

应用同步热分析仪确定小麦秸秆热解需热量

何 芳¹, 易维明¹, 徐 梁², 蔡均猛³, 王丽红¹

(1. 山东理工大学轻工与农业工程学院, 淄博 255049; 2 德国耐驰仪器制造公司
上海应用实验室, 上海 200070; 3 上海理工大学动力工程学院, 上海 200093)

摘 要: 为了解决生物质热解过程需热量的定量问题, 该文应用热重—差示扫描(TG/DSC)同步热分析仪对小麦秸秆进行了热解实验研究。将约 5 mg 的小麦秸秆粉样品装入带盖的铂铑坩锅中, 放在热解炉中的 DSC-cp 高精度样品支架上, 在流量为 25 mL/min 的高纯氮气吹扫下, 以 10 K/min 的升温速率从常温升至 973 K, 记录生物质的热重(TG)曲线和差示扫描(DSC)曲线。通过对实验所得微分热重(DTG)曲线和 DSC 曲线对比分析, 对小麦秸秆热解过程进行了详细的探讨。在 DSC 曲线上扣除水分的影响后对其积分得出热解过程需热量的规律。结果表明, 要使 1 kg 干小麦秸秆完成从常温 303 K 到 673 K, 773 K, 873 K 的升温和解, 所需的总热量分别为 523 kJ, 558 kJ, 592 kJ。

关键词: 生物质; 热解; 需热量; 同步热分析仪

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)08-0122-04

何 芳, 易维明, 徐 梁, 等. 应用同步热分析仪确定小麦秸秆热解需热量[J]. 农业工程学报, 2005, 21(8): 122- 125

He Fang, Yi Weiming, Xu Liang, et al. Caloric requirement determination of biomass pyrolysis using simultaneous thermal analyzer[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(8): 122- 125. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

生物质热解是将生物质能转化为高级形态的气体和液体能源的重要途径。在当今世界能源和环境问题越来越严峻的背景下, 这种利用可再生生物质能源的技术正越来越广泛的被人们关注和应用。目前世界各国出现了大量的生物质热解气化、液化和燃烧等装置^[1-6], 对于生物质热解过程机理的探讨也在过去的二三十年成为能源化工界的一个热点。然而生物质热解过程非常复杂, 目前仍有许多问题有待于研究, 生物质热解过程的需热量的确定就是其中之一。生物质热解过程的需热量包括加热生物质和提供热解反应的热量, 目前大多采用假设生物质热容恒定和热解反应热是一定值的方法来计算^[7-11]。但是生物质热解过程温度范围广, 热容变化大, 热解反应热难以定量, 导致前面的简单假设和实际情况差别很大, 不同学者的假设参数又有显著不同, 几乎没有较为一致的定量结论。

然而, 生物质热解过程的需热量在进行设计热解设备的计算^[12], 热解过程工艺参数的制定和热解装置的能耗时, 都有决定性的影响。本文应用热重—差示扫描同步热分析仪, 以小麦秸秆为例, 以实验的方法研究绝氧条件下生物质热解过程失重和热效应的对应关系, 寻求热解过程中需热量规律, 为热解技术的相关计算提供依据。

1 实验材料、设备和方法

1.1 实验物料的准备

选用小麦秸秆进行实验。考虑到不同研究方法的可比性, 这里采用实验室中已经处理好的现有原料, 这些原料是用来在层流炉实验装置上研究生物质闪速热解动力特性的^[13]。具体制备方法如下: 将选用的生物质原料在锤式粉碎机(配 0.8 mm 的筛孔)上反复粉碎, 使粉碎后 120 目以下物质占 90% 以上, 再使用 GS-86 型电动振动筛筛分 10 min, 收集 120 目以下, 180 目以上物料。将这些物料在 378 K 下干燥 12 h 后, 放入密封容器中以备实验。

1.2 实验仪器

热分析仪器中, 能同时进行热重和热效应分析的仪器主要有: 热重差热分析仪(TG/DTA)和热重差示扫描热分析仪(TG/DSC), 由于差热分析(DTA)对热量定性定量结果的精度远不如差示扫描分析, 这里采用 TG/DSC 联用热分析仪进行实验研究和定量分析。选用的实验仪器为德国耐驰公司上海代表处的 NETZSCH STA-449C 热分析仪。该仪器的量热准确度可达到 $\pm 3\%$, 温度范围为 293~ 1923 K, 这样可以对热解反应器中温度高于 873 K 的热解过程需热量进行较为准确的定量实验。

1.3 实验条件及过程

将约 5 mg 的生物质粉装满内径约为 6.3 mm, 内高度约为 2.4 mm 的铂铑坩锅中, 用十万分之一的天平(Sartorius BP211D)称重(5.26 mg)后, 放入炉体中 DSC-cp 高精度样品支架中, 加上有孔的坩锅盖。为了保证热解过程中的绝氧条件, 首先对炉子进行三次抽真空操作, 然后开始升温实验。实验时设定热天平保护气氮气的流量为 12 mL/min, 热解炉升温速率为 10 K/min。

收稿日期: 2004-09-07 修订日期: 2005-06-06

基金项目: 国家“863”计划(2001AA514030); 国家自然科学基金(50376031); 山东省自然科学基金(2004ZX21)

作者简介: 何 芳(1972-), 女, 博士, 副教授, 山东淄博张店区张周路 12 号 山东理工大学轻工与农业工程学院, 255049。Email: hf@sdu.edu.cn

将样品从室温(303 K)升至 973 K,并用流量为 25 mL/min 高纯氮气将分解产物携带出热解炉。在实验过程中记录热重(TG)曲线,微分热重曲线(DTG)和差示扫描(DSC)曲线三条。在实验之前需要用空坩锅在同样的实验条件运行一次得出基线以消除仪器状态等对实验结果的影响。

2 结果和分析

2.1 实验结果

图 1 是用 Origin 7.0 根据小麦秸秆热解实验数据绘制出的微分热重曲线(DTG)和差示扫描曲线(DSC)。从图中可以看出,小麦秸秆的热解过程可以分成以下几阶段:

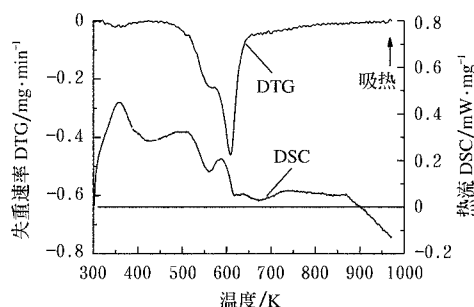


图 1 小麦秸秆DTG和DSC对比图

Fig. 1 Comparison of DTG and DSC curves of wheat straw

1) 干燥和初挥发阶段

物料在放置和装料操作过程中会吸收大气中的水分,在热解升温过程的开始有一干燥和初挥发阶段,水分和少量的小分子物质从生物质中逸出,温度范围为 303~440 K(对DTG微分后取整得到,后面同)。在此阶段,DTG的失重速率峰和DSC的吸热峰峰形和峰尖都明显对应(DSC初始有一段不稳定段)。实验样品中水分较少,从热重曲线数据可以得出,干燥和初挥发段总失重为 1.3% (从 100% 到 98.7%),DSC 值在这段区间的最大值为 0.445 mW/mg。

2) 生物质升温阶段

水分和小分子物质挥发后,生物质开始平稳升温,温度范围为 440 K 和 530 K 之间。此阶段DTG和DSC曲线都很平缓。生物质质量的变化不大,样品失重为 3.5% (从 98.7% 到 95.2%),DSC 值也有所变化,从 0.2857 mW/mg 经由 0.3236 mW/mg (501 K) 变为 0.2758 mW/mg。

从前面两阶段可以看出,生物质在这两阶段中都有失重,但干燥段的热效应很明显,而生物质升温段引起小分子挥发的热效应没有明显的峰。

3) 热解阶段

随着温度的继续升高,生物质开始发生分解反应,温度范围为 530 K 到 673 K。在此阶段,DTG和DSC曲线都出现了明显的峰或变化,DTG的峰形为一个主峰和一个峰肩,DSC出现明显的转折,而且在两个峰之间还有一点放热峰的迹象。这个阶段DTG和DSC曲线的

峰尖并不能很好对应。样品的失重为 56.4% (从 95.2% 到 38.8%),DSC 值也有很大的变化,从初始的 0.2758 mW/mg 变为最终的 0.0282 mW/mg。

4) 剩余物质加热阶段

当反应器温度高于 673 K 以后,热分解反应已基本完成,剩余的物质开始炭化。这时失重速率(DTG)逐渐减小,DSC曲线也呈现波动逐渐减小的趋向,由于残炭的聚集反应,最终表现为放热。从 673 K 到 973 K,样品失重为 9.6%,DSC 数值从 0.0282 mW/mg 经 0.0704 mW/mg (757 K) 变为 -0.126 mW/mg。

观察整条DSC曲线,我们发现,DSC曲线很难用简单的数学公式来描述。因此用简单的理论公式很难准确计算热解过程的需热量。下面讨论如何根据实验结果来确定热解过程需热量。

2.2 DSC 曲线的分析方法和处理结果

DSC 曲线所测的热流包含两个部分:对样品的加热和样品反应(包括干燥)所需的热量,即图 1 中DSC曲线的纵坐标为每 mg 样品单位时间吸收的放出的热量,可以公式(1)表示

$$\frac{dQ}{dt} = c_p \frac{dT}{dt} + \dot{Q}_p \quad (1)$$

式中 Q ——单位质量样品吸收的放出的热量, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_p ——样品热容, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T ——样品温度, K; t ——时间, s; \dot{Q}_p ——热解过程反应热效应引起的热流, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。公式(1)可写成:

$$Q = \int_0^t (c_p \frac{dT}{dt} + \dot{Q}_p) dt \quad (2)$$

这个热量也是生物质热解必须提供的热量。

许多研究者^[7-11]用(3)式来代替(2)式:

$$Q = c_p \Delta T + Q_p \quad (3)$$

式中 Q_p ——热解反应热效应, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。但由于热解过程温度范围大,物质状态、成分不断变化, c_p 和 Q_p 不断变化且交互作用,这给分别合理选取 c_p 和 Q_p 带来困难。因此传统的理论计算结果并不准确。这里应用公式(2)对DSC结果进行积分来确定加热过程的需热量。

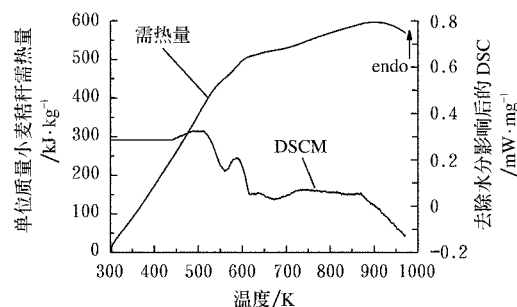


图 2 处理后的DSC曲线和需热量积分结果

Fig. 2 Modified DSC curve and calorific requirement by integrating modified DSC

一般来说,用于热解的生物质原料都含有一定的水分,热解过程总需热量与水分含量有关,这种关系可以用相关的干燥理论来加以计算。在这里,首先仅考虑干

生物质的热解需热量,为此要在DSC 曲线上消除干燥过程的影响。在干燥阶段,干燥需热量是对应水分蒸发的DSC 峰,考虑干生物质的时候可将这个峰消除,将第(2)段开始处的DSC 值延伸至实验最开始。

经过上述对DSC 数据的处理可得图2所示DSCM 曲线,这条曲线纵坐标只含加热干生物质样品所需的热和提供热解反应所需的热量两项,对其进行积分就可以求取热解过程所需的总热量。由于需热量是按单位干生物质重量计,因此,还应注意将积分结果在质量上进行转换,即将积分结果除以干生物质在样品中的含量(0.987)。数据的处理和积分是用EXCEL 软件完成的,所得的需热量和温度的关系见图示需热量曲线。对于一些关键点,需热量值和剩余重量值如表1所示。从图表中可以看出,如果将1 kg 干小麦秸秆粉从初始室温303 K 升到主要热解反应完成的温度673 K,所需提供的热量为523 kJ,这其中包含加热小麦秸秆的热量和提供样品热解的热量两部分。通过对同种物料不同次实验结果的处理表明,吸热量结果的重复性很好,误差在5%以内。

表1 干小麦秸秆加热时剩余重量比和需热量
与最终温度的关系

Table 1 Relationship of mass residue, caloric requirement
of dry wheat straw with terminate temperature

最终温度/K	440	530	673	773	873	973
剩余重量比例/%	100.0	95.2	38.8	32.5	30.1	29.2
需热量/kJ · kg ⁻¹	243	414	523	558	592	568

3 结 论

STA-449C 热重—差示扫描(TG/DSC)同步热分析仪的量热准确度为±3%,使用温度范围为常温~1923 K,通过对小麦秸秆的热解实验和结果分析,表明应用它可以对各种热解过程需热量进行较为准确的定量。

实验结果表明:将1 kg 干小麦秸秆粉从初始303 K 以10 K/min 的升温速率升到主要热解反应完成的温度673 K,所需提供的热量为523 kJ,这其中包含加热小麦秸秆的热量和提供热解的热量两部分。

[参 考 文 献]

- [1] Bridgewater A V. Principles and practice of biomass pyrolysis processes for liquids[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 1999, 51: 3- 22
- [2] Jan Fjellerup, Erik Gjernes, Lars K Hansen. Pyrolysis and combustion of pulverized wheat straw in a pressurized entrained flow reactor[J]. Energy & fuel, 1996, 11: 649- 651.
- [3] Collot A G, Zhou Y, Dugwell D R, et al. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidized bed reactors [J]. Fuel, 1999, 78: 667- 679.
- [4] Christian Roy, Richard Lemieux, Bruno de Caumia, et al. Processing of wood chips in a semicontinuous multiple-hearth vacuum pyrolysis reactor [C]. ASC symposium series 376, 1988: 16- 30.
- [5] A M C Janse, X A de Jong, W Prins, et al. Heat transfer coefficient the rotating cone reactor [J]. Powder Technology, 1999, 10(6): 168- 175.
- [6] He Fang, YiW eiming, Yao Fusheng, et al. Simulation of biomass pyrolysis in down flow tube reactor [A]. International conference on energy and environment[C]. Shanghai, 2003, 12: 233- 238.
- [7] Colomba DiBlasi. Influence of physical properties on biomass devolatilization characteristics[J]. Fuel, 1997, 76 (10): 957- 964.
- [8] Danny Lathouwers, J Bellan. Modelling of biomass pyrolysis for hydrogen production: the fluidized bed reactor [A]. Proceeding of the 2001 DOE Hydrogen program review [C].
- [9] Janse A M C, Westerhout R W J, Prins W. Modelling of flash pyrolysis of a single particle [J]. Chemical Engineering and Processing, 2000, 39: 239- 252.
- [10] J Rath, Wolfinger M G, Steiner G, et al. Heat of wood pyrolysis [J]. Fuel, 2003, 82: 81- 91.
- [11] Mette Stenseng, Anker Jensen, Kim Dam-Johansen. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry [J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2001: 58- 59, 765- 780.
- [12] 何 芳, 易维明, 柏雪源, 等. 固体热载体和生物质粉沿倾斜管流动和传热的计算[J]. 农业工程学报, 2003, 19(6): 190- 193.
- [13] 王丽红. 生物质闪速热解挥发特性的研究和生物油的组分分析[D]. 淄博: 山东理工大学, 2004.

Caloric requirement determination of biomass pyrolysis using simultaneous thermal analyzer

He Fang¹, Yi Weiming¹, Xu Liang², Cai Junmeng³, Wang Lihong¹

(1. School of Light Industry and Agricultural Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255012, China;

2 Applied Laboratory of NETZSCH Representative Office Shanghai, Shanghai 200070, China;

3 Power Engineering Department, University of Shanghai for Science & Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to determine the caloric requirement of biomass pyrolysis, simultaneous thermal analyzer was used for experiments of wheat straw pyrolysis. Powder biomass sample about 5 mg was put into Platinum crucible with lid on a high accuracy DSC-cp sample holder in the furnace. And then the sample was heated from ambient temperature up to the maximum temperature of 973 K at the heating rate of 10 K/min. The product gases were swept away by 25 mL/min Nitrogen. Mass change and calorimetric effects were recorded and analyzed. The process was investigated in detail through the comparison of DTG (differential thermal gravimetry) and DSC (differential scanning calorimetry) curves. And after the water influence in the DSC curve was eliminated, the relationship between caloric requirement and the temperature of the dry wheat straw was obtained by integrating the DSC curve. Result showed that 523 kJ, 558 kJ, 592.0 kJ were required respectively to make the temperature of 1 kg dry wheat straw raise from 303 K to 673 K, 773 K, 873 K.

Key words: biomass; pyrolysis; caloric requirement; simultaneous thermal analyzer