

含氧气氛下的稻秆低温烘焙研究

张岚清 沈德魁*

(东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096)

摘要:以稻秆为原料考察了不同温度和含氧量下生物质的低温烘焙过程,研究了有氧烘焙的机理。对含氧气氛下不同停留温度时的质量残留率和微分热重分析(DTG)曲线进行分析发现,停留温度对质量残留率影响较大,是烘焙过程的主导因素。对6个不同含氧量下的质量残留率和DTG曲线分析可知,氧气加快了反应的进行,且随着含氧量上升发生分解的组分有所增加。建立了6个含氧量下稻秆低温烘焙的动力学模型并计算了动力学参数,发现稻秆表观活化能在1.33 kJ/mol到2.01 kJ/mol之间,且氧浓度与活化能的线性拟合度较好。

关键词:稻秆;低温烘焙;含氧气氛;热重分析;恒温动力学

中图分类号:X705 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.05.004

引言

随着社会的发展,人们对能源的需求量越来越大,而煤炭、石油等作为主要的燃料来源储量却逐渐减少,能源短缺问题越来越严重。不仅如此,燃烧化石燃料产生的一系列环境问题也日益引起重视。在这种现状下,寻找一种新的替代能源变得越来越紧迫。生物质作为一种清洁的可再生能源,具有污染物排放低和CO₂零排放等优点,近年来得到了各国的普遍重视^[1-2]。如何将生物质转化为可替代能源逐渐成为学者们面临的重要问题。

目前生物质的处理方法主要有低温烘焙、热解、气化和直接燃烧,其中烘焙法由于工艺简单、实用性高得到了广泛研究。朱波等^[3]在200~290℃范围内对农业秸秆进行了处理,发现低温烘焙能有效改善生物质含水量高、含氧量大、能量密度低和不易储存等缺点。Jeong等^[4]发现将生物质与煤共混会降低反应活化能。Chen等^[5]研究了有氧气氛下稻秆、玉米秆和玉米芯3种物质的热解特性,发现随着氧气量的增加,同一种生物质的燃烧特性指数增大、易于燃烧,各气体析出温度范围减小,析出终温增大。Kim等^[6]对黄杨屑的烘焙产物进行了一系列研究,

结果表明烘焙提高了生物质的物理化学特性。

Rousset等^[7]发现生物质烘焙的产物特性与材料、温度、粒径及反应气氛等都有密切关系。Saadon等^[8]研究了在O₂和CO₂参与下棕榈仁油壳的烘焙特性,发现固体产物量几乎不受非惰性气体的影响,而气体产物量则随着气氛不同差别很大。在机理方面,Ren等^[9]发现在低温烘焙时,生物质反应机理不会因为停留温度的变化而变化。生物质组分热解主要集中在颗粒表面^[10-11],而且不同温度下反应的变化趋势几乎相同^[12]。周新华^[13]通过研究发现,在生物质材料烘焙过程中,反应级数模型中的一级反应机理函数、扩散反应中的三维反应机理函数对其恒温过程有很好的描述。

目前的研究大多集中于以N₂为载气的烘焙过程,而对不同气氛下的烘焙研究尚不全面。基于此,本文以稻秆为原料考察了6个含氧量下温度对稻秆低温烘焙的影响以及不同温度对稻秆烘焙过程的影响;针对低温含氧烘焙过程建立了等温动力学模型,并计算了相应的动力学参数(活化能 E 及指前因子 A),对含氧量和活化能之间的关系进行了拟合。

1 实验部分

1.1 原料的选取与制备

实验材料为农业废弃的稻秆。稻秆先剪成段,用水清洗之后放入干燥箱内,在80℃下干燥10 h,然后用粉碎机粉碎,过筛,最终选取250 μm的样品进行实验。

1.2 热失重实验

采用德国Netzsch公司的STA490C热重分析仪

收稿日期:2016-12-15

基金项目:国家自然科学基金(51476934)

第一作者:男,1990年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: 101011398@seu.edu.cn

作为实验仪器。每次装样 10 mg 左右,样品在设定的气氛和温度下反应,气体吹扫速度 100 mL/min,升温速率 20 °C/min,设备升至指定温度后停止升温,此时温度为停留温度。当 TG 曲线趋于平稳时停止加热。实验按照停留温度一共分 5 组,停留温度分别为 230 °C、250 °C、270 °C、290 °C 和 310 °C。每组实验有 6 个样品,分别在 0%、3%、7%、11%、16%、21% 含氧量(体积分数)下进行反应。反应结束后继续吹扫直至样品冷却至室温。

2 结果与讨论

2.1 不同停留温度与含氧量下的 TG 曲线

由图 1 可知,所有停留温度下失重曲线均有两个下降段。第一阶段发生在 5 min 左右,此时温度上升至 100 °C,该阶段失重主要是稻秆内结晶水的

析出引起^[3],失重率在 10% 左右,相对第二阶段失重较小。且同一温度下,对应不同含氧量在该阶段的失重率变化不大,因此可以推测不同工况下第一阶段发生的反应相同,均为稻秆内结晶水的析出和部分不稳定组分的受热分解。在 7 min 左右时曲线第一次趋于平缓,此时温度在 140 °C 附近,相关研究^[14]显示当温度达到 150 °C 时,半纤维素开始分解,此时得到的液体产物主要是水以及少量的乙酸、甲醇等有机物;气体产物主要是 CO₂ 和可燃性气体 CO、CH₄ 等;生物质的化学组成也开始发生变化,因此曲线仍有轻微的下陷趋势。该阶段的失重率相比于文献[3]中所得的第一阶段的结果较大,这可能是因为氧气的加入使得分解反应更容易进行。除此之外,稻秆粒径相对较小促使反应进行得更充分,这也是造成失重率变大的原因。

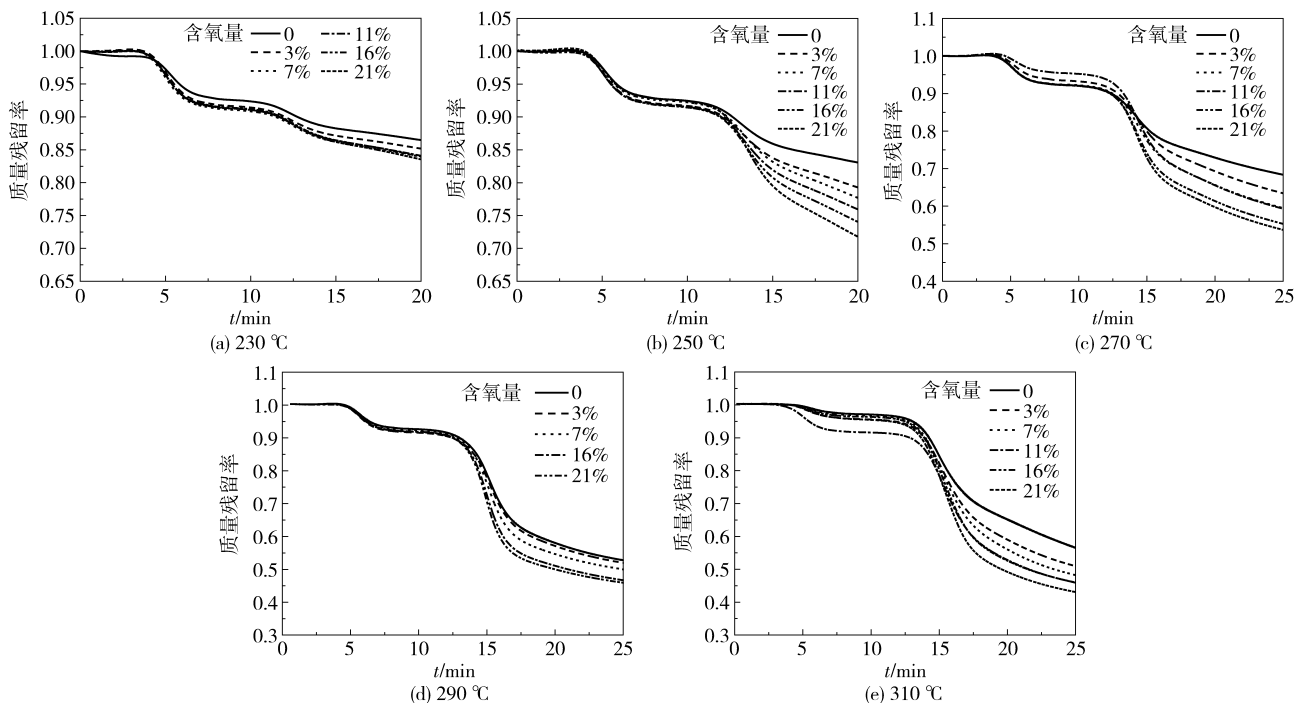


图 1 不同停留温度与含氧量下的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves recorded at different temperatures and oxygen concentrations

根据 230 °C 下曲线变化趋势可以看出,第二个失重段从 11 min 左右开始,此时温度升至 200 °C 左右,所有曲线均开始出现第二个下降段,该阶段主要是稻秆受热后各组分(半纤维素、纤维素和木质素)受热分解造成的。Fisher 等^[15]在研究中发现当温度在 220 °C 以上时,较稳定的纤维素开始分解,稻秆的质量损失明显增加,此时小分子有机物产量逐渐增加,稻秆化学组成发生明显变化。当温度达到

280 °C 以上时,稻秆内较稳定的木质素也开始发生热裂解,生成小分子物质,进一步提高了失重率。因此在稻秆低温热处理中的热失重主要是由于样品内部半纤维素及纤维素的支链结构在热力作用下发生了脱羧基、羰基化反应及部分木质素结构被破坏,形成水分、小分子气体以及碳氢化合物析出造成的。横向比较 5 个不同恒定停留温度的曲线图可以看出,第二个失重段拐点的出现随着温度的升高而延

后,从 230 ℃ 的 11 min 延长到 310 ℃ 时的 14 min 左右。这是因为温度升高时,稻秆内发生分解的组分增加,使得大幅失重的时间点随着升温时间的延长而相对延后。

值得注意的是同一温度下的氧浓度不同时,烘焙过程的两个失重段的开始和结束时间并没有太大变化,说明稻秆烘焙过程中起决定性影响的是温度,氧浓度对反应的起始点影响不大。第二个失重段结束后曲线逐渐趋于平缓,而此时同一温度下不同氧浓度的失重曲线逐渐散开,并且氧浓度越高,失重曲线越向下。说明氧的参与加深了解析反应的进行,且氧浓度越高发生分解的物质越多,固体质量剩余越少。

2.2 不同停留温度与含氧量下的 DTG 曲线

如图 2 所示,所有工况的 DTG 曲线有两个峰,分别对应 TG 曲线的两个失重段。第一个峰值点出现在 5 min 左右,对应失重曲线的第一个下降段,此时温度在 100 ℃ 上下,主要是干燥脱水阶段。可以看到 5 个停留温度下的峰值点几乎同时出现,不同氧浓度下的曲线峰值也主要集中在 -0.4 mV/mg 到 -0.3 mV/mg 之间,说明稻秆内结晶水的析出与最终停留温度和含氧量均无太大关系。在 230 ℃、含氧量为 0 和 270 ℃、11% 含氧量以及 310 ℃、11% 含氧量的工况下,第一个峰值与其他峰值相差较大,可能是样品内结晶水含量不同造成的。

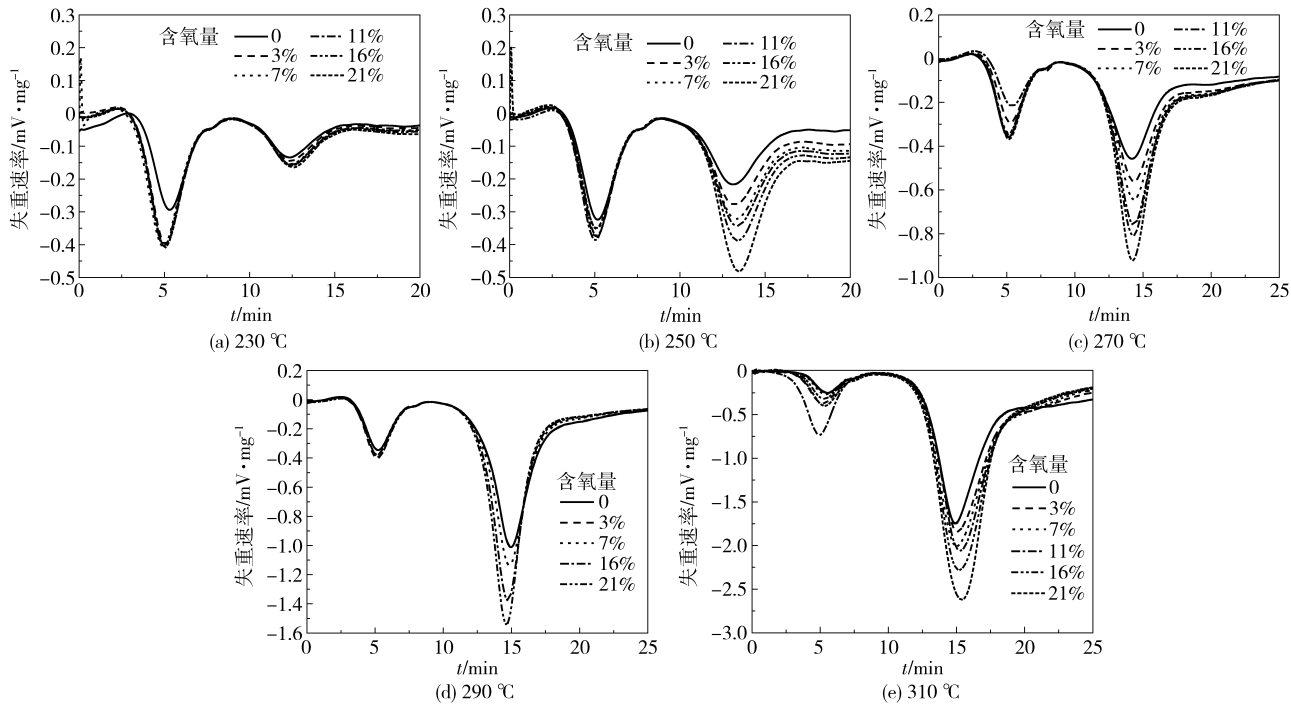


图 2 不同温度与含氧量下的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves recorded at different temperatures and oxygen concentrations

升温进行到 6 min 左右时,DTG 曲线开始回升,此时稻秆内结晶水已完全析出,并且随着温度的上升,稻秆内一些易分解的有机物开始受热分解成小分子物质,这些主要是不稳定酸根离子的分解,产物主要是 CO₂ 和 H₂O。DTG 曲线也因此出现了一次较小的波动,但该波动值很小,在 0.05 mV/mg 内,且波动时间很短,说明发生分解的物质很少。同样,可以看出在此时间段内不同含氧量的曲线几乎重合,因此氧气对该阶段的分解也几乎无影响。

烘焙温度不同时,第二个峰值的出现时间也不

同。230 ℃ 时 DTG 曲线在 12 min 左右达到了波峰,当烘焙温度为 250 ℃ 时波峰则延迟到了 13 min 左右。通过比较可以发现,温度越高时 DTG 曲线的波峰越向后移。考虑到仪器升温速率为 20 ℃/min,因此可认为样品达到恒定温度的时刻即为波峰出现的时间,即在动力升温过程中不断有新的组分参与反应。这也说明了温度越高,稻秆发生分解的组分越多。在此之后 DTG 曲线逐渐稳定回升,即说明恒温后没有新物质发生分解。研究结果表明,随着温度升高,生物质各组分在烘焙过程中分解的先后顺序

为半纤维素(140℃)、纤维素(220℃)和木质素(280℃),因此在本文研究给定的温度范围内温度越高,固体产物中半纤维素和纤维素含量越少,而木质素含量越高。根据相关研究,秸秆内纤维素与半纤维素的含量越高,则秸秆的热值越大^[7],因此可推测本文实验的固体产物热值也随温度的升高而升高。

显而易见的是,在同一停留温度下当氧浓度越高时 DTG 曲线的第二个峰值越大,说明除温度外,氧的参与对烘焙反应的进行也起着重要作用。温度相同时氧浓度越高,同时间内发生分解的组分越多,稻杆的失重速率越大。而对比峰值出现后曲线的变化趋势可发现,氧浓度越高时 DTG 曲线变化越快,曲线越陡峭。说明氧浓度的提高能加快反应速率,使反应更快达到平衡。

3 含氧气氛下的烘焙动力学模型

为考察不同含氧量下稻杆烘焙过程中的动力学特性,本文采用一级反应模型针对 6 种含氧量下不同停留温度的 TG 曲线进行研究。

固体材料失重速率方程为

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

其中, k 为反应速率,由阿累尼乌斯公式可知

$$k = A\exp(-E/RT) \tag{2}$$

α 为生物质在烘焙过程中某一时刻的转化率,由方程(3)确定

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \tag{3}$$

式中, m_0 和 m_∞ 分别为反应开始和结束时的样品质量, m 为烘焙过程中某一时刻的样品质量。

假设稻杆热解为一级反应,取 $f(\alpha) = 1 - \alpha$, 则式(1)可化为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \tag{4}$$

分离变量,积分可得

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \tag{5}$$

由此可得出各工况下 α 与 t 的关系,并求出对应的反应速率。在求出各温度(230℃、250℃、270℃、290℃、310℃)条件下反应速率 k 之后,将其带入式(3)并两边同时取对数可得

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \tag{6}$$

根据式(6)用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,根据直线斜率与截距的值即可求出稻杆的活化能 E 和指前因子 A 。

由于要考察等温反应动力学,本文选取各工况下温度达到设定值时的时间作为反应起始点,反应终点取 DTG 曲线趋于 0 的转折处。表 1 给出了不同温度条件下反应速率 k 值、 $-\ln(1 - \alpha)$ 与 t 拟合的相关系数 R 。

表 1 不同含氧量及不同停留温度下对应的 k 值及拟合相关系数 R
Table 1 Values of k and correlation coefficients under different conditions

含氧量/ %	k					R				
	230℃	250℃	270℃	290℃	310℃	230℃	250℃	270℃	290℃	310℃
0	0.010221	0.011726	0.01228	0.013301	0.013391	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
3	0.010635	0.011873	0.01244	0.01357	0.013800	0.96	0.96	0.96	0.97	0.97
7	0.011534	0.011930	0.01253	0.01433	0.014437	0.97	0.96	0.97	0.98	0.97
11	0.012078	0.012354	0.01291	—	0.014757	0.96	0.96	0.97	—	0.97
16	0.012676	0.012988	0.013285	0.01507	0.015068	0.96	0.96	0.97	0.98	0.97
21	0.012958	0.013563	0.013703	0.015257	0.015325	0.96	0.96	0.97	0.98	0.98

从表 1 可以看出,在 0 到 21% 含氧量之间,对于 230℃到 310℃之间的恒温烘焙过程, $-\ln(1 - \alpha)$ 与 t 的线性拟合度都很高, R 值在 0.95 以上。说明在计算烘焙反应速率时,一级反应动力学方程具有较高的精确度。同一氧浓度下,随着停留温度升高, k 值也不断增大,说明温度上升能加快烘焙反应率。纵向来看,温度相同时,含氧量越高,反应速率

也越大,说明在 21% 含氧量范围内,氧浓度的升高也会促进反应的进行。这些趋势与分析热重曲线时所得结论相符合。

将通过公式(5)计算所得 k 值和其对应的反应温度带入式(6),得出不同氧浓度下 $\ln k$ 与 $1/T$ 的散点图,对其进行拟合可得出 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系曲线,进而求得不同氧浓度下稻杆烘焙的表观活化能。

$\ln k$ 与 $1/T$ 拟合图如图 3 所示,各含氧量下的烘焙动力学参数如表 2 所列。

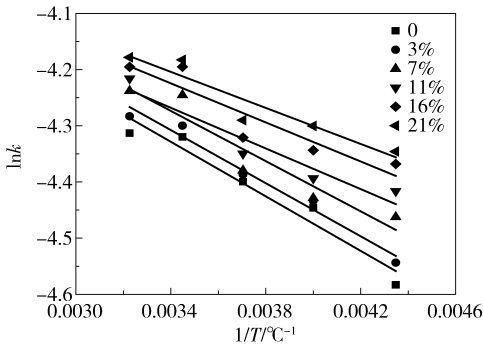


图 3 不同含氧量下稻秆 $\ln k$ 与 $1/T$ 拟合关系图

Fig. 3 Fitted curves of $\ln k$ vs. $1/T$ at different oxygen concentrations

表 2 不同含氧量下稻秆恒温烘焙动力学参数

Table 2 Isothermal kinetic parameters for different oxygen concentrations

含氧量/%	表观活化能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	指前因子 A	相关系数 R
0	2. 0123	$3. 01 \times 10^{-2}$	0. 9304
3	1. 9642	$3. 00 \times 10^{-2}$	0. 9676
7	1. 8560	$2. 97 \times 10^{-2}$	0. 8780
11	1. 5027	$2. 59 \times 10^{-2}$	0. 8779
16	1. 4449	$2. 64 \times 10^{-2}$	0. 8671
21	1. 3334	$2. 58 \times 10^{-2}$	0. 8615

由图 3 和表 2 可知,利用该动力学模型计算出的 $\ln k$ 与 $1/T$ 值线性度较好,相关系数 R 值均在 0. 85 以上,说明利用该模型对活化能的拟合较为精确。根据计算结果,随着含氧量的上升,稻秆的活化能在 1. 333 kJ/mol 到 2. 012 kJ/mol 之间,这与周新华^[13]的研究结果相近。随着含氧量的上升,活化能逐渐减小且变化相对较大,说明含氧量是稻秆烘焙过程中的重要影响因素。氧的加入降低了反应的活化能,使得稻秆内组分更易发生分解反应。实际模型求得的指前因子 A 值较小,因此反应中活化分子碰撞几率很低,二级反应较难进行,说明低温烘焙过程中,生物质受热分解为一级反应,且温度的升高没有改变生物质的反应机理。

4 结论

(1)在 230 ℃ 到 310 ℃ 范围内停留温度越高,稻秆分解反应越剧烈。相同温度下含氧量越高,固体产物量也越少。氧气的通入对反应的起始条件影响不大,但能够加深反应进行的程度,提高烘焙反应的

速率。

(2)对 6 种含氧量下稻秆低温烘焙的动力学过程进行解析的结果表明,一级动力学模型能够很好地描述该过程。在给定的含氧量范围内,稻秆表观活化能在 1. 333 kJ/mol 到 2. 012 kJ/mol 之间,并随着含氧量的增加而下降,活化能与含氧量的线性拟合度较好。

综合以上,本文在秸秆的含氧烘焙方面进行了较为广泛的研究,但对于固体产物的成分及性质探讨较少。将含氧条件下的烘焙产物应用于吸附或生物质气化等方面依然有待进一步的研究。

参考文献:

[1] 蒲舸,张力,辛明道. 王草的热解与燃烧特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(11): 65-69.
Pu G, Zhang L, Xin M D. Experimental study on pyrolysis and combustion characteristic of King grass[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(11): 65-69. (in Chinese)

[2] 杨海平,陈汉平,杜胜磊,等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 70-75.
Yang H P, Chen H P, Du S L, et al. Influence of alkali salts on the pyrolysis of biomass three components[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 70-75. (in Chinese)

[3] 朱波,王贤华,杨海平,等. 农业秸秆烘焙热分析[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(20): 121-126.
Zhu B, Wang X H, Yang H P, et al. Thermal analysis of agricultural straw torrefaction[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(20): 121-126. (in Chinese)

[4] Jeong H M, Seo M W, Jeong S M, et al. Pyrolysis kinetics of coking coal mixed with biomass under non-isothermal and isothermal conditions[J]. Bioresource Technology, 2014, 155: 442-445.

[5] Chen Y, Duan J, Luo Y H. Investigation of agricultural residues pyrolysis behavior under inert and oxidative conditions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 83(2): 165-174.

[6] Kim Y H, Lee S M, Lee H W, et al. Physical and chemical characteristics of products from the torrefaction of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) [J]. Bioresource Technology, 2012, 116: 120-125.

[7] Rousset P, Macedo L, Commandré J M, et al. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product[J].

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 96: 86–91.
- [8] Saadon S, Uemura Y, Mansor N. Torrefaction in the presence of oxygen and carbon dioxide: the effect on yield of oil palm kernel shell[J]. Procedia Chemistry, 2014, 9: 194–201.
- [9] Ren S J, Lei H W, Wang L, et al. Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA[J]. Biosystems Engineering, 2013, 116(4): 420–426.
- [10] Yu J, Zhu J H, Guo F, et al. Reaction kinetics and mechanism of biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(6): 666–672.
- [11] Wang F, Zeng X, Wang Y G, et al. Characterization of coal char gasification with steam in a micro-fluidized bed reaction analyzer[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 141: 2–8.
- [12] Guo F Q, Dong Y P, Lv Z C, et al. Pyrolysis kinetics of biomass (herb residue) under isothermal condition in a micro fluidized bed[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 93: 367–376.
- [13] 周新华. 生物质材料热解实验及动力学分析[D]. 沈阳: 辽宁工程技术大学, 2006.
- Zhou X H. The pyrogenation experiment and dynamics analysis of biomass[D]. Shenyang: Liaoning Technical University, 2006. (in Chinese)
- [14] 蒋恩臣, 何光设. 稻壳、锯末成型燃料低温热解特性试验研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(1): 188–191.
- Jiang E C, He G S. Experimental research on low temperature pyrolysis of biomass extrusion bar of rice husk and saw dust [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(1): 188–191. (in Chinese)
- [15] Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62: 331–349.

Oxidative torrefaction of rice straw under different oxygen concentrations

ZHANG LanQing SHEN DeKui*

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversation and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Torrefaction is a well-established thermo-chemical method to enhance the energy density of biomass through the variation of reaction temperature and atmosphere. Oxygen-involved torrefaction, defined as oxidative torrefaction, has attracted more and more attentions, by virtue of its short torrefaction stage and self-heating process. In this work, the isothermal torrefaction process of rice straw at different temperatures and oxygen concentrations was investigated by means of thermo gravimetric analysis (TGA). It was found that mass yield decreased with increasing temperature. Oxygen has a positive effect on the rate of torrefaction, while the extent of decomposition decreased with increasing oxygen concentration. The separate-stage kinetic model was adopted to describe the oxidative torrefaction of biomass. The apparent activation energy for the torrefaction of rice straw was between 1.33 kJ/mol and 2.01 kJ/mol, and varied linearly with oxygen concentration.

Key words: rice straw; torrefaction; oxygen-containing atmosphere; thermo gravimetric analysis (TGA); isothermal kinetics

(责任编辑: 吴万玲)