

金属元素对木屑快速热解的影响

牛艳青, 王学斌, 谭厚章, 徐通模, 惠世恩, 赵钦新, 周屈兰

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 采用傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析, 以木屑为研究对象, 在管式炉中研究了 Al/Ca/Fe/K/Na/Zn 金属元素对生物质快速热解过程中热解速率以及 CO 和 CH₄ 析出规律的影响。FTIR 分析表明: 加入含金属元素添加剂抑制了 CO 和 CH₄ 的产量, 添加剂对 CO 产量和 CH₄ 产量的抑制能力依次为 Fe₂O₃>ZnO>NaCl>CaO>KCl>Al₂O₃; Al₂O₃/Fe₂O₃/ZnO 作为添加剂可缩短 CO 和 CH₄ 的析出时间, 其中 Fe₂O₃ 作用最为显著, 其他添加剂对析出时间的影响相对较小。对热解速率的统计分析表明: 加入金属元素降低了生物质的快速热解速率, 热解反应速率大小依次为: 不加添加剂>Al₂O₃>Fe₂O₃>ZnO>KCl>CaO>NaCl。

关键词: 生物质, 热解, 一氧化碳, 甲烷, 木屑, 金属元素, 傅立叶红外光谱

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.12.040

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-12-0228-06

牛艳青, 王学斌, 谭厚章, 等. 金属元素对木屑快速热解的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(12): 228—233.

Niu Yanqing, Wang Xuebin, Tan Houzhang, et al. Effect of metal elements on sawdust fast-pyrolysis[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(12): 228—233. (in Chinese with English abstract)

0 引言

生物质燃料不仅氮硫含量低, 而且可再生能实现二氧化碳的零排放, 因此对生物质燃料的利用成为近年来研究的热点。目前世界各国对生物质能的利用主要集中在生物质热化学转变的研究, 而热解则是生物质在热化学转变中最基本和重要的过程^[1-4]。由于生物质中灰份高, 金属元素含量丰富, 其对生物质大分子分解的影响很大^[5], 因此有必要对生物质热解过程中金属元素的影响进行研究。已有学者对生物质热解过程中金属元素的影响进行了研究, 但由于反应条件差异很大, 得出的结论未尽一致: Pengmei Lv 和 Desmond^[6-7]研究表明白云石 (主要组分为碳酸镁与碳酸钙) 可以明显降低生物质热解过程中的 CO 和 CH₄ 产量; 肖军和杨昌炎等^[8-11]的研究则分别指出 NiO 和 CaO 可以促进 CO 和 CH₄ 的生成, Ca 和 K 对 CO 和 CH₄ 析出的影响不大, 温度对催化作用的影响很大; Demiral^[12]的研究则表明 Al 和 Na 对生物质热解气析出量的影响在不同升温速率下差别也很大。木屑热解产物主要为 CO、CH₄、CO₂、H₂, 且 CO 和 CH₄ 占绝对优势。文献[8,13-14]均表明温度 673 K 时, 生物质已开始剧烈热解, 因此本文在管式炉上研究了温度为 673 K 时不同金属元素 Al/Ca/Fe/K/Na/Zn 对木屑快速热解的影响, 用傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析热解产物——CO 和 CH₄, 并对添加剂对木屑热解速率的影响进行了统计分析。

1 试验原料与装置

1.1 试验装置

试验系统如图 1 所示: 99.999% 的高纯氮气 (室温) 分为两路进入石英反应器中, 使反应器内保持还原气氛; 木屑和添加物通过石英反应器正上方的给料口由一路氮气送入, 沉降在反应器中部的孔板上进行反应, 物料混合均匀; 热解产物引出后经过二级过滤装置以脱除烟气携带的固体和焦油等, 进入傅立叶红外分析仪 (FTIR) 进行在线分析。通过温控仪控制反应器内温度, 反应结束通入氧气使反应器内残余固体物质燃烧后再将反应器内的固体清空; 并对每种工况均进行重复性验证试验两次, 误差不超过 5%。

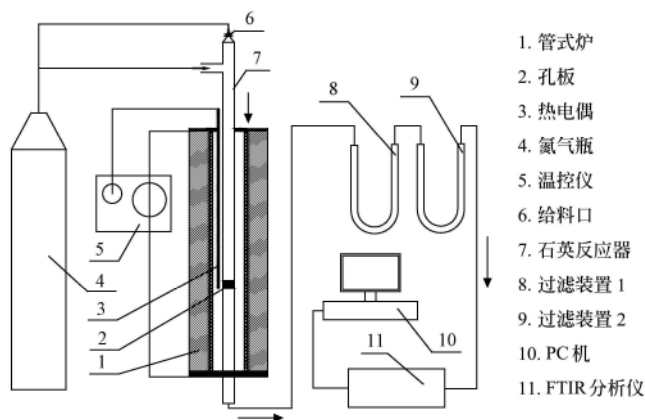


图 1 试验系统图

Fig.1 Schematic description of test system

石英反应器内径 18 mm, 长 1 000 mm, 由于物料少, 避免了物料在孔板上堆积; 试验前物料于 105℃ 处于烘干箱内, 试验期间放于干燥器中。电炉由 SiC 元件加热,

收稿日期: 2009-04-09 修订日期: 2009-08-17

基金项目: 973 国家基础研究发展项目 (No. 2005CB 221206); 十一五科技支撑计划 (No. 2006BAK 02B03)

作者简介: 牛艳青 (1985—), 男, 山西长治人。主要从事清洁燃烧技术研究。西安 西安交通大学热能工程系, 710049。Email: yqniu001@yahoo.cn

石英管中部 600 mm 处于恒温区。铂铑铂热电偶用于测量反应区温度，该温度由希曼顿 FP93 PID 温控仪控制，精度为±2 K，测点处石英管内外温度相差小于 5 K。试验用 FTIR 为芬兰 Temet Instruments Helsinki 公司生产的 DX-400 系列烟气分析仪，该仪器可以实现对 CO 和 CH₄ 等气体高精度的在线测量，测量精度为测量值的 0.01%。

本文选取 673 K 作为研究金属元素对木屑热解影响的固定温度。保护气流量恒定为 200 mL/min。

1.2 试验原料

试验所用木屑来源于陕西省西安市某木材工厂，该木屑的工业分析和元素分析见表 1；由于金属元素氧化物较碳酸盐稳定，且不会产生附加 CO，故本试验中加入的金属元素添加物分别为 Fe₂O₃/ZnO/NaCl/CaO/KCl/Al₂O₃，6 种物质的纯度均为分析纯。其中木屑和添加剂的粒径均<148 μm，每次加入木屑 20 mg，考虑添加剂与木屑的

密度差，为尽量混合充分加入添加剂 100 mg。

表 1 木屑的工业分析和元素分析
Table 1 Industrial analysis and elementary analysis on sawdust

工业分析（质量分数）/%			元素分析（质量分数）/%				
水分 M_{ad}	灰分 A_{ad}	挥发份 V_{ad}	固定碳 C_{ad}	氢 H_{ad}	氧 O_{ad}	氮 N_{ad}	硫 S_{ad}
9.87	0.42	76.77	44.75	4.98	39.85	0.12	0.01

2 结果与分析

图 2 选取了无添加剂以及 NaCl 作为添加剂时木屑快速热解的两谱图，谱图均取自热解过程中 CO 和 CH₄ 具有最大峰值的时刻。由图可见：加入金属元素添加剂后，CO 在 2 000~2 200 cm⁻¹ 之间的特征峰值^[15]降低显著；CH₄ 在 1 300 cm⁻¹ 和 3 000 cm⁻¹ 处的两个特征峰^[15]也有明显降低。可见，添加剂的加入抑制了木屑热解气体的析出。

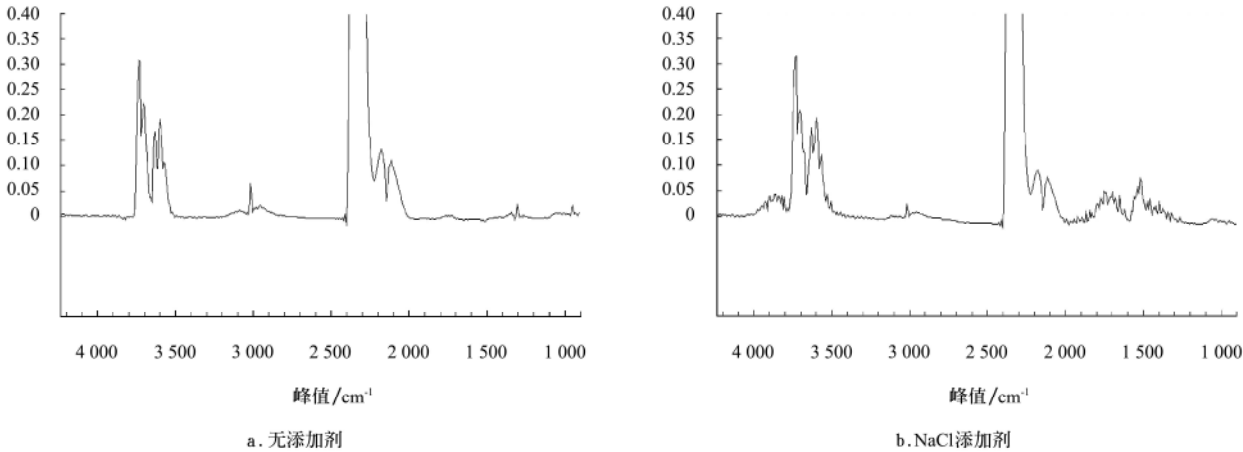


图 2 木屑快速热解的红外光谱图
Fig.2 IR spectra of Fast pyrolysis sawdust

2.1 金属元素对 CO 的影响

图 3 为加入添加剂后木屑快速热解过程中 CO 的浓度变化以及 CO 相对产量的积分曲线与不加添加剂时的对比。

相对产量 q 为

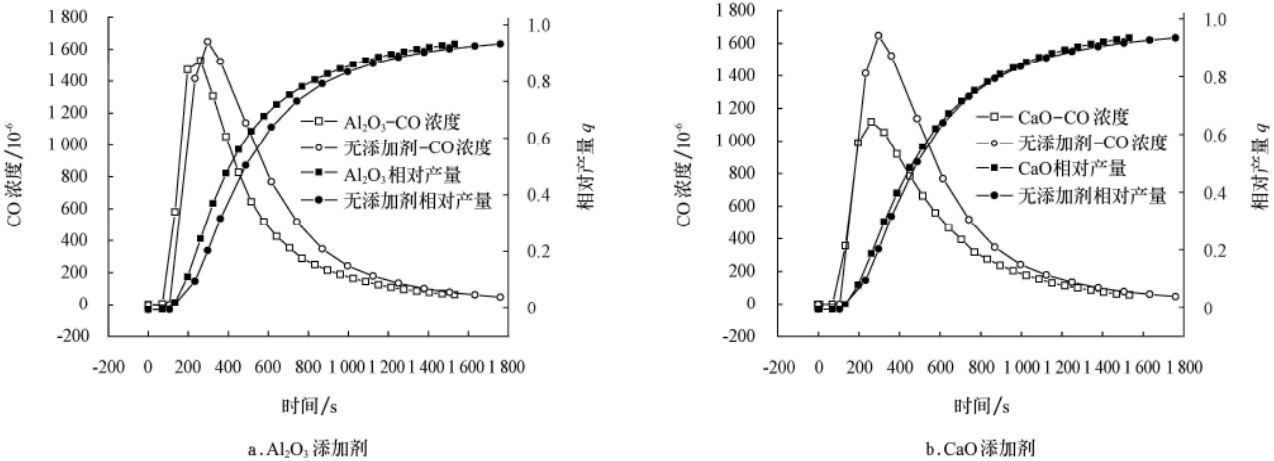
$$q = \frac{Q_{\tau}}{Q_{total}} \tag{1}$$

式中： τ ——反应时间，s； Q_{τ} ——截止到反应时间为 τ 时 CO 的产量，10⁻⁶； Q_{total} ——反应结束时 CO 的总产量，10⁻⁶。

Q_{τ} 定义为

$$Q_{\tau} = \int_0^{\tau} CVMd\tau \tag{2}$$

式中： C ——CO 浓度，10⁻⁶； V ——保护气流量 200 mL/min； M ——CO 的分子量。



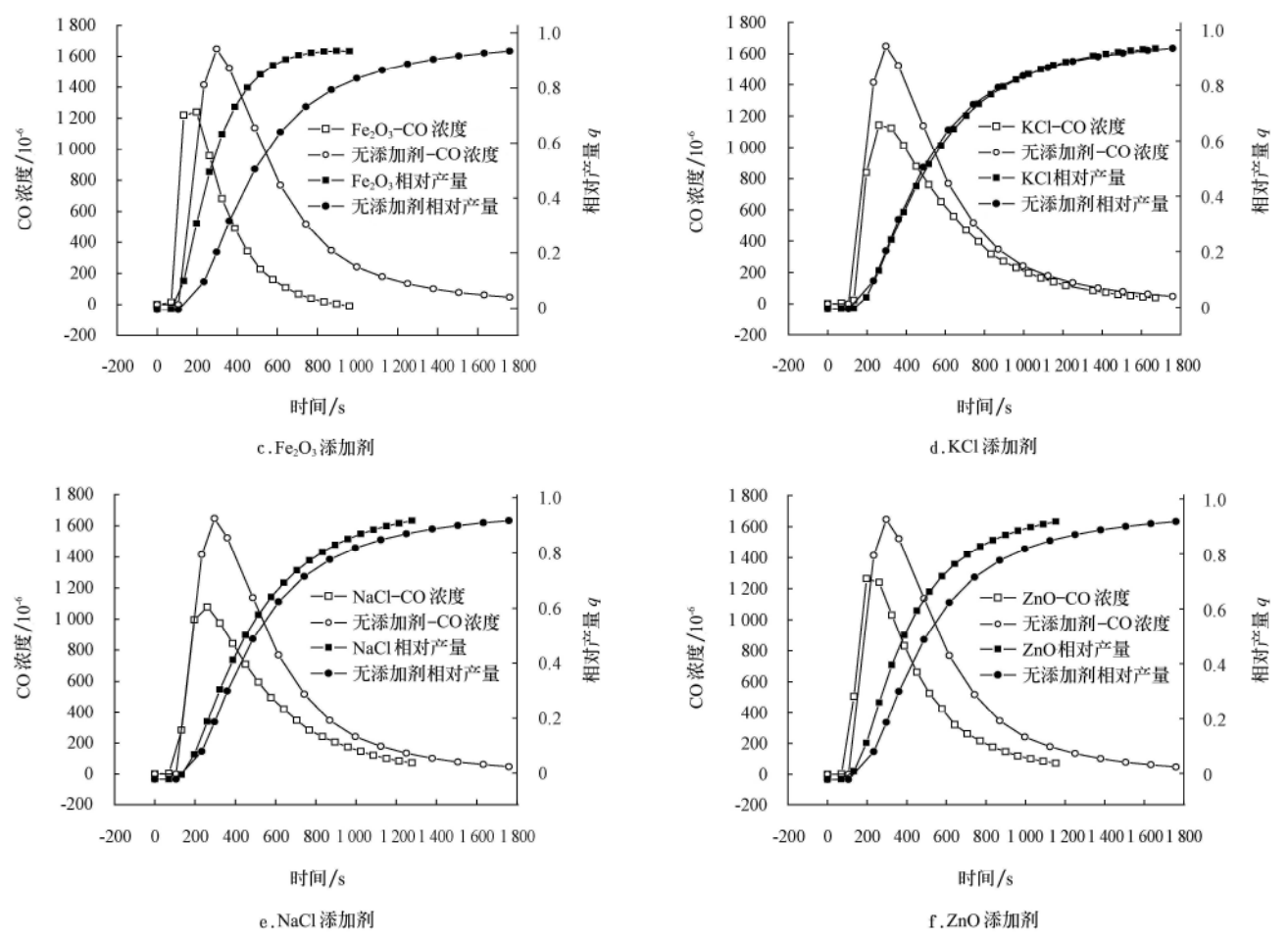


图3 金属元素对CO析出的影响
Fig.3 Effects of metal elements on the release of CO

由图3及表2可见： $Al_2O_3/Fe_2O_3/ZnO$ 作为添加剂时，CO开始析出的时间提前； $CaO/NaCl/KCl$ 对CO的开始析出时间影响不大。而对于CO析出的结束时间，加入 Fe_2O_3 可显著缩短， $NaCl/ZnO$ 也有缩短，而其他添加剂影响不大。

表2 金属元素对CO析出时间的影响
Table 2 Effects of metal elements on CO release time

试样	开始时间	结束时间	时间间隔
无添加剂	105.944	1 760.296	1 654.352
Al_2O_3	0	1 532.148	1 532.148
CaO	103.710	1 533.306	1 429.596
Fe_2O_3	0	960.111	960.111
KCl	121.683	1 672.611	1 550.928
NaCl	70.019	1 278.167	1 208.148
ZnO	0	1 153.491	1 153.491

对比图3中加入添加剂与不加添加剂CO浓度峰值的影响，可见除 Al_2O_3 外的其他添加剂对峰值的影响均较大。

图4为添加剂对CO总产量 Q_{total} 的影响，可见 Fe_2O_3 对CO总产量的影响最大， Al_2O_3 的影响最小。

2.2 金属元素对CH₄的影响

添加剂对CH₄析出的影响见图5及表3，其中加入 $Al_2O_3/Fe_2O_3/ZnO$ 时CH₄的析出时间提前，而其他添加剂对CH₄的析出时间影响不大，甚至延迟了CH₄的析出。

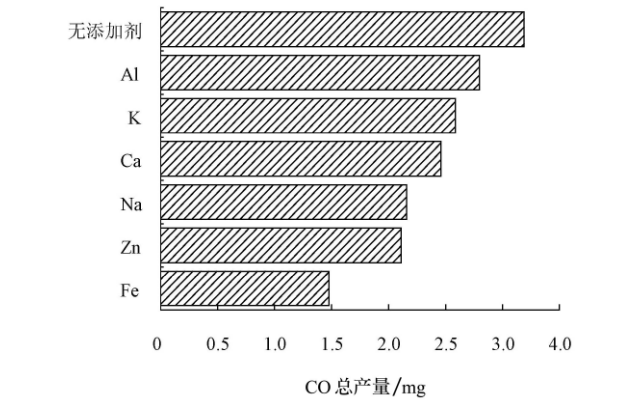
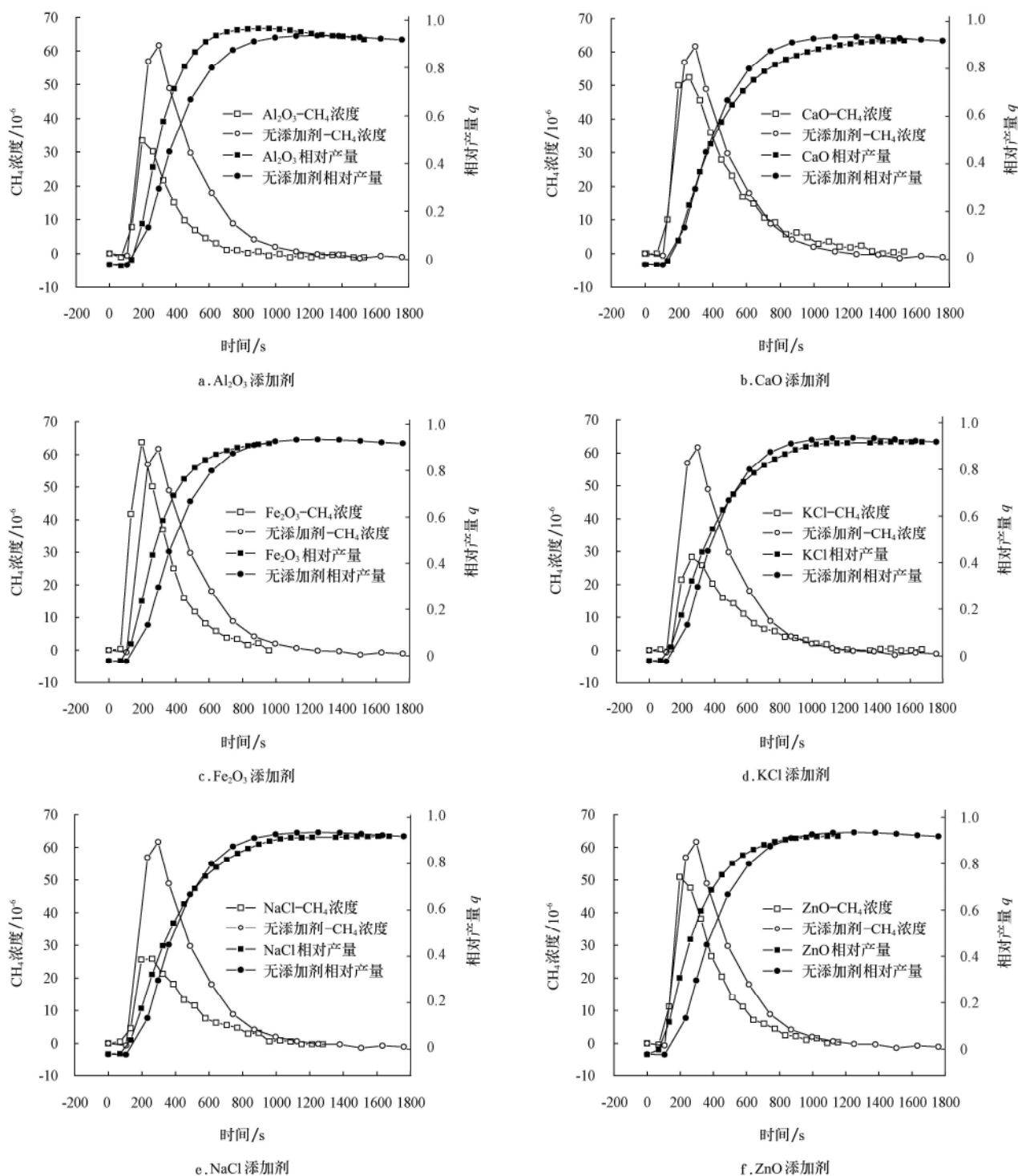


图4 金属元素对CO总产量的影响
Fig.4 Effects of metal elements on the total release of CO

表3 金属元素对CH₄析出时间的影响
Table 3 Effects of metal elements on CH₄ release time s

试样	开始时间	结束时间	时间间隔
无添加剂	105.944	1 902.000	1 796.056
Al_2O_3	0	1 641.000	1 641.000
CaO	109.926	1 603.000	1 493.398
Fe_2O_3	0	1 017.000	1 017.000
KCl	112.197	1 724.000	1 611.442
NaCl	106.421	1 278.167	1 171.746
ZnO	0	1 361.000	1 361.000

图5 金属元素对 CH_4 析出的影响Fig.5 Effects of metal elements on the release of CH_4

添加剂对 CH_4 总产量的影响如图 6 所示：可见添加剂对 CH_4 总产量的影响和对 CO 总产量的影响一样，产量由小到大均为： $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{ZnO} < \text{NaCl} < \text{CaO} < \text{KCl} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{无添加剂}$ 。

2.3 金属元素对热解速率的影响

由图 2a 和 b 可见， CO 和 CH_4 两种物质随时间的变化基本一致，且 CO 的产量远大于 CH_4 ，本试验中 CO 产量已达到试样质量的 37.4%（添加剂为 Fe_2O_3 ），为更合理地反映添加剂对木屑热解的影响，综合 CO 总产量和

CO 析出时间两个物理量，定义热解平均速率 $\kappa_{0.9}$

$$\kappa_{0.9} = \frac{Q_{0.9}}{\tau_{0.9}} \quad (3)$$

式中： $Q_{0.9}$ ——相对产量为 0.9 时对应的 CO 绝对产量； $\tau_{0.9}$ ——相对产量为 0.9 时对应的反应时间。

图 7 即为不同添加剂下木屑热解速率的对比，由图可见：加入添加剂均降低了热解速率，热解速率大小依次为：不加添加剂 $> \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{KCl} > \text{CaO} > \text{NaCl}$ 。

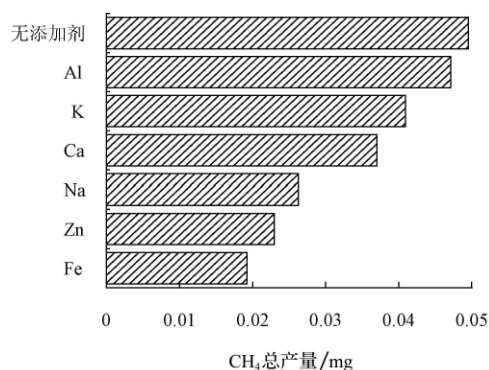
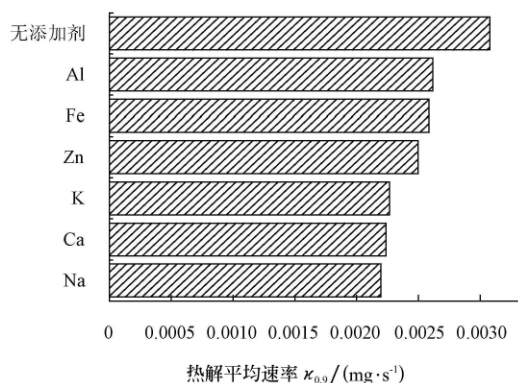
图6 金属元素对 CH₄ 产量的影响Fig.6 Effects of metal elements on the total release of CH₄

图7 金属元素对木屑热解速率的影响

Fig.7 Effects of metal elements on the pyrolysis rate of sawdust

3 结 论

1) 金属元素添加剂对木屑快速热解过程中 CO 和 CH₄ 析出总量均有抑制作用, 不同添加剂下产量由小到大为: Fe₂O₃ < ZnO < NaCl < CaO < KCl < Al₂O₃ < 无添加剂;

2) Al₂O₃/Fe₂O₃/ZnO 作为添加剂可缩短 CO 和 CH₄ 的析出时间, 其中 Fe₂O₃ 作用最为显著, NaCl/ZnO 也有缩短, 而其他添加剂对析出时间的影响相对较小;

3) 各含金属元素添加剂的加入均降低了木屑快速热解的反应速率, 热解反应速率大小依次为: 无添加剂 > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > ZnO > KCl > CaO > NaCl。

[参 考 文 献]

[1] Baratieri M, Baggio P, Fiori L. Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 7063—7073.

[2] Ross A B, Jones J M, Kubacki M L. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6494—6504.

[3] Zabanitout A, Ioannidou O, Skoulou V. Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels[J]. Fuel,

2008, 87(8/9): 1492—1502.

[4] Zheng Jilu, Yi Weiming, Wang Nana. Bio-oil production from cotton stalk[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(6): 1724—1730.

[5] Jensen A, Dam Johansen K, Wojtowicz M A. TG—FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(5): 929—938.

[6] Pengmei Lv, Jie Chang, Tiejun Wang. A kinetic study on biomass fast catalytic pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2004, (18): 1865—1869.

[7] Desmond St A, G Radlein, Sarah L Mason. Hydrocarbons from the Catalytic Pyrolysis of Biomass[J]. Energy & Fuels, 1991, (5): 760—763.

[8] 肖军, 沈来宏, 郑敏. 基于 TG-FTIR 的生物质催化热解试验研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(3): 280—284.

Xiao Jun, Shen Laihong, Zheng Min. TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(3): 280—284. (in Chinese with English abstract)

[9] 杨昌炎, 姚建中, 吕雪松. 生物质中 K⁺、Ca²⁺ 对热解的影响及机理研究[J]. 太阳能学报, 2006, 27(5): 496—502.

Yang Changyan, Yao Jianzhong, Lu Xuesong, et al. Influence of K⁺ and Ca²⁺ on the mechanism of biomass pyrolysis[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2006, 27(5): 496—502. (in Chinese with English abstract)

[10] 陈鸿伟, 王晋权, 庞永梅, 等. 玉米秸秆催化热解试验研究[J]. 可再生能源, 2007, 25(5): 19—23.

Chen Hongwei, Wang Jinquan, Pang Yongmei, et al. Experimental study of catalytic pyrolysis of corn stalk[J]. Renewable Energy Resources, 2007, 25(5): 19—23. (in Chinese with English abstract)

[11] Yang Changyan, Lu Xuesong, Lin Weigang. TG-FTIR study on corn straw pyrolysis-influence of minerals[J]. Chemical Research In Chinese Universities, 2006, 22(4): 524—532.

[12] Ilknur Demiral, Sevgi Sensöz. The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse)[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8002-8007.

[13] 王伟, 蓝煜昕, 李明. TG-FTIR 联用下生物质废弃物的热解特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 380—384.

Wang Wei, Lan Yuxin, Li ming. Pyrolysis of pine sawdust by TG-FTIR analysis[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1): 380—384. (in Chinese with English abstract)

[14] 鲁长波, 杨昌炎, 林伟刚, 等. 生物质催化热解的 TG-FTIR 研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(6): 638—643.

Lu Changbo, Yang Changyan, Lin Weigang, et al. TG-FTIR research of biomass catalytic pyrolysis[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2007, 28(6): 638—643. (in Chinese with English abstract)

[15] Speitel L C. Fourier transform infrared analysis of combustion gases[R]. Hughes Technical Center's Full-text Technical Reports Page, 2001: 13—15.

Effect of metal elements on sawdust fast-pyrolysis

Niu Yanqing, Wang Xuebin, Tan Houzhang, Xu Tongmo, Hui Shien, Zhao Qinxin, Zhou Qulan

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Influence of metal elements such as Al/Ca/Fe/K/Na/Zn on the pyrolysis rate and production of CO and CH₄ was investigated using Fourier Transform Infrared Analyzer (FTIR) in the process of sawdust fast-pyrolysis in an entrained flow reactor. The results show that the addition of metal elements inhibits the production of CO/CH₄, and the inhibiting ability order is Fe₂O₃>ZnO>NaCl>CaO>KCl>Al₂O₃. The addition of Al₂O₃/Fe₂O₃/ZnO shortens the escaping time of CO and CH₄, especially for Fe₂O₃. The statistical analysis suggests that the addition of metal elements generally decreases the reaction rate in the process of biomass fast-pyrolysis, and the reaction rate order is no-addition>Al₂O₃>Fe₂O₃>ZnO>KCl>CaO>NaCl.

Key words: biomass, pyrolysis, carbon monoxide, methane, sawdust, metal elements, Fourier transform infrared analyzer (FTIR)