

# 盐酸预处理对生物质热解特性和热力学特性的影响

陈东雨<sup>1</sup> 黄顺朝<sup>1</sup> 刘新月<sup>1</sup> 牛卫生<sup>1</sup> 刘越洋<sup>1</sup> 史国宏<sup>2</sup>

(1. 沈阳农业大学工程学院, 沈阳 110161; 2. 沈阳农业大学生物炭工程技术研究中心, 沈阳 110161)

**摘要:** 为深入探讨盐酸预处理对生物质热解特性的影响,采用热重法对比分析了酸洗前后玉米秸秆和银中杨在低升温速率(10、20、30、40、50℃/min)下的热解特性,利用分布活化能模型(DAEM)计算了热解过程的动力学参数和相应的热力学参数,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了酸洗前后生物质化学结构的变化。结果表明:生物质热解过程经历了失水、玻璃化转变、快速热解和碳化4个阶段;酸洗预处理提高了生物质热解的最大失重速率和最终失重率,减少了焦炭的产生。在转化率为20%~70%时,用DAEM模型计算得到酸洗前后玉米秸秆和银中杨热解活化能分别为218.27~340.08 kJ/mol, 225.17~291.73 kJ/mol, 227.35~254.76 kJ/mol, 197.39~235.52 kJ/mol。盐酸酸洗预处理整体上降低了生物质热解过程中的活化能、焓变和熵变,增加了吉布斯自由能( $\Delta G$ ),促进了热解反应。酸洗前后玉米秸秆和银中杨红外光谱图相似,但在相同吸收峰处存在明显的强度变化,说明酸洗预处理对不同生物质有机官能团的影响程度不同。

**关键词:** 玉米秸秆; 银中杨; 热解; 盐酸预处理; 酸洗; 动力学

**中图分类号:** TK6; S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2020)08-0320-08

**OSID:**



## Effects of Hydrochloric Acid Pretreatment on Pyrolysis and Thermodynamic Properties of Biomass

CHEN Dongyu<sup>1</sup> HUANG Shunchao<sup>1</sup> LIU Xinyue<sup>1</sup> NIU Weisheng<sup>1</sup> LIU Yueyang<sup>1</sup> SHI Guohong<sup>2</sup>

(1. College of Engineering, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

2. Biochar Engineering Technology Research Center, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

**Abstract:** In order to further explore the influence of hydrochloric acid pretreatment on the pyrolysis characteristics of biomass, the thermogravimetric method was used to compare and analyze the pyrolysis characteristics of corn straw and poplar before and after pickling under low heating rates (10℃/min, 20℃/min, 30℃/min, 40℃/min and 50℃/min). The kinetic parameters and corresponding thermodynamic parameters of pyrolysis process were calculated by distributed activation energy model (DAEM), and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) was used to analyze the change of chemical structure of biomass before and after pickling. The results showed that the pyrolysis process of biomass experienced four stages: water loss (room temperature ~ 120℃), glass transition (120 ~ 210℃), main pyrolysis (210 ~ 400℃) and carbonization (400 ~ 700℃). Pickling pretreatment increased the maximum weightlessness rate and the final weight loss rate of biomass pyrolysis, and reduced the generation of coke. Under the conversion rate of 20% ~ 70%, it was calculated that the pyrolysis activation energy of corn straw and poplar before and after pickling were 218.27 ~ 340.08 kJ/mol, 225.17 ~ 291.73 kJ/mol, 227.35 ~ 254.76 kJ/mol and 197.39 ~ 235.52 kJ/mol, respectively. At the same time, the  $\Delta H$  of corn straw and poplar before and after pickling were 291.09 ~ 291.28 kJ/mol, 249.68 ~ 249.82 kJ/mol, 228.68 ~ 228.86 kJ/mol and 221.78 ~ 221.93 kJ/mol, respectively. The  $\Delta G$  were 119.23 ~ 122.92 kJ/mol, 118.57 ~ 125.09 kJ/mol, 123.78 ~ 128.22 kJ/mol and 121.97 ~ 129.29 kJ/mol, respectively. The  $\Delta S$  were 266.54 ~ 271.42 J/(mol·K), 198.01 ~

收稿日期: 2020-02-22 修回日期: 2020-05-24

**基金项目:** 辽宁省自然科学基金项目(20180550038)、现代农业产业技术体系建设专项资金项目(CARS-01-46)、辽宁省兴辽英才计划项目(XLYC1802094)和沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目(RC180204)

**作者简介:** 陈东雨(1976—),女,副教授,主要从事生物质能工程研究,E-mail: chdyu@163.com

**通信作者:** 史国宏(1969—),男,工程师,主要从事生物质制取生物炭技术研究,E-mail: 2013500014@syau.edu.cn

206.29 J/(mol·K), 156.53 ~ 159.14 J/(mol·K) and 144.02 ~ 153.81 J/(mol·K), respectively, indicating that hydrochloric acid pickling pretreatment on the whole reduced the activation energy, enthalpy change and entropy change in the process of biomass pyrolysis, increased the Gibbs free energy ( $\Delta G$ ), promoted the pyrolysis reaction. The infrared spectrogram of the corn straw and poplar were similar before and after pickling, but there was a significant intensity change at the same absorption peak, indicating that the pickling pretreatment had different influence on the organic functional groups of different biomass. The research result can provide theoretical basis for the efficient utilization of biomass and the design of pyrolysis process parameters.

**Key words:** corn straw; poplar; pyrolysis; hydrochloric acid pretreatment; pickling; kinetics

## 0 引言

随着全球能源需求的快速增长和环境与可持续发展问题的日益突出,生物质能源作为化石能源的补充受到了广泛关注<sup>[1-2]</sup>。生物质可以通过热解、气化和固化等多种热化学方法转化为高能量密度的生物油、可燃性气体和生物炭,能部分取代化石能源,从而改变传统能源结构<sup>[3-5]</sup>。生物质热解是一种有前途的热化学转换技术,生物质的性质直接决定热解产物的品质<sup>[6-7]</sup>。为提高热解产物品质、获得更高的主要产物产率,对生物质进行有效预处理是非常必要的<sup>[8]</sup>。酸洗可以有效去除生物质中碱土金属(AAEMs)含量,增加挥发分含量,减少固体产物产率<sup>[9-11]</sup>。文献[12]研究表明,盐酸酸洗有效降低了甜高粱秸秆热解过程中的焓变和熵变,同时提高了吉布斯自由能值,促进了热解反应的进行。因此,酸处理对生物质热解行为具有积极的影响,但酸处理对生物质热解反应机制以及相关热力学参数的变化规律尚有待深入研究<sup>[13]</sup>。

东北地区玉米秸秆产量丰富,全国30%以上的玉米都产自东北地区。银中杨作为传统的绿化树木和观赏植物,在辽宁南部大量种植<sup>[14]</sup>。玉米秸秆和银中杨作为优质原料,可以通过热解转化为高品质的生物油或高附加值的化学品。如果以商业化进行生产,则有可能成为生物衍生能源的重要供应者<sup>[15]</sup>。本文探讨盐酸酸洗对玉米秸秆和银中杨热解行为以及热力学参数的影响,采用热重分析(TGA)和分布活化能模型(DAEM)得到活化能( $E$ )、指前因子( $A$ )以及焓变( $\Delta H$ )、吉布斯自由能( $\Delta G$ )和熵变( $\Delta S$ ),同时,采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对酸洗前后玉米秸秆和银中杨进行光谱分析,以期对玉米秸秆和银中杨的有效利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

试验用农业秸秆类生物质玉米秸秆(含叶)和

林业木材类生物质银中杨,均来自沈阳农业大学校内。将其粉碎、并过80目筛,然后置于105℃空气干燥箱中干燥2h。取上述2种原生物质各25g,分别放入到500mL浓度为0.1mol/L的盐酸溶液中,并置于25℃的恒温摇床中摇荡4h,最后抽滤、反复冲洗至滤液为中性,将样品放入105℃空气干燥箱中干燥24h。

### 1.2 试验仪器及方法

采用热重分析仪(TA-Discovery型)对酸洗前后的玉米秸秆和银中杨进行热重分析,每次称取试样10mg均匀平铺在高温铂盘上,试验进气压力为0.08MPa,载气采用99.99%的氮气,流量25mL/min。选取升温速率( $\beta$ )10、20、30、40、50℃/min,从室温升至700℃,得到热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线,每组热重试验重复3次(取其中1次作为代表),试验结果重复性良好,每组试验间的相对误差小。采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50型)对酸洗前后4种样品进行红外光谱试验。光谱分辨率优于0.09cm<sup>-1</sup>,扫描范围为4000~400cm<sup>-1</sup>,将样品同KBr晶体混合研磨并制成压片,每检测一个样品采集一次空气背景,通过计算机得到相应的红外光谱图,将所得到的红外图谱进行高级ATR校正;再对4种样品红外光谱图化学结构差异进行分析。

### 1.3 动力学计算

DAEM是一个多重反应模型,它假设反应体系是由大量平行的一阶化学反应组成,在确定的活化能下发生<sup>[16]</sup>。用一阶反应的阿伦尼乌斯动力学方程估计了反应速度。因此,失重过程可以表示为

$$1 - \frac{V}{V^*} = \int_0^t \exp\left(-A \int_0^t e^{-E/(RT)} dt\right) f(E) dE \quad (1)$$

式中  $V$ ——时刻  $t$  试样质量,mg

$V^*$ ——初始试样质量,mg

$T$ ——热解温度,K

$R$ ——气体常数,取0.008314kJ/(mol·K)

$f(E)$ ——活化能分布函数

同时可得转化率

$$\alpha = \frac{V^* - V}{V^* - V_f} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $V_f$ ——最终试样质量, mg

将式(1)从对时间积分转化为一个恒定的升温速率的温度积分,得到式(1)的近似式

$$\varphi(E, T) \cong \exp\left(-\frac{ART^2}{\beta E} e^{-E/(RT)}\right) \quad (3)$$

同时确定活化能  $E_a = E$ , 使其满足  $\varphi(E_a, T) = 0.58$ , 则  $E_a, \beta, T, A$  关系可表示为

$$-\ln(0.58) \frac{\beta E_a}{ART^2} = e^{-E_a/(RT)} \quad (4)$$

设定  $1 - \Delta V/\Delta V^* = \varphi(E_a, T) = 0.58$ , 从而式(4)可以简化为表征主要热解动力学参数的 DAEM 阿仑尼乌斯方程

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a} + 0.6075 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

基于式(5), DAEM 计算活化能步骤为: 由 TG 曲线得到不同升温速率下相同转化率  $\alpha$  时的温度  $T(K)$ , 对  $\ln(\beta/T^2)$  和  $1000/T$  进行线性拟合, 所得斜率为  $-E/R$ , 由斜率计算得到活化能。转化率选取范围为 20% ~ 70% 的主热解阶段, 以 5% 为计算步长。同时, 指前因子  $A$  和其他热力学参数如焓变  $\Delta H$ 、吉布斯自由能  $\Delta G$  以及熵变  $\Delta S$  为<sup>[17]</sup>

$$A = \frac{\beta E}{RT_{\max}^2} \exp\left(\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (6)$$

$$\Delta H = E - RT \quad (7)$$

$$\Delta G = E + RT_{\max} \ln \frac{K_B T_{\max}}{hA} \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_{\max}} \quad (9)$$

式中  $T_{\max}$ ——峰值温度, K

$K_B$ ——波尔兹曼常数, 取  $1.381 \times 10^{-23}$  J/K

$h$ ——普朗克常数, 取  $6.626 \times 10^{-34}$  J·s

## 2 结果与分析

### 2.1 酸洗预处理对生物质性能的影响

酸洗前后玉米秸秆和银中杨的元素分析、工业分析和木质纤维素组成见表 1。由表 1 可知, 经盐酸酸洗后, 2 种生物质中挥发分质量分数均显著提高, 玉米秸秆从 74.58% 提高到 80.05%, 银中杨从 75.62% 提高到 83.47%; 而水分、灰分以及固定碳含量下降, 玉米秸秆水分脱除率为 19.06%, 银中杨为 28.07%。生物质热值主要受水分、灰分和挥发分的影响, 提高挥发分含量的同时降低含水率对生物质的后续利用至关重要。表 1 也表明酸洗降低了玉米秸秆和银中杨中 C 元素含量, 提高了 O 元素含量, 但变化并不显著。同时, 盐酸酸洗使玉米秸秆的 H/C 原子比从 1.65 提高到 1.81, 银中杨从 1.36 提高到 1.82, 这可能归因于酸洗在去除碱金属的同时也洗掉了部分有机物<sup>[18]</sup>。生物质的木质纤维素组成对其热解行为和产物分布起着关键作用。酸洗显著提高了生物质中纤维素和半纤维素含量, 降低了木质素和其他提取物含量。因此, 盐酸酸洗对玉米秸秆和银中杨有着积极的影响。

表 1 酸洗前后玉米秸秆和银中杨的元素分析、工业分析和木质纤维素组成

Tab. 1 Ultimate analysis, proximate analysis and lignocellulosic composition of corn straw and poplar before and after pickling

分析种类	属性	玉米秸秆		银中杨	
		酸洗前	酸洗后	酸洗前	酸洗后
元素分析(质量分数, 干燥基)	C	45.43	45.28	48.55	48.43
	H	6.24	6.84	5.51	7.36
	O*	39.93	41.54	42.53	42.34
	N	0.76	0.81	0.52	0.79
	S	0.84	0.93	0.75	0.92
工业分析(质量分数, 干燥基)	水分	5.77	4.67	5.70	4.10
	灰分	6.80	4.60	2.14	0.16
	挥发分	74.58	80.05	75.62	83.47
	固定碳*	12.85	10.68	16.54	12.27
木质纤维素组成(质量分数, 干燥基)	纤维素	19.27	40.64	32.32	54.11
	半纤维素	31.11	37.50	17.15	18.76
	木质素	13.35	3.91	37.59	20.43
	其他提取物	36.27	17.95	12.94	6.70

注: \* 表示差值计算。

### 2.2 酸洗预处理对热重曲线的影响

由试验得到的酸洗前后玉米秸秆和银中杨热解

曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 在不同升温速率下酸洗前后的玉米秸秆和银中杨的 TG、DTG 曲线变

化趋势一致。以玉米秸秆为例, TG 曲线表明生物质的热解过程大致可以分为失去水分、玻璃化转变、快速热解和碳化 4 个阶段。第 1 阶段为室温到 120℃, 此过程主要为水分(自由水和结合水)的释放和一些萃取物的水解。由于自由水与生物质的结合力较弱, 因此自由水首先蒸发, 同时生物质样品持续失水, 直到其结构中的水分全部消失。由于秸秆已经被干燥处理, 所以物料发生微量失重, 失重率为 3.3% ~ 5.3%。第 2 阶段为 120 ~ 210℃, 生物质发生解聚和玻璃化转变, 物料失重微小, TG、DTG 曲线都较为平缓, DTG 曲线在 130℃ 左右出现一个弱的肩峰。一些学者认为温度低于 210℃ 时, 木质纤维素类物质是稳定的, 较低的质量损失可归因于水分的去除和提取物的水解<sup>[19]</sup>。生物质热解第 3 阶段最为复杂, 也是热解的主要阶段(210 ~ 400℃)。生物质在高温区开始剧烈变化和分解, 此时挥发分大量释放, 生物质大量失重, 失重率达 60% ~ 65%; TG 曲线表现为急剧下降, 而 DTG 曲线出现 2 个峰, 第 1 个肩峰为半纤维素热解产生, 第 2 个主峰为纤维素在 360℃ 左右热解产生的尖峰。文献[20]认为生物质中纤维素的分解分为 2 条基本路线。第 1 条路线是在较低温度下水分释放后开始, 280℃ 时结束。这一部分涉及断键、脱水、自由基形成和含氧部分(如羰基, 羧基, 过氧化物)的产生来降低聚合度的反应, 最终产生含碳残留物。第 2 条路线是在 280 ~ 500℃, 主要发生在热解的第 3 阶段。此时纤

维素降解遵循不同的途径, 热解产生的液体产物中含有大量有机化合物和化学物质。在热解末期, 木质素作为生物质中最复杂的结构组分继续分解, 主要形成木炭, 木质素热分解步骤对生物质热解机理的影响不可忽略。第 4 阶段温度为 400 ~ 700℃, 此阶段主要是固定碳的燃烧以及焦油的分解。生物质缓慢失重, DTG 曲线逐渐变缓, 失重速率也较低; 热解后的剩余残渣导致焦炭和灰烬的产生, 最终固体残留率为 19.7% ~ 20.8%。

由图 1 还可知, 随着升温速率的增加, 酸洗前后玉米秸秆和银中杨热解的 TG 曲线向右移动, 各个阶段的起始和终止温度向高温方向轻微移动, 这与文献[21]的结果类似。对比酸洗前后玉米秸秆和银中杨 TG 曲线, 发现酸洗后 2 种生物质在第 1 阶段失重率要小于酸洗前, 可能因为盐酸酸洗对玉米秸秆中的碳水化合物有一定的去除作用, 从而使该阶段的失重并不明显。同时, 酸洗后 2 种生物质 DTG 曲线的肩峰和主峰比原生物质显著, 这归因于盐酸酸洗玉米秸秆和银中杨半纤维素和纤维素含量的增加<sup>[22]</sup>。

酸洗前后玉米秸秆和银中杨在 5 个升温速率下的热解特性参数见表 2。由表 2 可知, 随着升温速率的提高, 酸洗前玉米秸秆的最终失重率在 79.02% ~ 85.16% 之间, 酸洗后在 84.86% ~ 88.05% 之间。酸洗前峰值温度在 347.13 ~ 369.95℃ 之间, 其对应的转化率在 65.75% ~ 73.12% 之间, 而

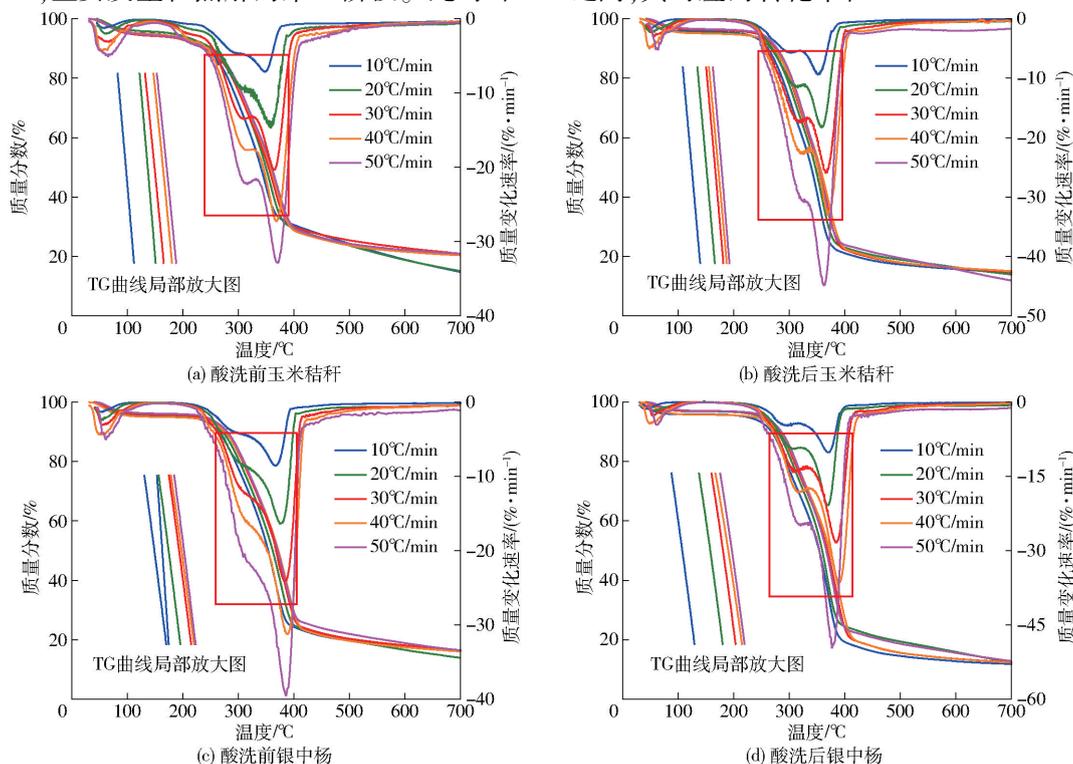


图 1 酸洗前后玉米秸秆和银中杨的热重试验结果

Fig. 1 Thermogravimetry analysis of corn straw and poplar before and after pickling

表2 酸洗前后玉米秸秆和银中杨在5种升温速率下的热解特性参数

Tab.2 Pyrolysis parameters of corn straw and poplar before and after pickling at five heating rates

样品	$\beta/$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_{\text{max}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$\alpha_{T_{\text{max}}}/$ %	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{max}}/$ ( $\% \cdot \text{min}^{-1}$ )	$W_f/$ %
酸洗前玉米秸秆	10	347.13	65.75	7.21	85.16
	20	354.87	66.40	14.28	84.86
	30	365.21	71.93	20.30	79.02
	40	367.38	73.12	27.38	79.60
	50	369.95	70.86	32.84	79.03
酸洗后玉米秸秆	10	353.58	71.52	9.36	85.29
	20	358.78	72.05	18.01	86.05
	30	368.94	73.26	25.98	85.15
	40	369.89	71.69	33.17	84.86
	50	362.73	68.32	44.85	88.05
酸洗前银中杨	10	365.93	71.19	8.58	83.55
	20	373.96	70.85	16.57	86.01
	30	381.87	71.75	24.11	83.48
	40	387.41	72.95	31.08	83.88
	50	386.07	73.98	39.81	83.48
酸洗后银中杨	10	370.12	73.64	10.33	88.15
	20	370.78	69.55	20.83	87.55
	30	382.64	71.72	28.33	87.47
	40	388.53	72.44	36.42	87.58
	50	376.42	69.52	49.09	87.13

注： $\alpha_{T_{\text{max}}}$ 为峰值温度对应的转化率； $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{max}}$ 为最大热解速率； $W_f$ 为最终失重率。

酸洗后在353.58~369.89 $^{\circ}\text{C}$ 之间,对应的转化率在68.32%~73.26%之间。酸洗前银中杨的最终失重率在83.48%~86.01%之间,酸洗后在87.13%~88.15%之间。酸洗前峰值温度在365.93~387.41 $^{\circ}\text{C}$ 之间,其对应的转化率在70.85%~73.98%之间,而酸洗后在370.12~388.53 $^{\circ}\text{C}$ 之间,对应的转化率在69.52%~73.64%之间。可见酸洗预处理有助于提高生物质热解的最终失重率,减少焦炭的产生。这是因为酸洗有效地去除了生物质中的金属元素,先前研究表明金属物质的存在对生物物质的热解具有很强的催化作用,导致产生更少的生物油和更多的生物炭<sup>[23]</sup>。因此金属元素的去除减弱了其对生物物质的催化热解作用,使得热解挥发性物质的产率有所提高,而这对生物质热解制备生物油是非常有利的。然而,随着升温速率的增加,玉米秸秆和银中杨的峰值温度对应的转化率变化不大,经盐酸预处理后,其值也始终都在70%左右。同时,随着升温速率的提高,酸洗前后玉米秸秆和银中杨的最大热解速率始终增大。这些结果表明,酸洗提高了生物质秸秆的热稳定性,有利于挥发物的

形成。

## 2.3 傅里叶红外光谱分析

图2为酸洗前后玉米秸秆和银中杨的傅里叶红外光谱图。图2显示酸洗前后2种物料红外光谱图相似,但在相同吸收峰处存在明显的强度变化。酸洗增强了1880~1720 $\text{cm}^{-1}$ 处C=O伸缩振动的强度,表明酸洗有利于提高醛、酮和酸性有机成分的含量,可使生物油产量显著增加<sup>[24-25]</sup>。同时,盐酸酸洗对玉米秸秆和银中杨化学结构有不同的影响。盐酸酸洗使3404 $\text{cm}^{-1}$ 处的O—H伸缩振动和1054 $\text{cm}^{-1}$ 处C—O伸缩振动减弱,说明盐酸对玉米秸秆中纤维素的伯醇官能团有轻微的破坏<sup>[26]</sup>;1647 $\text{cm}^{-1}$ 和1605 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度峰降低表明酸洗玉米秸秆中对位取代甲苯含量降低<sup>[27]</sup>;2923 $\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{CH}_2$ 不对称伸缩振动减弱和2854 $\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{CH}_2$ 对称伸缩几乎消失<sup>[28]</sup>。而盐酸酸洗对银中杨的结构影响不大,只是在1656 $\text{cm}^{-1}$ 处的酰胺C=O吸收减弱,1375 $\text{cm}^{-1}$ 处的脂肪族硝基— $\text{NO}_2$ 和1331 $\text{cm}^{-1}$ 芳香族硝基— $\text{NO}_2$ 吸收减弱<sup>[29]</sup>。此外,样品在3950~3450 $\text{cm}^{-1}$ 、2230~2000 $\text{cm}^{-1}$ 、2400~2260 $\text{cm}^{-1}$ 处的谱带分别对应的 $\text{H}_2\text{O}$ 、CO、 $\text{CO}_2$ 吸收峰强度变低,表明酸洗可减少热解过程中水和小分子气体产物的生成。可见,酸洗预处理对提高生物质热解生物油产率和品质是有利的。

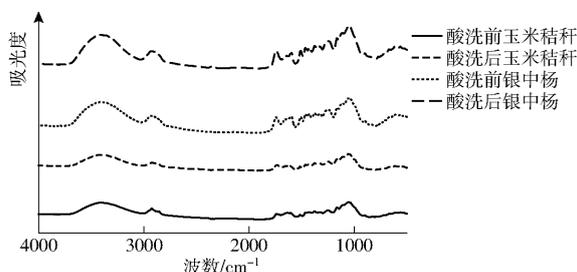


图2 酸洗前后玉米秸秆和银中杨的FTIR光谱图

Fig.2 FTIR spectra of corn straw and poplar before and after pickling

## 2.4 动力学分析

### 2.4.1 活化能分析

通过分布活化能模型对试验数据计算得到的数据点进行线性拟合,确定热解活化能,进行热稳定性分析。酸洗前后玉米秸秆和银中杨在转化率为20%~70%时的热解活化能如表3所示。酸洗前后玉米秸秆和银中杨4种样品活化能在给定转化率20%~70%下,随着转化率的提高,其热解活化能并不呈现单调递增或递减趋势,说明转化率与活化能之间没有线性关系。酸洗前玉米秸秆热解活化能为218.27~340.08 $\text{kJ/mol}$ ,酸洗后玉米秸秆活化能为225.17~291.73 $\text{kJ/mol}$ ;酸洗前银中杨活化能为

227.35 ~ 254.76 kJ/mol, 酸洗后银中杨活化能为 197.39 ~ 235.52 kJ/mol。转化率为 20% 时对应生物质结构的解聚, 并逐渐玻璃化转变, 这时需要的活化能相对较少。而在主热解反应阶段, 活化能的变化主要决定于纤维素和半纤维素的降解。木质纤维类生物质其木质素、纤维素和半纤维素化学结构不同, 导致相应的热稳定性不同, 因此分解所需活化能不同。半纤维素具有不定形的松散结构, 所以与纤维素和木质素相比不太稳定, 在纤维素和木质素分解的初始阶段, 半纤维素已基本分解完毕, 半纤维素的反应活性较强, 所以半纤维素降解时对应的活化能相对较低。纤维素由没有支链的葡萄糖分子聚合而成, 热稳定性较高, 因此纤维素反应需要更高的活

化能<sup>[30]</sup>。对比酸洗前后玉米秸秆和银中杨的活化能发现, 酸洗后物料的活化能在整体上要低于酸洗前, 这是因为酸洗降低了生物质的灰分含量, 生物质中的灰分含量越高, 其挥发物在热扩散中的阻力也就越大, 从而增加热解过程中所需要的活化能。同时酸洗后生物质内部仍存在少部分酸根离子, 因为简单的抽滤过程不能将盐酸从生物质的孔隙结构中彻底清除, 而这些酸根离子在生物质热解过程起重要的催化作用, 所以酸洗后生物质热解的活化能整体上低于酸洗前<sup>[31]</sup>。黄鹏等<sup>[32]</sup>发现酸洗会改变生物质组成结构, 能够促进生物质热解过程中糖类的产生, 随着热解温度的升高, 抑制部分其他产物的生成, 从而导致热解时所需活化能差异显著。

表 3 酸洗前后玉米秸秆和银中杨在不同转化率下的热解活化能

Tab. 3 Pyrolysis activation energy of corn straw and poplar before and after pickling at different conversion rates

kJ/mol

$\alpha/\%$	玉米秸秆		银中杨	
	酸洗前	酸洗后	酸洗前	酸洗后
20	218.27 ± 0.09	225.17 ± 0.12	231.10 ± 0.19	208.64 ± 0.08
25	267.14 ± 0.09	232.08 ± 0.09	229.80 ± 0.18	211.24 ± 0.06
30	290.28 ± 0.05	238.71 ± 0.08	232.88 ± 0.18	207.23 ± 0.04
35	284.20 ± 0.15	246.89 ± 0.07	246.30 ± 0.19	226.94 ± 0.03
40	273.42 ± 0.13	256.81 ± 0.07	230.24 ± 0.16	215.54 ± 0.05
45	274.48 ± 0.07	272.85 ± 0.07	246.93 ± 0.16	235.52 ± 0.07
50	287.05 ± 0.04	291.73 ± 0.09	254.76 ± 0.18	197.39 ± 0.12
55	307.47 ± 0.11	285.75 ± 0.05	244.82 ± 0.15	214.77 ± 0.12
60	340.08 ± 0.12	269.26 ± 0.03	227.35 ± 0.13	207.45 ± 0.05
65	308.22 ± 0.18	270.40 ± 0.05	234.32 ± 0.12	209.96 ± 0.05
70	296.44 ± 0.14	255.03 ± 0.05	234.17 ± 0.11	227.28 ± 0.06

#### 2.4.2 指前因子与热化学参数分析

对最大热解速率处 ( $T = T_{\max}$ ) 的指前因子  $A$  和包括  $\Delta H$ 、 $\Delta G$  以及  $\Delta S$  在内的热力学参数进行计算。从式(6) ~ (9)可以看出, 指前因子  $A$  和  $\Delta H$ 、 $\Delta G$  以及  $\Delta S$  也取决于活化能。因此, 为了一致性, 首先计算出最大热解速率对应的活化能, 即酸洗前后玉米秸秆活化能为 296.44、255.03 kJ/mol, 酸洗前后银中杨活化能为 234.17、227.28 kJ/mol。指前因子和热力学参数的计算结果如表 4 所示。

由表 4 可知, 升温速率对反应参数的影响很小, 进一步表明生物质热解反应不随升温速率的变化而变化。指前因子  $A$  是重要的动力学参数之一, 其值能够反映热解过程中生物质组成的复杂性和发生的复杂反应<sup>[12]</sup>。酸洗后 2 种物料  $A$  的降低表明酸洗在一定程度上可以简化热解反应的过程, 这也与热解曲线和活化能的变化相一致。焓的变化说明了反应物和活化络合物之间的能量差与活化能一致<sup>[33]</sup>。酸洗后玉米秸秆的  $\Delta H$  较酸洗前低约 41 kJ/mol, 酸洗后银中杨的  $\Delta H$  低约 7 kJ/mol。同时, 酸洗前后玉米秸秆和银中杨的活化能差值分别约为 41 kJ/mol

和 7 kJ/mol。 $\Delta H$  与活化能  $E$  的接近性表明, 较小的能量差可以促进活化络合物的形成, 因此可以通过提供较低的附加能量来完成产物的形成<sup>[34]</sup>。同时, 与酸洗后生物质相比, 原物料需要更多的能量来分解其化学键, 从而导致  $\Delta H$  的增大。吉布斯自由能  $\Delta G$  揭示了在活化络合物形成过程中, 系统的总能量增加<sup>[35]</sup>。由表 4 可知, 随着升温速率的增加, 4 种生物质样品的  $\Delta G$  波动较小, 酸洗预处理从整体上增加了生物质的吉布斯自由能  $\Delta G$ 。熵变  $\Delta S$  的正值表明通过键离解产生的产物的无序度高于初始反应物。低活化熵意味着材料刚刚经历了某种物理或化学老化过程, 使其处于接近自身热力学平衡的状态。在这种情况下, 材料表现出很小的反应性, 增加了形成活化络合物所需时间。另一方面, 当观察到较高的活化熵时, 材料远离自身的热力学平衡, 此时反应性很高, 系统可以更快地反应以产生活化的络合物, 观察到反应时间很短<sup>[36]</sup>。不同升温速率下, 酸洗降低了 2 种物料的  $\Delta S$ , 有利于降低其各自新平衡态的恢复时间, 促进生物质的热解过程。上述结果与文献[12]对甜高粱茎秆的研究结果一致。

表4 酸洗前后玉米秸秆和银中杨在5种升温速率下的动力学和热力学参数

Tab.4 Kinetic and thermodynamic parameters of corn straw and poplar before and after pickling at five heating rates

样品	$\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$A/\text{s}^{-1}$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
酸洗前玉米秸秆	10	$5.30 \times 10^{27}$	291.28	122.92	271.42
	20	$5.15 \times 10^{27}$	291.21	120.97	271.09
	30	$3.03 \times 10^{27}$	291.13	120.98	266.54
	40	$3.33 \times 10^{27}$	291.11	119.90	267.31
	50	$3.32 \times 10^{27}$	291.09	119.23	267.25
酸洗后玉米秸秆	10	$8.28 \times 10^{23}$	249.82	125.09	199.01
	20	$1.17 \times 10^{24}$	249.78	122.58	201.29
	30	$8.01 \times 10^{23}$	249.69	122.55	198.01
	40	$9.95 \times 10^{23}$	249.68	121.21	199.79
	50	$2.15 \times 10^{24}$	249.74	118.57	206.29
酸洗前银中杨	10	$6.08 \times 10^{21}$	228.86	128.22	157.47
	20	$6.96 \times 10^{21}$	228.79	126.24	158.48
	30	$6.10 \times 10^{21}$	228.72	125.70	157.28
	40	$5.62 \times 10^{21}$	228.68	125.28	156.53
	50	$7.68 \times 10^{21}$	228.69	123.78	159.14
酸洗后银中杨	10	$1.21 \times 10^{21}$	221.93	129.29	144.02
	20	$2.32 \times 10^{21}$	221.93	128.72	149.40
	30	$1.59 \times 10^{21}$	221.83	126.03	146.08
	40	$1.45 \times 10^{21}$	221.78	125.67	145.24
	50	$3.98 \times 10^{21}$	221.88	121.97	153.81

### 3 结论

(1) 生物质热解过程大致可以分为失去水分、玻璃化转变、快速热解和碳化4个阶段,酸洗预处理提高了最大失重速率,同时TG、DTG曲线向高温方向移动,提高了生物质热解的最终失重率,减少了焦炭的产生。酸洗预处理提高了峰值温度,同时降低了对应的转化率,使主热解区整体向高温方向移动,随着升温速率的提高,酸洗前后玉米秸秆和银中杨的最大热解速率始终增大。

(2) 在转化率为20%~70%时,用DAEM模型计算得到酸洗前后玉米秸秆和银中杨的活化能分别为218.27~340.08 kJ/mol、225.17~291.73 kJ/mol、227.35~254.76 kJ/mol、197.39~235.52 kJ/mol。

同时,计算得到酸洗前后玉米秸秆和银中杨的 $\Delta H$ 分别为291.09~291.28 kJ/mol、249.68~249.82 kJ/mol、228.68~228.86 kJ/mol、221.78~221.93 kJ/mol; $\Delta G$ 分别为119.23~122.92 kJ/mol、118.57~125.09 kJ/mol、123.78~128.22 kJ/mol、121.97~129.29 kJ/mol; $\Delta S$ 分别为266.54~271.42 J/(mol·K)、198.01~206.29 J/(mol·K)、156.53~159.14 J/(mol·K)、144.02~153.81 J/(mol·K),说明酸洗降低了生物质热解过程中的活化能( $E$ )、焓变( $\Delta H$ )和熵变( $\Delta S$ )。

(3) 酸洗前后玉米秸秆和银中杨的红外光谱图相似,但在相同的吸收峰处存在明显的强度变化,说明酸洗预处理对不同生物质的有机官能团影响程度不同。

### 参 考 文 献

- [1] 胡二峰, 赵立欣, 吴娟, 等. 生物质热解影响因素及技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2018, 34(14): 212-220. HU Erfeng, ZHAO Lixin, WU Juan, et al. Research advance on influence factors and technologies of biomass pyrolysis[J]. Transactions of the CSAE, 2018, 34(14): 212-220. (in Chinese)
- [2] DHYANI V, BHASKAR T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Renewable Energy, 2018, 129: 695-716.
- [3] ROY P, DIAS G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 77: 59-69.
- [4] 王雅君, 李丽洁, 邓媛方, 等. 变速升温对玉米秸秆热解产物特性的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(4): 337-342, 350. WANG Yajun, LI Lijie, DENG Yuanfang, et al. Effect of variable heating rate on pyrolysis process and product characteristics of corn stalk[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(4): 337-342, 350. [http://www.j-csam.org/jcsam/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20180439&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20180439&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.04.039. (in Chinese)
- [5] NINGBO G, BAOLING L, AIMIN L, et al. Continuous pyrolysis of pine sawdust at different pyrolysis temperatures and solid residence times[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 114: 155-162.
- [6] ZHENG A, ZHAO Z, CHANG S, et al. Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs[J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 370-377.
- [7] CAO S, PU Y, STUDER M, et al. Chemical transformations of *Populus trichocarpa* during dilute acid pretreatment[J]. RSC Advances, 2012(2): 10925-10936.
- [8] CHEN D, GAO D, CAPAREDA S C, et al. Effects of hydrochloric acid washing on the microstructure and pyrolysis bio-oil

- components of sweet sorghum bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 277: 37–45.
- [9] LONG Y, YU Y, SONG B, et al. Polymerization of glucose during acid-catalyzed pyrolysis at low temperatures[J]. *Fuel*, 2018, 230: 83–88.
- [10] MALLICK D, PODDAR M K, MAHANTA P, et al. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 294–305.
- [11] DONG Q, ZHANG S, ZHANG L, et al. Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py-GC/MS[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 62–69.
- [12] CHEN D, GAO D, CAPAREDA S C, et al. Influences of hydrochloric acid washing on the thermal decomposition behavior and thermodynamic parameters of sweet sorghum stalk[J]. *Renewable Energy*, 2020, 148: 1244–1255.
- [13] PECHA B, ARAUZO P, GARCIA-PEREZ M. Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 114: 127–137.
- [14] 蔡红光, 梁尧, 闫孝贡, 等. 东北黑土区秸秆不同还田方式下玉米产量及养分累积特征[J]. *玉米科学*, 2016, 24(5): 68–74.  
CAI Hongguang, LIANG Yao, YAN Xiaogong, et al. Grain yield and characteristic of nutrient accumulation for maize under different straw return modes in black soil region of northeast [J]. *Journal of Maize Sciences*, 2016, 24(5):68–74. (in Chinese)
- [15] CHEN X, CHEN Y, YANG H, et al. Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 15–20.
- [16] SORIA-VERDUGO A, GOOS E, GARCÍA-HERNANDO N. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the distributed activation energy model[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 360–371.
- [17] KIM B, KIM Y, KIM S. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 5313–5317.
- [18] 崔泽苹, 李志合, 李宁, 等. 水洗预处理对花生壳热解特性及产物的影响[J]. *可再生能源*, 2018, 36(10): 1431–1436.  
CUI Zeping, LI Zhihe, LI Ning, et al. Effects of water washing pretreatment on pyrolysis properties and products of peanut shell [J]. *Renewable Energy Resources*, 2018, 36(10):1431–1436. (in Chinese)
- [19] ÇEPELIOĞULLAR Ö, PÜTÜN A E. Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 75: 263–270.
- [20] WHITE J E, CATALLO W J, LEGENDRE B L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1): 1–33.
- [21] 刘荣厚, 袁海荣, 徐璐. 玉米秸秆热解反应动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(5): 527–531.  
LIU Ronghou, YUAN Hairong, XU Lu. Kinetic study of maize straw pyrolysis [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2007, 28(5):527–531. (in Chinese)
- [22] 黄晶, 崔嘉勇, 高安江, 等. 有机酸洗预处理对玉米秸秆热解过程的影响[J]. *广东化工*, 2018, 45(15): 14–15.  
HUANG Jing, CUI Jiayong, GAO Anjiang, et al. Effects of organic acid washing pretreatment on pyrolysis process and products of corn straw[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(15):14–15. (in Chinese)
- [23] 冯家锋, 康志翔, 高安江, 等. 酸洗预处理对杨木原料及其热解产物的影响[J]. *广东化工*, 2018, 45(15): 23–24.  
FENG Jiafeng, KANG Zhixiang, GAO Anjiang, et al. Effects of acid washing pretreatment on cypress and its pyrolysis products[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(15):23–24. (in Chinese)
- [24] CHEN D, WANG Y, LIU Y, et al. Comparative study on the pyrolysis behaviors of rice straw under different washing pretreatments of water, acid solution, and aqueous phase bio-oil by using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Fuel*, 2019, 252: 1–9.
- [25] CHEN D, CEN K, JING X, et al. An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 150–158.
- [26] WANG B, XU F, ZONG P, et al. Effects of heating rate on fast pyrolysis behavior and product distribution of Jerusalem artichoke stalk by using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Renewable Energy*, 2019, 132: 486–496.
- [27] CAO B, WANG S, HU Y, et al. Effect of washing with diluted acids on *Enteromorpha clathrata* pyrolysis products: towards enhanced bio-oil from seaweeds[J]. *Renewable Energy*, 2019, 138: 29–38.
- [28] MA Z, WANG J, ZHOU H, et al. Relationship of thermal degradation behavior and chemical structure of lignin isolated from palm kernel shell under different process severities[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 181: 142–156.
- [29] ZHANG L, HUANG L, LI S, et al. Study on two-step pyrolysis of walnut shell coupled with acid washing pretreatment[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 136: 1–7.
- [30] 陈登宇, 张栋, 朱锡锋. 干燥前后稻壳的热解及其动力学特性[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(10): 1230–1235.  
CHEN Dengyu, ZHANG Dong, ZHU Xifeng. Research on pyrolysis characteristics and kinetics of the rice husk before and after dryness[J]. *Acta Energetica Sinica*, 2010, 31(10):1230–1235. (in Chinese)
- [31] 张帅, 王贤华, 李攀, 等. 预处理法提高生物质热解产物品质的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(2): 346–352.  
ZHANG Shuai, WANG Xianhua, LI Pan, et al. Research progress in pretreatment method for the quality improvement of biomass pyrolysis products[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(2):346–352. (in Chinese)
- [32] 黄鹏, 郭军志, 杨涛, 等. 预处理催化法对生物质热解的影响研究进展[J]. *化工生产与技术*, 2015, 22(3): 42–46.  
HUANG Peng, GUO Junzhi, YANG Tao, et al. Research progress in pretreatment methods and catalysts for the impact of biomass pyrolysis[J]. *Chemical Production and Technology*, 2015, 22(3):42–46. (in Chinese)
- [33] XU Y, CHEN B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 485–493.
- [34] KAUR R, GERA P, JHA M K, et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 422–428.
- [35] SHENG J, JI D, YU F, et al. Influence of chemical treatment on rice straw pyrolysis by TG-FTIR[J]. *IERI Procedia*, 2014, 8: 30–34.
- [36] RUVOLO-FILHO A, CURTI P. Chemical kinetic model and thermodynamic compensation effect of alkaline hydrolysis of waste poly(*Ethylene terephthalate*) in nonaqueous ethylene glycol solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research – IND ENG CHEM RES*, 2006, 45: 7985–7996.