据普通化学反应的活化能在40～400kJ/mol的范围内，得出反应机理函数的微分形式为1-α，其对应的机理函数的积分形式为-ln(1-α)，反应为一级反应。从表1中可以看出在区域Ⅰ内，氮气气氛和二氧化碳气氛中的表观活化能相近，而在区域Ⅱ中，氮气气氛和二氧化碳中的表观活化能有所差异，这符合试验得出的氮气气氛和二氧化碳气氛中的热重曲线。3种生物质样品在EventⅠ中表观活化能值相差不大，说明在两种气氛中的反应机理相似。在EventⅡ中表观活化能值相对较低，说明挥发分产物中所含的活化能值较少，其原因是样品在此区域含有的活化能少[2]。

表1　在不同载气中3种生物质热解的基础参数

| 样品 | 气氛 | 温度范围t/℃ | 活化能E/kJ·mol⁻¹ | 指前因子A/s⁻¹ | 相关系数 r | 剩余方差Q |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 稻壳 | 氮气 | 208～324 | 104.43 | 5.33×108 | -0.99 | 0.10 |
| | | 324～484 | 66.24 | 7.9×103 | -0.98 | 0.09 |
| | 二氧化碳 | 214～340 | 87.22 | 1.1×107 | -0.99 | 0.03 |
| | | 340～517 | 73.13 | 1.7×104 | -0.99 | 0.08 |
| 玉米秸秆 | 氮气 | 201～313 | 101.51 | 2.54×108 | -0.99 | 0.10 |
| | | 313～490 | 91.99 | 6.29×105 | -0.99 | 0.06 |
| | 二氧化碳 | 211～330 | 94.63 | 9.24×107 | -0.99 | 0.04 |
| | | 330～493 | 78.75 | 5.21×104 | -0.98 | 0.13 |
| 白桦木屑 | 氮气 | 210～327 | 98.66 | 1.24×108 | -0.99 | 0.04 |
| | | 327～490 | 95.09 | 1.09×106 | -0.99 | 0.06 |
| | 二氧化碳 | 213～333 | 96.13 | 6.84×107 | -0.99 | 0.10 |
| | | 333～510 | 83.01 | 8.21×104 | -0.99 | 0.07 |

表2　生物质热解的动力学特征参数

| 样品 | 气氛 | $T_f$/K | 速率常数k/s⁻¹ | 活化能ΔS*/J·mol⁻¹·K⁻¹ | 活化焓ΔH*/kJ·mol⁻¹ | 活化自由能ΔG*/kJ·mol⁻¹ | 空间位阻因素P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 稻壳 | 氮气 | $T_f$<597 | 4.6×10⁻³ | -92.00 | 99.42 | 154.81 | 1.6×10⁻⁵ |
| | | $T_f$>597 | 1.4×10⁻² | -184.4 | 61.23 | 172.24 | 2.3×10⁻¹⁰ |
| | 二氧化碳 | $T_f$<613 | 4.0×10⁻¹ | -75.21 | 109.18 | 156.11 | 1.2×10⁻⁴ |
| | | $T_f$>613 | 9.9×10⁻³ | -124.43 | 82.12 | 158.40 | 3.2×10⁻⁷ |
| 玉米秸秆 | 氮气 | $T_f$<586 | 2.2×10⁻¹ | -97.94 | 96.64 | 154.03 | 7.6×10⁻⁶ |
| | | $T_f$>586 | 3.9×10⁻³ | -147.83 | 87.12 | 173.15 | 1.9×10⁻⁸ |
| | 二氧化碳 | $T_f$<603 | 5.8×10⁻¹ | -106.58 | 89.61 | 153.88 | 2.7×10⁻⁶ |
| | | $T_f$<603 | 7.9×10⁻³ | -168.77 | 73.74 | 177.50 | 1.9×10⁻⁹ |
| 白桦木屑 | 氮气 | $T_f$<600 | 3.0×10⁻¹ | -104.10 | 93.67 | 156.13 | 3.6×10⁻⁶ |
| | | $T_f$<600 | 5.7×10⁻³ | -143.47 | 90.10 | 176.18 | 3.2×10⁻⁸ |
| | 二氧化碳 | $T_f$<606 | 3.5×10⁻¹ | -109.12 | 91.09 | 157.22 | 2.0×10⁻⁶ |
| | | $T_f$<606 | 5.7×10⁻³ | -165.04 | 77.97 | 178.00 | 2.4×10⁻⁹ |

为了更好地理解生物质热解动力学的特性，将生物质热解的基础参数和生物质热解的活化特征值联系起来，见表2。对于单分子反应，当
过渡状态活化络合物结构与反应物相似时其指
数前因子具有约为1013$s^{-1}$
的“正常”值，当△S≠<0时，许多单分子反应的指
数前因子在$10^9$～$10^{11}$
之间。但本试验所得出的指数前因子更小，这是由于形成环状结构，若干内旋转自由度转化为振动自由度，从而使其指数前因子减小。从表2中的空间位阻因子P比较可知，EventⅠ的空间位阻因子明显小于EventⅡ的空间位阻因子，因此EventⅠ被认为反应得更快。

**2结论**

(1)生物质热解主要分为两个主导反应区。这是因为EventⅠ的失重曲线比较陡，所以该区域是以纤维素和半纤维素为主的热解反应区，而EventⅡ的失重曲线趋缓，所以该区域是以木质素和纤维素为主的热解反应区。两个区域的拐点温度被定义为Tf。

(2)利用试验所得的数据、采用改良的Coats-Redfern积分法和常用的46种机理函数，用最小二乘法和迭代法计算得出EventⅠ和EventⅡ的基础参数——表观活化能和指数前因子以及相关系数和剩余方差。从而得出反应为一级反应，机理函数的微分形式为1-α。

(3)利用生物质热解的基础参数，算出了反应速率常数，从而计算得出生物质热解的动力学特征值——反应速率常数、活化熵、活化焓、活化Gibbs自由能以及空间位阻因子。认为可以用活化熵来表征指数前因子的大小，用空间位阻因子来预测反应的快慢。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/89193.html