

杨迪,贾晋炜,赵洪宇,等.木薯废弃物热解特性及产物分布[J].江苏农业科学,2016,44(4):471-473.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.04.131

木薯废弃物热解特性及产物分布

杨迪^{1,2},贾晋炜¹,赵洪宇¹,杨凤生¹,鲁明元¹,史晨雪¹,任善普¹,徐子琪³,解强¹,舒新前¹

[1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2. 山西省太原市市容环境卫生科学研究所,山西太原 030002;

3. 北京化工大学化学工程学院,北京 100029]

摘要:为了探索木薯废弃物的不同部分(木薯根、茎和渣)的热解特性及产物分布,采用热重及动力学分析表明,结果,木薯废弃物的不同部分的热解均可分为脱水、热解、炭化 3 个阶段;在 200 ~ 400 ℃,木薯茎比其他部分具有更高的热降解反应性,木薯茎的活化能在 3 种样品中最低,为 37.57 kJ/mol,木薯根和渣的稍高,分别为 39.42、45.39 kJ/mol。木薯茎固定床热解试验表明,随着热解温度的升高,固体产物逐渐减少,气体产物逐渐增多,液体产物先增多后减少,热解温度为 600 ℃时生物油产率达到最大值 45.50 %。木薯废弃物的不同部分固定床热解试验表明,热解产物中液体产物产率最大,固体和气体产物产率次之。

关键词:热解;动力学;木薯废弃物;产物

中图分类号:X705 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)04-0471-03

由于化石燃料日渐减少,生物质是一种公认的可再生替代能源。生物质可直接燃烧利用或经热解气化转换成不同形式的能量间接利用^[1]。农业废弃物是丰富的生物质资源,经热解可以转化成焦、油和气等有价值的产品^[2]。

木薯是广泛种植于热带亚热带的薯属灌木。木薯是全球每年产量超过 1 亿 t 的七大农作物物种之一。目前全世界超过 100 多个国家和地区栽培木薯。2010 年我国木薯种植面积为 43.467 万 hm²,单产 16.81 t/hm²,总产量超过 730 万 t^[3]。木薯地面部分的茎秆则利用率很低,通常作为农业废弃物直接焚烧,或者作为低热值的燃料使用,这样既浪费了资源又导致了环境污染。

已有一些研究关注木薯废弃物的热解^[4-13]。Pattiya 等报道了流化床反应器中木薯茎和根的快速热解,结果表明,木薯茎和根(干基)生物油最大产量分别为 62% 和 65%,木薯茎和根的最佳裂解温度分别为 469 ℃ 和 475 ℃^[4-5]。Suttibak 等研究了木薯根快速热解,认为木薯根最佳的热分解温度为 472 ℃^[6]。Weerachanchai 等固定床反应器进行了棕榈渣和木薯渣慢速热解,认为木薯渣裂解在 700 ℃ 获得最大的液体收率(54.3%)^[7]。Pattiya 等对木薯根茎催化裂解,结果表明,ZSM-5、534 和 Al-MSU-F 催化剂的使用,提高了生物油中芳香烃和酚类物质的含量^[8]。Homchat 等研究了大型烟气金属窑中木薯根茎的热解,结果表明,木薯根(水分含量为 11.22%)获得的木炭产量为 25% ~ 28%^[9-10]。岳金芳等研究了酿酒工业木薯水解残渣在 N₂ 氛围下的 TG 和 DTG 曲线,结果表明,在 290 ~ 430 ℃ 之间热裂解速率最快^[11]。骆伟峰

等利用下吸式固定床气化器对木薯茎秆进行气化试验研究,结果表明,在空气流量为 10 ~ 30 m³/h 的情况下,气化器均能稳定产气,产气的低位热值在 3 695 ~ 3 974 kJ/m³ 之间,气化产率达 2.04 ~ 3.32 m³/kg^[12]。高俊以木薯茎秆为原料进行气化试验及其热解特性分析,结果表明,木薯茎秆的热解反应特征符合秸秆类生物质气化中热解反应特征^[13]。

本试验主要研究木薯根、木薯茎、木薯渣的热解特性及产物分布。首先在 40 ~ 960 ℃ 的温度范围内进行木薯废弃物的热重分析,并计算木薯废弃物的热解动力学参数;在木薯废弃物的主要降解温度区间 400 ~ 700 ℃ 进行固定床热解试验,了解木薯废弃物的产物分布,为木薯废弃物生产替代燃料提供研究基础。

1 材料与方法

1.1 物料

本试验所用木薯废弃物采自福建。热解试验前,先将样品用高速旋转式粉碎机粉碎到粒度小于 2 mm,再在 105 ℃ 烘箱中干燥 12 h,储存在干燥器中备用。木薯废弃物的工业分析、元素分析如表 1 所示。

1.2 热重分析

采用 HCT-2 热重分析仪对木薯根、木薯茎和木薯渣进行 TG-DTG 分析,每次进样约 20 mg,载气为高纯氮气,在惰性气氛下从室温加热至 960 ℃,加热速率为 10 ℃/min。

1.3 固定床热解试验

木薯废弃物的热解试验装置由加热炉、热解反应器、冷凝器、气体流量计、温度控制仪等组成。加热炉采用固定床外热式电加热炉。热解反应器由耐高温石英材料制成,容积为 420 cm³。热解试验时,每次放置 20 g 样品在反应器中,热解终温为 400 ~ 700 ℃,升温速率为 10 ℃/min。热解过程中挥发气采用冰水冷凝器进行冷凝,在其底部装有收集冷却热解液的收集器。非冷凝气体经过净化系统和流量计再用气袋收集,热解气体用气相色谱法分析 H₂、CO、CH₄ 和 CO₂。每个试

收稿日期:2015-11-04

基金项目:山西省科技攻关(编号:20130313008-1)。

作者简介:杨迪,女,山西太原人,博士研究生,研究方向是固体废物资源化。E-mail:yangdilw@126.com。

通信作者:舒新前,教授,博士生导师,研究方向是固体废物资源化。E-mail:shuxinqian@126.com。

表 1 木薯根、木薯茎、木薯渣工业分析和元素分析

样品	工业分析(%)				元素分析(%)				
	干基挥发分	固定碳	灰分	水分	C	H	N	S	O
木薯根	77.74	21.60	2.17	5.26	39.23	6.03	0.89	0.23	52.57
木薯茎	78.22	17.38	3.44	4.44	43.70	5.77	1.04	0.28	47.10
木薯渣	83.48	12.14	2.67	10.49	39.67	6.49	0.36	0.18	51.17

验进行 2 次,所有的产物产率及计算均取平均值。

1.4 动力学分析

木薯茎废弃物热解过程进行动力学分析,采用如下动力学方程来模拟木薯茎废弃物失重现象:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \times 100\%; \tag{1}$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right); \tag{2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha); \tag{3}$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n. \tag{4}$$

式中: α 为转化百分率(%); m_0 、 m_∞ 分别为反应物初始和终止时质量(mg); m 是 t 时刻反应物质量(mg); k 为速率常数; A 为频率因子(min^{-1}); E 为反应表观活化能(kJ/mol); R 为理想气体常数,值为 $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为反应温度(K); $f(\alpha)$ 为所选动力学模型函数; n 为反应级数,生物质热解反应通常为 1 级反应。采用 Coats - Redfern 积分方法通过对温度积分的近似推导可得:

$$\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}. \tag{5}$$

式中: β 为升温速率(K/min)。式(5)右侧是 $1/T$ 的线性函数,其斜率为 $-E/R$,而截距中包含频率因子 A ,因此可从斜率、截距求得 E 、 A 。

2 结果与分析

2.1 热解特性

图 1 和图 2 分别是木薯根、木薯茎和木薯渣的 TG 和 DTG 曲线。从 TG 和 DTG 曲线来看,木薯不同部分热解特性比较相似。木薯废弃物的不同部分的热解可分为脱水、热解、炭化 3 个阶段。木薯不同部分初始失重是由于水的蒸发,热降解主要发生在 200 ~ 400 °C 范围内,在 270 ~ 330 °C 物料挥发速度最快,至 500 °C 基本完成,在此之后失重很缓慢。木薯茎样品开始分解温度较低,约为 200 °C;木薯根和木薯渣样品开始分解温度较高,约为 240 °C。由峰值高度和对应于峰高度的温度可推知物料的反应特性^[14],因此下面用峰值高度和对应峰值的温度比较木薯不同部分的失重特性。在所有样品中,木薯茎的峰值最高,最大失重速率为 65.5%/min;其次是木薯渣,最大失重速率为 62.0%/min;最后是木薯根,最大失重速率为 48.2%/min。木薯根和木薯渣对应峰值的温度较低,分别为 292 °C 和 298 °C;木薯茎对应峰值的温度较高,为 315 °C。此外,通过 DTG 曲线可以看出,木薯茎样品在 200 ~ 300 °C 和 400 ~ 800 °C 2 个温度段失重速率较大。200 ~ 300 °C,主要是存在于这些样品中的半纤维素分解造成的;400 ~ 800 °C,则对应所含木质素的分解^[15]。这表明,与木薯根和木薯渣相比,木薯茎样品包含的半纤维素和木质素较多。

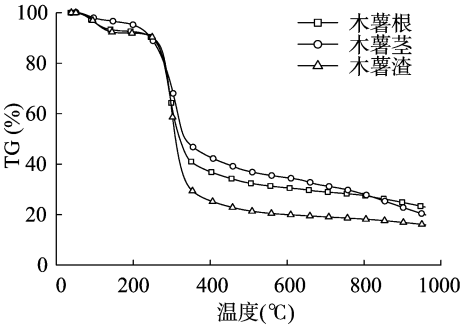


图 1 木薯根、木薯茎和木薯渣的 TG 曲线

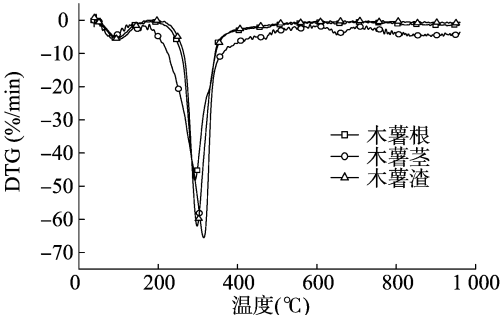


图 2 木薯根、木薯茎和木薯渣的 DTG 曲线

2.2 动力学分析

通过以上分析可知,木薯废弃物的主要失重温度范围是 200 ~ 400 °C,因此计算 3 种木薯废弃物在该温度段的动力学参数,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,木薯茎的活化能最低,为 37.57 kJ/mol;木薯根的活化能稍高,为 39.42 kJ/mol;木薯渣的活化能最高,为 45.39 kJ/mol。热解过程中,活化能较高的物料反应需要从周围环境中得到更多的能量,因此活化能越低反应越易发生。从木薯不同部分的活化能来看,木薯茎的热解反应性比木薯根和木薯渣高,但差别不大。

表 2 木薯废弃物的动力学参数

样品	T (°C)	$Y = aX + b$	r^2	E (kJ/mol)	A (min^{-1})
木薯根	200 ~ 400	$Y = -4.741X - 5.069$	0.919	39.42	0.029 8
木薯茎	200 ~ 400	$Y = -4.519X - 5.687$	0.959	37.57	0.015 3
木薯渣	200 ~ 400	$Y = -5.459X - 3.771$	0.901	45.39	0.125 7

注: $n = 1$ 。

2.3 热解温度对热解产物分布的影响

为了研究热解温度对产物分布的影响,选木薯茎样品,在 400 ~ 700 °C 终温下,以 10 °C/min 的加热速率进行热解试验,结果如图 3 所示。比较不同终温时热解产物产率,在热解终温为 400 ~ 700 °C 范围内,木薯茎的固体产物随温度升高而持续减少,这是由于木薯茎样品在较高的温度时,之前形成的固体产物的二次分解造成的;气体产物则随温度升高而不断增加,可能是由于热解蒸气和固体产物的二次裂解,因而气体产

量迅速增长;液体产率先增多后减少,在600℃时木薯茎热解液体产率达到最大值45.5%,大于600℃时,由于热解液发生了二次裂解,因而木薯茎液体产率相对减少,这与其他人研究结果^[16-18]类似。

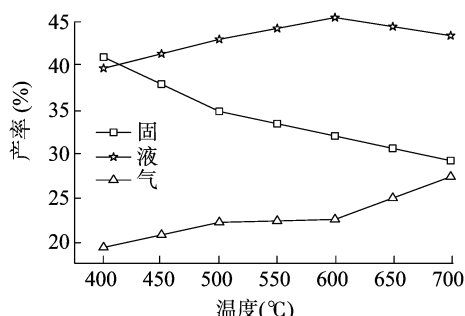


图3 木薯茎热解产物产率

2.4 木薯废弃物不同部分对热解产物分布的影响

在终温600℃,加热速率为10℃/min时,木薯根、木薯茎和木薯渣热解产物分布如图4所示。比较木薯根、木薯茎和木薯渣样品热解产物产率,可以看出,热解产物中液体产物产率最大,固体和气体产物产率次之;木薯根和木薯茎的三相产物产率比较相似,木薯渣的液体产率更高而固体和气体产率低于木薯根和木薯茎。热解固体产物中,木薯根的产率最大,为38.74%。从表1可知,与木薯茎和木薯渣相比,木薯根的固定碳含量更大,为21.60%,因而其固体产率较大。木薯渣的液体产物产率最大,为58.5%,这是由于其干基挥发分含量较大^[19]。3种样品热解气产率比较接近。

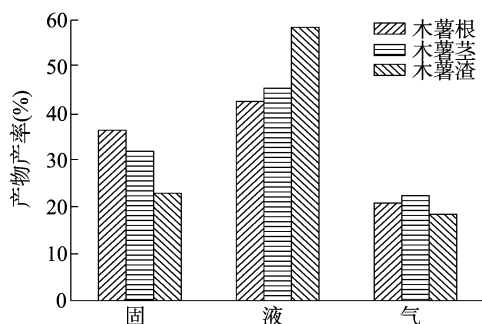


图4 木薯根、木薯茎和木薯渣热解产物产率

3 结论

本试验研究了木薯废弃物的不同部分的热解特性及产物分布,结论如下:(1)木薯不同部分初始失重是由于水的蒸发,热降解主要发生在200~400℃范围内,在270~330℃物料挥发速度最快,至500℃基本完成,在此之后失重很缓慢;从木薯不同部分的活化能来看,木薯茎的热解反应性比木薯根和木薯渣高,但差别不大。(2)比较不同终温时热解产物产率,在热解终温为400~700℃范围内,木薯茎的固体产物随温度升高而持续降低,气体产物则随温度升高而不断增多,液体产率先增多后减少,在600℃时木薯茎热解液体产率达到最大值45.5%;比较木薯根、木薯茎和木薯渣样品热解产物产率,可以看出,木薯根和木薯茎的三相产物产率比较相似,木薯渣的液体产率更高而固体和气体产率低于木薯根和木薯茎。

参考文献:

- [1] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83: 37-46.
- [2] McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83: 47-54.
- [3] 文玉萍. 榨季广西木薯产业现状及形势分析[EB/OL]. (2010-01-15) [2015-10-15]. http://www.cncassava.com/news_view.asp?id=5220.
- [4] Pattiya A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1959-1967.
- [5] Pattiya A, Suttibak S. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 95: 227-235.
- [6] Suttibak S, Sriprateep K, Pattiya A. Production of bio-oil via fast pyrolysis of cassava rhizome in a fluidised-bed reactor [J]. *Energy Procedia*, 2012, 14: 668-673.
- [7] Weerachanchai P, Tangsathitkulchai C, Tangsathitkulchai M. Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28(12): 2262-2274.
- [8] Pattiya A, Titiloye J O, Bridgwater A V. Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis [J]. *Fuel*, 2010, 89(1): 244-253.
- [9] Homchat K, Sucharitakul T. The experimental study on pyrolysis of cassava rhizome utilizing flue gas [J]. *Energy Procedia*, 2011, 9: 264-273.
- [10] Homchat K, Sucharitakul T, Khantikomol P. The experimental study on pyrolysis of the cassava rhizome in the large scale metal kiln using flue gas [J]. *Energy Procedia*, 2012, 14: 1684-1688.
- [11] 岳金方, 左春丽. 工业木薯渣热解试验研究[C]. 全国可再生能源——生物质能利用技术研讨会论文集, 2009: 108-111.
- [12] 骆伟峰, 王红林, 陈 砺, 等. 下吸式固定床气化木薯茎秆试验研究[J]. *广东化工*, 2008, 35(6): 13-16.
- [13] 高 俊. 以木薯茎秆为原料的生物质气化实验及其热解特性分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
- [14] Zheng G, Kozinski J. A. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue [J]. *Fuel*, 2000, 79: 181-192.
- [15] Sørum L, Grønli M G, Hustad J E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes [J]. *Fuel*, 2001, 80: 1217-1227.
- [16] Asadullah M, Rahman M A, Ali M M, et al. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse [J]. *Fuel*, 2007, 86(16): 2514-2520.
- [17] Senoz S, Demiral I, Ferdi Gercel H, et al. Pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(3): 429-436.
- [18] Xu R, Ferrante L, Briens C, et al. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1): 263-272.
- [19] Tsai W T, Lee M K, Chang Y M. Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1): 22-28.