

稻草热裂解动力学研究

赵 明, 吴文权, 卢 玫, 魏晓阳

(上海理工大学)

摘 要: 生物质热裂解液化是未来最有前途的可再生能源形式之一。为优化工艺参数和改进设备, 对稻草在 N_2 气中以低加热速率(10、15、20、30 $\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)用热重分析仪(TGA)进行动力学研究, 建立起的一级平行反应模型给出了快速热解区的最佳拟合, 并对热解过程中测得的质量损失、温度、和动力学数据进行了报导。

关键词: 生物质; 稻草热裂解; 动力学模型; 热重分析仪

中图分类号: S38

文献标识码: A

文章编号: 100226819(2002)0120107204

在生物质的转化工艺中, 热裂解液化技术是最富有发展潜力的。该技术能以连续的工艺和工厂化的生产方式将低品位能源的生物质转化为易储存、易运输、能量密度高(与原生物质相比)且具有商业价值的生物质油, 同时产生的副产品还有中热值的可燃气和少量的炭。已有报导^[1,2]的生物质动力学建模方法是用商业的或特殊设计的装置通过热分析技术测定热重损失, 分析产生的 3 种物质: 炭、气体、挥发物。

国内对这方面的研究还很少^[3], 所以进行生物质裂解动力学的研究对我国的生物质热裂解技术研究开发具有重要的意义, 同时对热裂解装置的正确设计和工艺参数的优化也具有重要的指导意义。

1 热重分析实验

本实验所用原料, 是上海南汇区 1999 年的稻草。将其粉碎至粒度在 16 目以下, 在烘箱中 105 $^\circ\text{C}$ 下保温 3 h 后取出, 使其含水率在 10% 以下。所用仪器是美国 PERKIN ELMER 公司生产的 TGA 7 型热重分析仪, 该仪器可自动记录随时间变化的样品失重值。

选择 4 种样品编号分别为 DC10、DC15、DC20、DC30 以不同的加热速率 B 进行热重分析实验, 具体如下:

加热程序一: 样品 DC10 以 10 $\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 100 $^\circ\text{C}$, 保温 10 min, 然后再以原速率加热至 800 $^\circ\text{C}$ 。以便使样品在高温分解前获得完全干燥的样品。

加热程序二: 样品 DC15 以 15 $\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速

率加热至 800 $^\circ\text{C}$ 。

加热程序三: 样品 DC20 以 20 $\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 800 $^\circ\text{C}$ 。

加热程序四: 样品 DC30 以 30 $\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 1000 $^\circ\text{C}$ 。

2 实验结果与分析

2.1 热重分析实验结果

根据相应的实验数据 DC10、DC15、DC20、DC30, 以温度为横坐标, 质量百分比为纵坐标, 分别绘出 4 种样品对应的质量损失曲线(B 表示), 再以质量百分比对温度变化的速率为纵坐标画出其微分图(A 表示), 依次如图 1a、图 1b、图 1c 和图 1d 所示。

以代表性的实验结果(如图 1b 所示)来分析其热解过程。该图表明在稻草热解过程中出现了 3 个明显的区。

第一区可称为预热解阶段。该区从环境温度 T_a 延伸到一个初始温度 T_i (见图 2), 并且能够将其分成两段: 第一段从 T_a 到 120 $^\circ\text{C}$, 该段是稻草自由含水率大量损失部分, 通常在该段中的质量损失被用来测量样品的含水率; 第二段是从 120 $^\circ\text{C}$ 到 T_i , 由近水平线最初的可见质量损失确定, 据文献报导^[4], 在该阶段发生了一些内部的重组, 即原料的改性, 这时释放出小分子量的化合物, 如: H_2O 、 CO 和 CO_2 等。

第二区为与主要热裂解过程相对应的原料分解阶段, 在该区发生大部分的质量损失。该区从 T_i 延伸到最终温度 T_f , T_f 由 TGA 曲线相邻的直线部分的交叉点确定。根据分解速率, 该区也可以通过确定转换温度 T_c 分成两段, T_c 为曲线的拐点(T_i 、 T_f 、 T_c 的确定见图 2)。在该区发生了纤维素和半纤维素的大量分解, 以及木质素的软化和分解, 有炭和挥发性物质生成。纤维素和半纤维素的分解大部分生成挥

收稿日期: 2001209214 修订日期: 2001210215

基金项目: 上海市高等学校科学技术发展基金项目(2000H04)

作者简介: 赵 明, 女, 硕士, 助教, 上海理工大学动力工程学院热工程研究所, 200093

发物,而木质素的分解则主要生成炭^[5]。第二区的初始温度 T_i 、转换温度 T_c 和最终温度 T_f 以及对应的

样品质量百分比列于表 1 中。

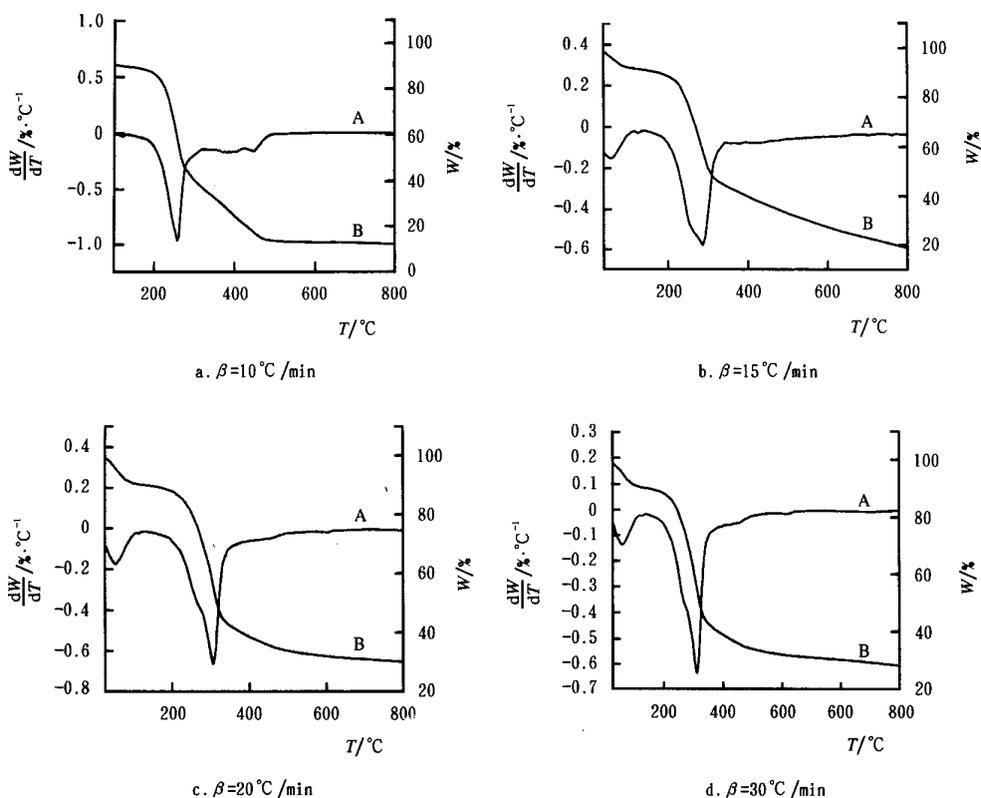


图 1 稻草的热重谱图(A: 微分曲线 B: 质量损失曲线)

Fig 1 The thermogravimetric curve of rice straw (A: differential curve B: mass loss curve)

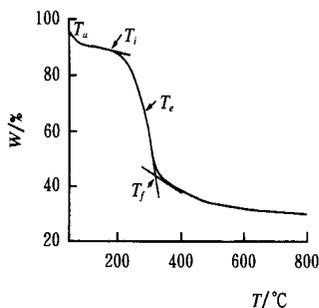


图 2 T_i 、 T_f 、 T_c 的确定

Fig 2 The value of T_i , T_f , T_c

表 1 热裂解温度及对应的稻草质量损失的百分数

Table 1 Temperature of active pyrolysis and percentage of mass loss of rice straw

β	T_i	T_c	T_f	W_i	W_c	W_f
$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$\%$	$\%$	$\%$
10	173 944	258 182	271 661	88 728	59 487	48 756 5
15	183 762	282 795	309 196	89 932 1	61 191 1	48 901 6
20	188 822	304 999	328 575	88 502 1	56 291 9	45 192 3
30	194 699	307 882	334 965	88 832 1	57 706 2	44 886 6

TGA 曲线的第三区是曲线中温度大于 T_f 的部分。在该区发生的分解非常缓慢,产生的质量损失比第二区小得多,该阶段被认为是炭通过 C-C 键和

C-H 键的进一步破裂而继续挥发化造成的^[6]。

加热速率的提高引起了第一区所经历的时间减少,在加热速率分别为 10、15、20、30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,该时间分别为 8.42、6.65、8.13、2.7 min。因为该时间将样品的水分损失阶段与稻草的快速分解阶段分隔开,在本实验研究中,水分对稻草的热裂解动力学没有显著影响。只是在更高的加热速率时,该时间将变得更短,或者为零,以至于两个阶段可能重叠在一起,在这些条件下,样品中水分可能显著影响稻草的降解过程和热解机理。

2.2 动力学模型的建立

由于我们关心的是生物质原料主要组成部分进行大量分解的机理,所以将动力学分析的重点放在第二区。

1) 假定该热解是一级分解反应,且遵循阿伦尼乌斯(Arrhenius)定理,用弗斯MRC (FussMRC) 方程式^[7]

$$E = - \left(\frac{RT_c^2}{W_c} \right) \left(\frac{dW}{dT} \right)_c \quad (1)$$

来计算反应活化能,在算出活化能后,就可以从方程式

$$A = - \frac{B}{W_c} \left(\frac{dW}{dT} \right)_c EX T \left(\frac{E}{RT_c} \right) \quad (2)$$

来计算系数A, 该方法非常简单, 但只适用于一级反应。其中, T_c 与 W_c 分别为 TGA 曲线从向下凹变为向上凹所通过的那一点所处的绝对温度与样品质量 (mg), 而 $(dW/dT)_c$ 是曲线在该点切线的斜率, 计算结果如表 2 所示。

表 2 E 和 A 的值(单一的一级反应条件下)

Table 2 The value of E and A (based on single first order reaction model)

Bö / min ⁻¹	E / kJ mol ⁻¹	A / s ⁻¹
10	18.33	16
15	24.14	1.92
20	33.01	2.25
30	30.47	2.98

上述结果 E 和 A 的值太小, 不符实际, 所以单纯用一级反应来描述稻草热裂解是不恰当的。

2) 用两个平行的一级反应来模拟稻草热裂解过程, 并推导出动力学参数。

现建立稻草热裂解的动力学模型:

稻草 挥发物+ 气体

稻草 炭

反应 1 和 2 是平行的一级反应, 其动力学方程为

$$- \frac{dW}{dT} = \left(A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \right) (W - W_f)^n \quad (3)$$

式中 A_1, E_1 和 A_2, E_2 ——在低温和高温范围占主要地位的动力学参数。对于某个恒定的加热速率列方程:

假定该反应符合阿仑尼乌斯(Arrhenius) 定理,

$$\text{即} \quad - \frac{dW}{dt} = K (W - W_f)^n \quad (4)$$

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

$$\text{则上式为} \quad - \frac{dW}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} (W - W_f)^n$$

$$\text{令} \quad K = \frac{-\frac{dW}{dt}}{(W - W_f)^n} = \frac{A}{B} e^{-\frac{E}{RT}}$$

两边取常用对数, 即

$$\lg K = \lg \left[\frac{-\frac{dW}{dt}}{(W - W_f)^n} \right] = \lg \frac{A}{B} - \frac{0.434E}{R} \frac{1}{T}$$

式中 W —— 剩余样品质量百分比, %; T —— 绝对温度, K; W_f —— 第二区最终样品质量百分比, %; n —— 反应级数; A —— 指前因子, s⁻¹ g¹⁻ⁿ; E —— 活化能, kJ/mol; R —— 气体常数, kJ/(K mol); B —— 加热速率, min⁻¹; t —— 时间, min。

对 DC20 分别取 $n = 1, 1.5, 2$ 代入上式, 以 $\lg K$ 对 $1000/T$ 画图, 作活化能曲线, 见图 3 所示。

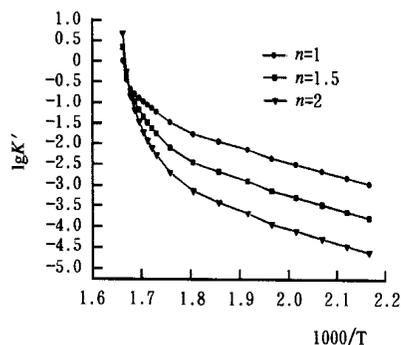


图 3 DC20 的活化能曲线

Fig 3 The Arrhenius curve of DC20

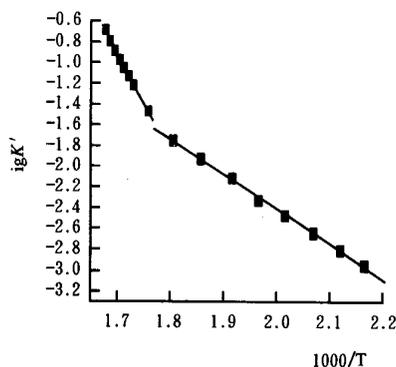


图 4 平行一级线性拟合曲线

Fig 4 Parallel linear fitted to the Arrhenius curve of DC20

从上图 3 可明显看出, 该曲线是上凹的, 不是一条直线, 判断是由于发生了复杂的平行反应, 且 $n = 1$ 和 $n = 1.5, 2$ 时的 DC20 活化能曲线均平滑, 形状相似, 这和模型的预测是一致的, 所以以下选用 $n = 1$ 时的活化能曲线进行直线拟合。

对 DC20 的活化能曲线 ($n = 1$), 在高温及低温区分别用两条直线拟合, 结果如图 4 所示。从其斜率可求得 E , 从截距可求得 A 。对 DC10、DC15 和 DC30 应用同样的方法作出其平行一级反应活化能曲线, 并分别应用线性拟合, 继而计算出相应的参数值, 列于表 3 中。

在分析过程中, 发现动力学数据对所用 W_f 的值非常敏感, 本研究目的是在第二区建模, 所以最终的质量分数由两个外推直线的交叉点确定。

表 3 E 和 A 的值(平行一级反应条件下)

Table 3 The value of E and A (based on two parallel first order reaction model)

	A_1 / s^{-1}	$E_1 / kJ mol^{-1}$	A_2 / s^{-1}	$E_2 / kJ mol^{-1}$
DC10	3.45E+9	117.05	1.4E+22	243.35
DC15	7.28E+5	83.33	6.11E+18	221.36
DC20	5.75E+4	72.18	8.4E+17	217.75
DC30	0.7E+4	64.49	1.07E+15	185.08

3 结 论

1) 热重分析实验表明, 稻草在温度达 800 和 1000 , 加热速率从 10~ 30 $\text{m}^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 粒度在 16 目以下的热裂解发生在 3 个明显的区内。第一区失去水分, 第二区发生快速热裂解, 在第三区, 残余物质继续发生缓慢的热裂解。

2) 热裂解总的过程用单个的一级 Arrhenius 表达式不能充分表达, 本研究所提出的一级平行反应动力学模型相对简单, 该模型可用于生物质热裂解装置的设计和工艺参数的优化。

3) 从非等温 TGA 曲线中进行的最终质量的选择影响导出的动力学参数, 本研究中, 该值有着严格的定义。对活化能的估计值表明反应对温度和动力学控制的现象是非常敏感的, 模型说明焦炭和挥发物生成反应(质量损失反应)之间的竞争。

4) 本研究的结果与生物质原料稻草的细小颗粒(1 mm 以下)的热解有关, 在这种情况下, 被认为热解过程只由动力学控制。在不同的加热条件和宽温度范围内, 动力学模型对实验获得的数据的良好拟合, 表明细小颗粒的热解速率可用热解温度和固相滞留期加以说明。

5) 为了比较详细地描述热解过程, 人们必须求

助于一种不以质量损失方法为依据的分析, 为了完善热解模型, 动力学方程必须与描述传热传质现象的方程耦合, 因为当使用大颗粒时, 传热传质现象在热解过程占主要地位。这将是以后所要研究的内容。

[参 考 文 献]

- [1] Brigewater A V. Innovative technologies for conversion of biomass[J]. Energy & Fuels, 1992, 6(2): 113~ 120
- [2] Andrews R G, Zukowski S, Paitnaik P C. Feasibility of firing an industry gas turbine using a biomass derived fuel [A]. Ed A V Brigewater. In: Development in thermochemical biomass conversion [C], 1997. 475~ 50
- [3] 丁淑珍, 王孟杰. 生物质能的开发利用[J]. 农业工程学报, 1993, 9(4): 51~ 57.
- [4] Shafizadeh F J. Anal Appl Pyroly, 1982, 3: 283~ 305
- [5] Connor M A. Energy recovery and utilization of solid wastes[M]. NAGOYA, 1982, 243~ 260
- [6] Aman S, Stubington J F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates [J]. Biomass and Bioenergy, 1992, 5(2): 115~ 120
- [7] 麦卡弗里 E L. 高分子化学实验室制备[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 249~ 250

temperature Effects of environmental temperature on body temperature and heart rate are very significant, effect of environmental humidity on body temperature is significant, environmental humidity makes little effect on heart rate of pig

Key words: ambient temperature; relative humidity; physiological parameters; growing pigs

· Rural Energy, Agricultural Waste Treatment and Environmental Protection Engineering ·

Fuzzy Hierarchy Comprehensive Evaluation of Energy-saving Projects of Township Enterprises With Computer (103)

Xi Ximing¹, Qiu Ling² (1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northw estern Science & Technology University of Agriculture & Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. Arid & Semiarid Agricultural Research Center, Northw estern Science & Technology University of Agriculture & Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Using the method of multi2aim fuzzy analytical hierarchy process, the indexes system and the judgement model of comprehensive evaluation of the energy2saving projects of tow nship enterprise were established. The author studied the subordinate function, the numerical method to conform the subordinate degree of the judgement indexes and the method of combination operation. The evaluation software system on computer was designed by using Visual Basic (6.0). Through the typical cases, the method and the system were verified in application. The result indicated the established indexes system reflected the integrated effect of energy2saving project in impersonality and reality through three aspects of technology, economy and social environment. The established judgement model reflected the characteristics of fuzzy, integration and multi2hierarchy in comprehensive evaluation to energy2saving project, also offered the scientific basis for evaluating the overall excellence or badness of the project and investment decision2making.

Key words: energy2saving project; fuzzy comprehensive evaluation; tow nship enterprise

Pyrolysis Kinetics of Rice Straw (107)

Zhao Ming, Wu Wenquan, Lu Mei, Wei Xiaoyang (College of Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The pyrolysis of biomass is one of the most promising renewable forms of future energy. The optimal parameters of pyrolysis and the proper equipment design require the knowledge of kinetics. In this paper, Thermogravimetric Analysis (TGA) was used to study the thermal degradation of rice straw at different heating rates (10, 15, 20, 30 2/min) under a nitrogen atmosphere. The kinetic model for first2order paralled linear reaction is provided and details are presented such as weight2loss, temperature and kinetic data obtained during the pyrolysis of rice straw.

Key words: biomass; rice straw pyrolysis; kinetic model; Thermogravimetric Analysis (TGA)

Characteristics of Bioreactor Landfill Technology and Its Future Application (111)

Li Xiujin (Department of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The disadvantages of conventional Sanitary Landfill (CL) were analyzed, and the structural characteristics of Bioreactor Landfill (BL) were described, and the biodegrading characteristics of BL technology was introduced by taking a BL research project conducted in California as an example. The preliminary experimental results showed that the biodegradation capability of BL was strongly enhanced due to the leachate recirculation and moisture content adjustment. As compared with CL, BL could increase 75% landfill gas amount and approximately 42fold landfill volume reduction, and faster leachate stabilization. Finally, the current status of refuse treatment technologies in China was analyzed, and the potential application of BL technology in China was investigated as well.

Key words: refuse; sanitary landfill; bioreactor; landfill gas; leachate

K Cycle of Rubber-Tea-Chicken Agro-Forestry Model in Tropical Areas of China (115)