

玉米秸秆及其发酵沼渣热解动力学研究

王芳^{1,2} 张德俐^{1,2} 高子翔^{1,2} 易维明^{1,2}

(1. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049; 2. 山东省清洁能源工程技术研究中心, 淄博 255049)

摘要: 为研究厌氧发酵过程对秸秆类生物质热解特性及动力学的影响,以玉米秸秆及其厌氧发酵沼渣为研究对象,分析了二者热解特性,分别采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法和 Starink 法对热解活化能分布进行研究,并结合 Malek 法对其主要热解阶段的最概然机理函数进行了探讨。原料基本特性分析结果表明,玉米秸秆经过厌氧发酵后,挥发分含量减少 19.48%,固定碳含量增加 27.87%,半纤维素与纤维素相对含量分别降低了 39.94% 与 30.96%,木质素相对含量增加了 109.14%。热重试验结果表明,与玉米秸秆相比,发酵沼渣最大失重速率减小,且残炭率较高。对二者热解动力学分析结果表明,发酵沼渣的活化能主要分布于 91 ~ 130 kJ/mol 之间,低于玉米秸秆原样;二者机理函数可采用两阶段理论描述,当转化率小于 0.6 时可由反应级数 $n=2$ 机理模型进行描述;当转化率大于 0.6 时,玉米秸秆更符合圆柱形对称三维扩散机理 (D4),发酵沼渣更符合球形对称三维扩散机理 (D3)。本研究为发酵沼渣热解制备生物燃料工艺条件优化和工业化应用提供了理论依据。

关键词: 玉米秸秆; 发酵沼渣; 热解特性; 动力学

中图分类号: S216.2; TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)01-0296-09

Kinetics of Pyrolysis of Corn Stover and Its Fermentation Residue

WANG Fang^{1,2} ZHANG Deli^{1,2} GAO Zixiang^{1,2} YI Weiming^{1,2}

(1. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China

2. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Zibo 255049, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics of fermentation residue of corn stover was analyzed. The pyrolysis kinetics were studied with FWO and Starink methods. The most probable mechanism function of pyrolysis also was evaluated by Malek method. The effect of anaerobic digestion on corn stover was deduced by comparing with the untreated corn stover. The results of proximate and ultimate analysis showed that the volatile content of fermentation residue was decreased by 19.48% compared with the untreated corn stover and the fixed carbon content was increased by 27.87%. The oxygen content was decreased by 24.25%, which was an advantage for pyrolysis. The analysis of lignocellulose illustrated that cellulose and hemicellulose were decreased by 39.94% and 30.96%, respectively, while the lignin was increased by 109.14%, which contributed to the maximum weight loss rate of fermentation residue decreasing and the carbon yield was much higher after pyrolysis. The results of pyrolysis kinetics showed the activation energy of fermentation residue was 91 ~ 130 kJ/mol, which was lower than that of corn stover. The mechanism function curve of two samples had similar trends, which can be divided into two parts. When the conversion ratio (α) was less than 0.6, they can be illustrated by order of reaction ($n=2$) mechanism model. When the conversion ratio (α) was more than 0.6, the pyrolysis of corn stover was in accord with the cylindrical symmetric three-dimensional diffusion mechanism (D4), while fermentation residue was more inclined to the spherical symmetric three-dimensional diffusion mechanism (D3). The research result can provide a theoretical basis for optimization of process conditions and industrial application of fermentation residue turning to bio-fuel.

Key words: corn stover; fermentation residue; pyrolysis characteristic; kinetics

收稿日期: 2017-05-23 修回日期: 2017-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51276103、51536009)、泰山学者工程专项和山东省优势学科项目

作者简介: 王芳(1987—),女,讲师,博士,主要从事生物质能研究,E-mail: wangfang1987711@126.com

通信作者: 易维明(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事生物质能源开发和综合利用技术研究,E-mail: yiweiming@sdut.edu.cn

0 引言

农作物秸秆作为可再生能源物质,是厌氧消化产沼气的重要原料。秸秆类原料沼气发酵过程只能转换部分纤维素和半纤维素,大量的有机物质仍存在于发酵残余物中。目前,沼渣多用于土壤肥料与养殖业等方面,由于发酵残留物本身可能会存在重金属和病原菌等有害物质,大量施用会对食品安全以及生态环境造成潜在的不良影响^[1]。而且,农作物废弃物作为厌氧发酵原料所产沼渣可能存在痕量的除草剂和杀菌剂等。所以,无论发酵沼渣作为饲料用于养殖业,还是作为基肥施用于土壤中,大量施用均会带来许多负面影响。随着大型沼气工程的迅速发展,发酵残余物数量急剧增加,亟需对沼渣进行处理以及再利用的新途径。

热解技术是一种可将生物质全组分利用的热化学转化技术,可以作为一种快速处理沼渣并将其再利用的新技术。目前有一些研究者对此作了研究。例如,LI 等^[2]以能量回收率的角度分析了沼渣热解的优越性,将粪便和秸秆混合发酵沼渣再热解,其能量回收效率由传统连续式发酵的 48% 提高到了 85%; LIANG 等^[3]对马铃薯的发酵残渣进行了固定床的热解分析,研究表明其具有热解的潜力; NEUMANN 等^[4]认为沼渣的催化热解是一项非常有潜力的应用技术; WANG 等^[5-6]应用玉米秸秆不同试验条件下的发酵残渣进行了 PY-GC-MS 试验,发现其苯酚产量提升,尤其是乙烯苯酚的含量,并随着温度的升高而逐渐增加。由此可见,热解技术可用于发酵残余物处理及再利用中。目前,借助于热分析技术对秸秆类热解机理进行了大量的研究^[7-11]。但是,对于发酵过程对秸秆类物质热解机理影响研究较少。因此,本文针对玉米秸秆及其发酵沼渣,主要研究二者组分及热解特性差异,分析二者的热解动力学,研究厌氧发酵过程对于玉米秸秆热解特性及动力学的影响,通过对发酵沼渣热解过程和机理研究,进一步优化沼渣热解反应条件与操作过程,为后期沼渣热解制备生物燃料相关研究及工业化应用提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验所用玉米秸秆原料取自山东省淄博地区,所用发酵沼渣为该玉米秸秆批式厌氧发酵 35 d 后残渣,发酵条件为中温 35℃,总固体质量分数为 12%,接种物为经富集培养基^[12]培养后的沼液。试验前,将玉米秸秆与其发酵沼渣 105℃ 干燥 8 h 后,

粉碎至 40 目,备用。

1.2 试验方法

原料工业分析参照 GB/T 212—2008《工业分析方法》;试验中利用 Vario EL cube 型 CHNS/O 高精度元素分析仪分别对各原料进行元素分析,其中 C、H、N、S 由元素分析仪直接测得,O 元素通过差值法计算获得;木质纤维素含量测定采用范式法,利用 ANKOM 200i 型粗纤维测定仪(美国 Fiber Analyzer 公司)进行测定。

利用 STA449C-QMS403C 型同步热重分析仪分别对玉米秸秆及其发酵沼渣进行热失重试验。加热温度设置为 30~850℃,利用氮气为载气,其流动速率为 30 mL/min,升温速率分别设置为 10、20、30℃/min。

1.3 动力学分析方法

本文基于无函数模型对玉米秸秆及其发酵沼渣进行多升温速率下的动力学分析,分别采用 FWO 法和 Starink 法计算活化能,并利用 Malek 法对其快速热解阶段的最概然机理函数进行探讨^[13]。

1.3.1 动力学模型

一般生物质热解可以简单归纳为: A(固)→B(固)+C(气),等温条件下其反应速率方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-ER/T) f(\alpha) \tag{1}$$

式中 α——样品转化率, %
A——指前因子, min⁻¹
E——表观活化能, kJ/mol
R——气体常数, J/(K·mol)
T——温度, K
f(α)——反应机理函数

在非等温条件下(线性升温),升温速率 β = dT/dt, 则式(1)转变为

$$\frac{d\alpha}{dT} = (A/\beta) \exp(-ER/T) f(\alpha) \tag{2}$$

设样品的初始质量为 M_s, 经过时间 t 后剩余质量为 M_t, 最终剩余质量为 M_f, 则转化率可由试验数据获得, 其公式为

$$\alpha = (M_s - M_t) / (M_s - M_f) \tag{3}$$

1.3.2 活化能计算分析

FWO 法和 Starink 法可以在不涉及动力学模式函数的前提下获得较为可靠的活化能, 所以又称为无模式函数法^[14]。因此, 这种计算方式避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差。

对式(2)进行积分可得

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dT} = (A/\beta) \int_0^T \exp(-ER/T) dT = [AE/(\beta R)] P(u) \tag{4}$$

其中
$$P(u) = \int_{-\infty}^u \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad u = \frac{E}{RT}$$
联立式(4)与 Doyle 近似式 $\left(\lg P(u) = -2.135 - 0.4567 \frac{E}{RT}\right)$ 即可得到 Ozawa 公式

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.135 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Starink 法则是分别分析了 Kissinger 方程、Ozawa 方程和 Boswell 方程,并提出了可求解 E 值的 Starink 方程

$$\lg(\beta/T^{1.8}) = C_s - 1.0037 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

式中 C_s ——Starink 方程截距

在不同的升温速率下,基于两种方法分别可以取得不同转化率下的 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 以及 $\lg(\beta/T^{1.8})$ 与 $1/T$ 的拟合直线。其中,各条直线的斜率分别为 $-0.4567E/(RT)$ 与 $-1.0037E/T$,从而获得不同转化率下的活化能。

1.3.3 机理函数推断

本文基于 Malek 法对玉米秸秆及其发酵沼渣的热解机理进行探讨^[13]。利用定义函数 $y(\alpha)$ 来确定其机理函数。

定义函数 $y(\alpha)$ 可表示为

$$y(\alpha) = \frac{f(\alpha)G(\alpha)}{f(0.5)G(0.5)} = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}} \quad (7)$$

式中 $T_{0.5}、(d\alpha/dt)_{0.5}$ ——转化率为 0.5 时温度与反应速率

将试验数据 $\alpha、T、d\alpha/dt$ 以及 $T_{0.5}、(d\alpha/dt)_{0.5}$ 分别代入式(7),作 $y(\alpha)$ 与 α 关系曲线,为试验曲线。将不同固态反应动力学机理函数及 α 分别代入式(7)作 $y(\alpha)$ 与 α 关系曲线,可得机理函数标准曲线。分别对比试验曲线与常用机理函数的标准曲线,与试验曲线最为接近的标准曲线所代表的机理函数即最概然机理函数。

根据 Malek 法选定最概然机理函数后,使用 Coats – Redfern 积分法计算动力学参数,对所得最概然机理函数进行验证。其积分推导式为

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

由 $\ln \frac{G(\alpha)}{T^2}$ 与 $\frac{1}{T}$ 直线关系的斜率得到 E 值。

2 结果与分析

2.1 基本特性分析

2.1.1 原料工业分析及元素分析

表 1 为玉米秸秆及其发酵沼渣工业分析、元素分析的试验平均值,结果表明,与原玉米秸秆相比,发酵沼渣挥发分含量减少 19.48%,固定碳含量增加 27.87%,由于发酵过程原料灰分含量不变,挥发分减少,此外发酵接种物中添加了富集培养基,引入少量无机盐,所以发酵沼渣中灰分相对含量大幅增加。元素分析中,C 元素略有增加,H 元素略有降低,而 O 元素含量降低近 24.25%,N 和 S 元素也有明显增加,O 元素大幅降低有助于原料用于热解。

表 1 玉米秸秆及其发酵沼渣工业分析及元素分析(质量分数)

Tab.1 Proximate and ultimate analyses of corn stover and its fermentation residue										%
样品	工业分析				元素分析					
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S	
玉米秸秆	6.29 ± 0.21	4.39 ± 0.11	73.53 ± 0.68	15.79 ± 0.24	39.95 ± 0.08	5.46 ± 0.05	48.58 ± 0.08	1.44 ± 0.01	0.46 ± 0.03	
发酵沼渣	4.87 ± 0.14	15.81 ± 0.22	59.13 ± 0.47	20.19 ± 0.29	40.55 ± 0.20	4.99 ± 0.03	36.80 ± 0.16	2.09 ± 0.04	0.53 ± 0.03	

2.1.2 原料木质纤维素含量分析

表 2 为玉米秸秆发酵前后半纤维素、纤维素及木质素变化情况。经过 35 d 发酵后,玉米秸秆中半纤维素与纤维素质量分数分别降低了 39.94% 与 30.96%,木质素质量分数增加了 109.14%,由于木质素中 O 元素含量较低,所以木质素含量增加会使其 O 元素含量降低,其试验结果与表 1 中元素分析结果一致。

2.2 热解特性分析

图 1 为玉米秸秆原样及其发酵沼渣的 TG 和 DTG 曲线图。随着升温速率的升高,虽然样品达到

表 2 玉米秸秆及其发酵沼渣木质纤维素质量分数

Tab.2 Lignocellulose content of corn stover and its fermentation residue					%
样品	中性抽提物	半纤维素	纤维素	木质素	
玉米秸秆	18.95 ± 0.13	31.39 ± 0.38	41.05 ± 0.22	6.34 ± 0.84	
发酵沼渣	23.74 ± 0.32	18.85 ± 0.59	28.34 ± 0.88	13.26 ± 0.58	

最终设定温度的相应时间减少,但是其传热滞后效应也愈加明显,因此样品 TG 与 DTG 曲线均表现出向高温侧移动的趋势,其中玉米秸秆及其发酵沼渣的 DTG 最大失重峰所对应温度 T_{max} 分别由 327℃ 和

332℃ 升高至 345℃ 和 348℃。此外,3 条不同升温速率下 DTG 曲线的峰值也存在较大差别,玉米秸秆的最大失重速率 $D_{\max}$ 由 12.32%/min 升高至 32.58%/min,其发酵沼渣的 $D_{\max}$ 则从 5.96%/min 提高至 17.16%/min。

根据玉米秸秆及其发酵沼渣的热重曲线,可将二者的热失重过程均大约分为 4 个阶段,分别为干燥阶段、微失重阶段、快速热解阶段与炭化阶段,表 3 列出了当升温速率为 20℃/min 时其 4 个阶段的温度区域以及失重率。结果表明,两个样品在

150℃ 左右之前均出现一个较为轻微的 DTG 失重峰,这是部分自由水与结晶水析出造成的。当温度超过 150℃ 左右时,二者均进入微失重阶段,样品发生部分解聚以及玻璃化转变过程,有少数的挥发分析出。随着温度的进一步升高,大量挥发分逸出,样品进入快速热解阶段,这个阶段的样品失重率最大,此阶段发酵沼渣起始温度低于玉米秸秆。而后,样品失重速率变小,进入炭化阶段,而在炭化阶段秸秆发酵沼渣的起始温度高于玉米秸秆,其主要是由发酵沼渣中含有较高比例的木质素造成的。

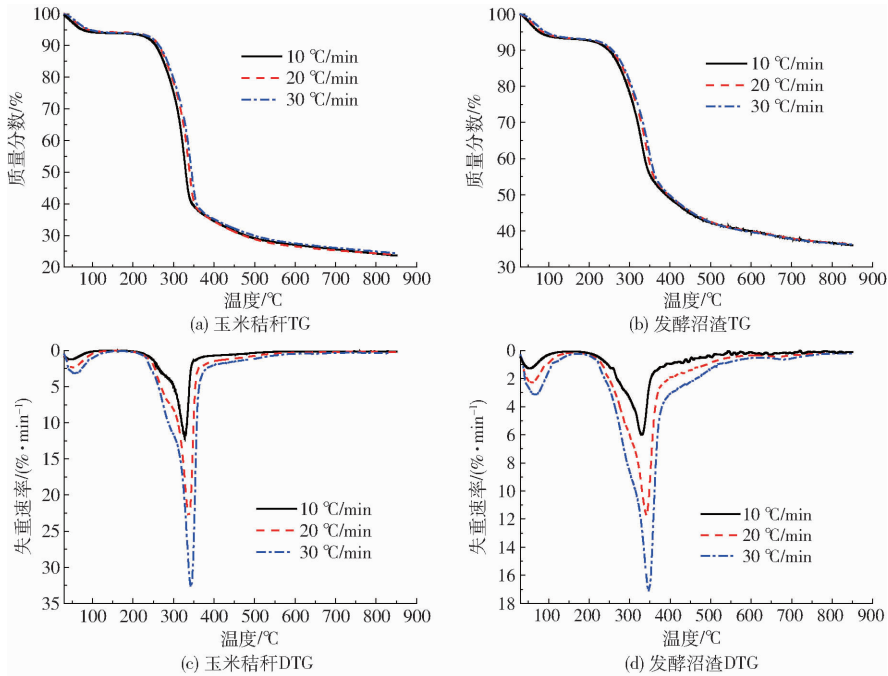


图 1 玉米秸秆及其发酵沼渣 TG 与 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of corn stover and its fermentation residue

表 3 玉米秸秆及其发酵沼渣热解 4 个阶段

Tab.3 Four stages of corn stover and its fermentation residue pyrolysis

样品		干燥阶段	微失重阶段	快速热解阶段	炭化阶段
玉米秸秆	温区/℃	0 ~ 150	150 ~ 235	235 ~ 470	470 ~ 850
	失重率/%	5.7	1.1	63.2	6.2
发酵沼渣	温区/℃	0 ~ 150	150 ~ 225	225 ~ 480	480 ~ 850
	失重率/%	6.6	1.1	49.8	5.9

以 20℃/min 下升温速率的 TG 和 DTG 为例,如图 2 所示,玉米秸秆及其发酵沼渣的 DTG 曲线均有 2 个明显的失重峰。第 1 个峰为水分析出所致,为失水峰;第 2 个峰则处于快速热解阶段,是挥发分快速析出所致,称之为热解峰。但二者不同之处在于玉米秸秆原样的热解峰有一个明显的肩状峰存在,而发酵沼渣中的此肩状峰变得不明显,因为有研究表明此处肩状峰的存在是由半纤维素的失重引起的,当半纤维素含量较高时,DTG 热解峰中就会呈现出肩状峰^[15]。由表 2 可知,玉米秸秆厌氧发酵后,半纤维素组分含量明显降低,从而导致了热解峰

中肩状峰的减弱甚至消失。另外,两者最大失重峰的峰值,即最大失重速率差距较大,玉米秸秆原样的最大失重速率明显高于发酵沼渣,且玉米秸秆的热解峰更加紧凑,这依然与沼渣的组分变化有关,由于生物质各组分中,纤维素的热解挥发最为剧烈,其 $D_{\max}$ 值最大,而木质素的热解挥发则最为缓慢,其 $D_{\max}$ 值最小^[16]。玉米秸秆发酵过程中,大量纤维素被降解,导致了沼渣中的纤维素含量降低,木质素含量相对提高,使得沼渣的最大失重速率明显降低。当温度到达 850℃ 时,玉米秸秆与其发酵沼渣的残炭率 S 有明显差异。玉米秸秆原样的 S 值仅为

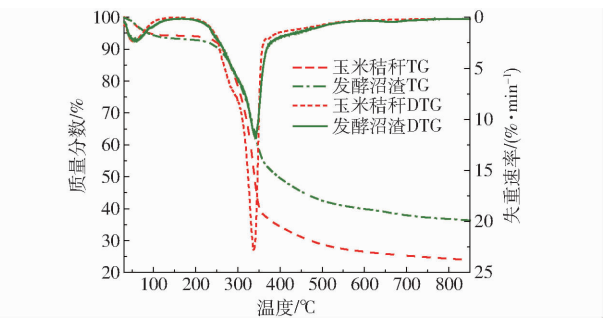


图2 升温速率为20℃/min玉米秸秆及其发酵沼渣TG与DTG曲线

Fig.2 TG and DTG curves of corn stover and its fermentation residue (20℃/min)

23%,而沼渣则高达36%,这一方面与沼渣中的木质素含量增加有关^[17],另一方面也与玉米秸秆发酵过程中培养基的添加有关,研究证明,金属阳离子可以促进生物质热解过程中焦炭的产生^[18]。

表4 玉米秸秆及其发酵沼渣热解特性参数							
Tab.4 Pyrolytic parameters of corn stover and its fermentation residue							
样品	$T_s/^\circ\text{C}$	$D_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$D_{\text{avg}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{1/2}/^\circ\text{C}$	$V/\%$	D
玉米秸秆	235	23.34	337	1.86	80	76.2	5.22×10^{-4}
发酵沼渣	225	12.06	341	1.55	110	63.6	1.41×10^{-4}

2.3 热解动力学分析

图3a、3b分别为基于FWO法得到的玉米秸秆及其发酵沼渣的lgβ与1/T线性拟合图,图4a、4b分别为基于Starink法得到的玉米秸秆及其发酵沼渣的lg(β/T^{1.8})与1/T线性拟合图。转化率从0.1到0.8,步长为0.1。由于当α=0.9时,拟合曲线的决定系数R²很低,所以将其排除。通过FWO和Starink法得到的玉米秸秆及其发酵沼渣的活化能分布如表5所示。结果显示两种方法计算得到的活化能非常接近,而且R²均在0.96以上。说明通过这种无函数模式获得的拟合结果以及活化能较为可靠。玉米秸秆与其发酵沼渣的活化能均随着转化率的变化而变化,整体呈递增关系。转化率α为0.1

两者的热解特性参数如表4所示。其中, T_s 为挥发分初始析出温度; D_{avg} 为挥发分平均失重速率; $T_{1/2}$ 为热解峰温度区间的一半,即其半峰宽度; V 则为样品最终的挥发率。本文在傅旭峰等^[19]研究基础上,引入综合特性指数 D ,用来表征样品热解挥发分析出的难易程度, D 值越高说明样品越容易分解,计算公式为

$$D = D_{\max} D_{\text{avg}} V / (T_s T_{\max} T_{1/2}) \tag{9}$$

由表4可见,玉米秸秆的综合特性指数高于发酵沼渣,分别为 5.22×10^{-4} 与 1.41×10^{-4} ,说明玉米秸秆更容易受热分解挥发,这一方面与玉米秸秆中的挥发分含量高有关,另一方面则与玉米秸秆在发酵过程中的组分变化有关,其中纤维素含量的降低、木质素含量的升高以及金属阳离子的添加均降低了发酵沼渣的热解综合特性指数。

时的活化能较低,尤其是沼渣活化能Starink计算值仅为12.61 kJ/mol。在0.1<α<0.7范围内,其活化能增幅小,较为稳定,玉米秸秆原样与其发酵沼渣的活化能分别在94.86~119.36 kJ/mol和91.49~105.02 kJ/mol之间;而转化率α达到0.8时,活化能均有较大提高,分别达到了145.48 kJ/mol和130.52 kJ/mol。

在3个升温速率下,当转化率为0.1时,玉米秸秆对应的热解温度为241~247℃,此时失重是由水分、半纤维素、木质素以及抽提物等的挥发析出造成的,所以此时活化能较低;而发酵沼渣对应的热解温度仅为123~135℃,此时的失重则主要由水分析出引起的,此时的活化能最低,仅为12.61 kJ/mol,与

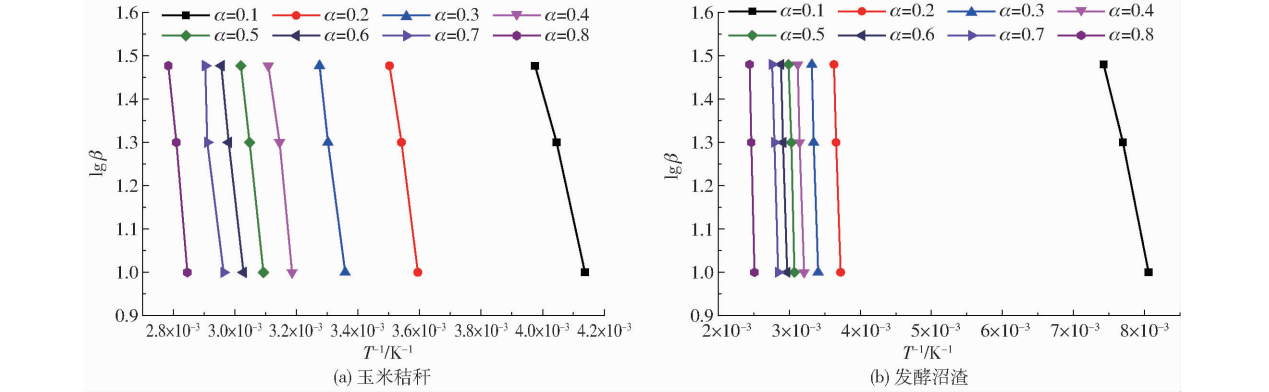


图3 FWO法线性拟合图

Fig.3 Linear fitting results by FWO method

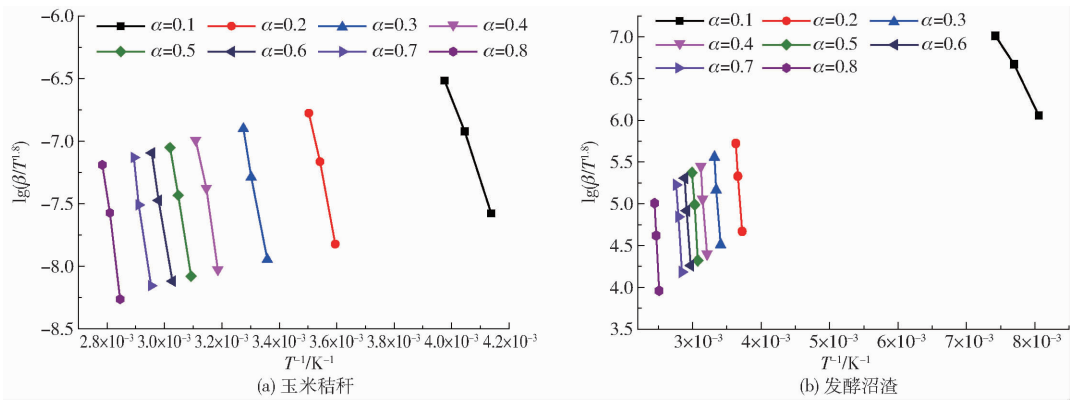


图 4 Starink 法线性拟合图

Fig. 4 Linear fitting results by Starink method

表 5 不同转化率下玉米秸秆及其发酵沼渣活化能与决定系数

Tab. 5 Activation energy and R^2 of corn stover and its fermentation residue under different conversions

转化率	玉米秸秆				发酵沼渣			
	FWO 法		Starink 法		FWO 法		Starink 法	
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
0.1	53.88	0.982	54.60	0.984	44.78	0.992	12.61	0.986
0.2	94.76	0.993	94.86	0.993	91.49	0.992	91.29	0.994
0.3	103.21	0.996	103.20	0.996	93.61	0.978	93.71	0.979
0.4	112.25	0.970	111.21	0.970	95.19	0.974	94.96	0.974
0.5	118.65	0.999	116.79	0.992	105.02	0.975	104.85	0.969
0.6	119.36	0.996	117.12	0.994	97.91	0.990	97.38	0.991
0.7	129.24	0.972	126.87	0.981	103.69	0.997	103.11	0.995
0.8	141.50	0.993	145.48	0.989	130.51	0.999	130.52	0.999

陈登宇等^[20]得到的生物质热解干燥活化能数值类似;当转化率提高到 0.2~0.3 时,对应热解温度在 282~305℃ 之间,此温度范围处于纤维素快速热解初始温度区域,此时活化能数值将进入一个相对稳定的时期;而转化率达到 0.8 时,对应热解温度在 380~408℃ 之间,开始进入炭化阶段,活化能明显提高,生物质到热解后期,前期生成的大孔隙结构出现坍塌,进入扩散控制期,限制了反应的进行^[21]。

从整体来看,玉米秸秆的活化能高于其发酵沼渣,两者活化能分布均有较大变化,说明玉米秸秆及其发酵沼渣的热解是一个复杂的反应体系。两者活化能的差异主要是由其各组分含量以及其热解特性差异造成的。玉米秸秆厌氧发酵的过程不仅破坏了其原始状态下的表面光滑结构,保留了较大比例的木质素以及部分的纤维素与半纤维素,而且,由于厌氧发酵后灰分相对含量大幅增加,增加了其金属阳离子的含量。研究表明纤维素、半纤维素和木质素的活化能排序从大到小依次为纤维素、半纤维素、木质素^[22],此外,金属阳离子的存在也降低了热解活化能^[23],与本文的试验结果分析一致。

2.4 热解机理函数推断

表 6 为常用固态反应动力学机理函数,其关系

曲线如图 5 所示。图中 S1 为 20℃/min 升温速率下玉米秸秆试验曲线,S2 为相同升温速率下发酵沼渣试验曲线,标准曲线编号则分别与表 6(表中 n 为反应级数)编号对应。

由图 5 可知,S1 与 S2 的整体趋势一致,当转化率 α 小于 0.6 时,两条曲线均与编号为 12 的标准曲线最为接近,即反应级数 $n=2$;当转化率大于 0.6 时,则没有明显的机理函数对应的标准曲线与试验曲线最为接近。分界点温度在 340~350℃,与样品的最大失重速率对应温度 T_{max} 一致。许多研究认为可以根据此分界点将生物质热解分成 2 个阶段,例如冯宜鹏等^[24]利用 Malek 法对松木粉的热解动力学进行了分析,以转化率 0.55~0.6 范围为分界点将其分为两段,分别对应反应级数 $n=2$ 机理与随机成核、随后成长 $n=1/3$ 机理;陈鸿伟等^[25]通过 Malek 法分析认为稻壳热解也可分为 2 个阶段,分别对应一维扩散模型(D1)与随机成核随后生长(F1)模型,分界点也为 DTG 峰值对应温度点。所以,此处认为样品快速热解过程可分为 2 个阶段,分界点为转化率为 0.6 处附近。将获得的几个较为接近的机理函数代入到 Coats-Redfern 积分法计算动力学参数,通过其线性关系和活化能对机理函数进

表 6 常用固态反应动力学机理函数
Tab.6 Reaction kinetic mechanism function

代号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$
1	Parabola 法则	一维扩散 (D1)	α^2	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$
2	Valensi 方程	二维扩散 (D2)	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
3	Jander 方程	三维扩散,球形对称 (D3)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
4	Ginstling - Brounshtein 方程	三维扩散,圆柱形对称 (D4)	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$
5	Avrami - Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n = 1/2$ (A2)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
6	Avrami - Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n = 1/3$ (A3)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
7	Mamle 单行法则	随机成核随后生长,假设 每个颗粒只有一个核心 (F1)	$-\ln(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$
8	二级	化学反应 (F2)	$(1 - \alpha)^{-1}$	$(1 - \alpha)^2$
9	三级	化学反应 (F3)	$(1 - \alpha)^{-2}$	$\frac{1}{2}(1 - \alpha)^3$
10	收缩圆柱体 (面积)	相界面反应,圆柱形对称 (R2)	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
11	收缩球状 (体积)	相界面反应,球形对称 (R3)	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
12	反应级数	$n = 2$	$1 - (1 - \alpha)^2$	$\frac{1}{2}(1 - \alpha)^{-1}$

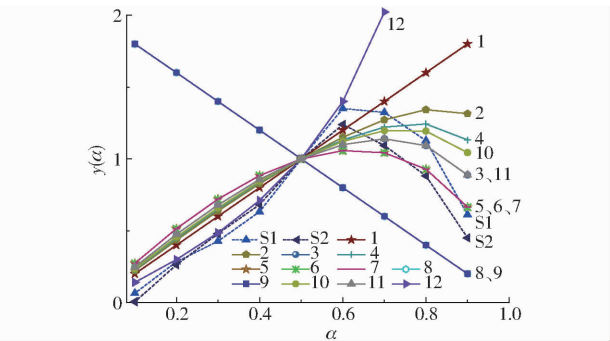


图 5 $y(\alpha)$ 与 α 关系图

Fig.5 Relationship between $y(\alpha)$ and α

行验证,最终判定二者主要热解阶段的最概然机理函数,其结果如表 7 所示。

由表 7 中可以看出,玉米秸秆及其发酵沼渣第 1 反应阶段线性拟合决定系数较高,且计算所得活化能在上文计算所得活化能范围内,略低于 2 种方法的平均值。所以,两者主要热解阶段的第 1 阶段均可由反应级数 $n = 2$ 的机理函数模型进行描述。玉米秸秆第 2 反应阶段 D2、D3、D4、A3 和 F1 机理模型的线性拟合度均在 0.9 以上,拟合精度较高,在这 5 种机理模型中,D4 机理模型计算所得活化能为

表 7 玉米秸秆及其发酵沼渣不同机理函数的动力学参数

Tab.7 Kinetics parameters of different reaction mechanism functions of corn stover and its fermentation residue						
原料	热解阶段	温度范围/℃	机理函数	拟合方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
玉米秸秆	第 1 阶段	260 ~ 340	反应级数 ($n = 2$)	$y = 8.76x + 5.12$	72.85	0.997
		350 ~ 460	D2	$y = 10.16x + 6.15$	84.50	0.916
		350 ~ 460	D3	$y = 19.79x + 5.95$	164.51	0.976
		350 ~ 460	D4	$y = 13.27x + 6.59$	110.34	0.948
	第 2 阶段	350 ~ 460	A2	$y = -2.56x + 6.59$	-21.32	0.872
		350 ~ 460	A3	$y = -6.28x + 6.91$	-52.19	0.986
		350 ~ 460	F1	$y = 8.57x + 5.66$	71.31	0.963
		350 ~ 460	R2	$y = 0.69x + 6.77$	5.70	0.068
		350 ~ 460	R2	$y = 3.04x + 6.74$	25.28	0.755
发酵沼渣	第 1 阶段	260 ~ 340	反应级数 ($n = 2$)	$y = 7.34x + 7.44$	61.02	0.999
		360 ~ 470	D2	$y = 3.30x + 6.54$	27.41	0.494
		360 ~ 470	D3	$y = 12.09x + 6.35$	100.53	0.909
		360 ~ 470	D4	$y = 6.10x + 7.00$	50.70	0.756
	第 2 阶段	360 ~ 470	A2	$y = -4.48x + 6.68$	-37.23	0.922
		360 ~ 470	A3	$y = -7.49x + 6.96$	-62.24	0.984
		360 ~ 470	F1	$y = 4.55x + 5.83$	37.82	0.787
		360 ~ 470	R2	$y = -2.86x + 6.96$	-23.80	0.687
		360 ~ 470	R2	$y = -0.70x + 6.93$	-5.87	0.028

110.34 kJ/mol, 与前文计算活化能最为接近, 所以玉米秸秆第 2 反应阶段的最概然机理函数为 D4 机理。发酵沼渣第 2 反应阶段拟合精度较高的机理函数模型有 D3、A2 和 A3 三种, 其中只有 D3 机理模型计算所得活化能为正值, 且在前文计算所得活化能范围内, 所以发酵沼渣第 2 反应阶段的最概然机理函数为 D3 机理。玉米秸秆及其发酵沼渣利用 Coats - Redfern 法计算所得活化能皆略低于 FWO 法和 Starink 法计算所得活化能。由于 Coats - Redfern 法是把热解过程看作为单一反应, 求出的活化能值应该是热解过程活化能变化的平均值, 低于其他方法求出的活化能, 此结果与宋春财等^[26]研究结果相吻合。二者第 2 反应阶段的最概然机理函数都属于三维扩散机理。但由于厌氧发酵过程使得玉米秸秆组分含量及形态结构发生变化, 使得其进入扩散控制期时三维扩散形式有所不同。

3 结论

(1) 玉米秸秆经过厌氧发酵后, 半纤维素与纤维素相对含量分别降低了 39.94% 与 30.96%, 木质素相对含量增加了 109.14%, 挥发分含量减少 19.48%, 固定碳含量增加 27.87%, 致使其热解过

程中发酵沼渣最大失重速率减小, 且残炭率增加了 13%。同时氧元素含量减少 24.25%, 有利于提高生物燃料品质。

(2) 分别采用 FWO 法和 Starink 法对玉米秸秆及其发酵沼渣的热解动力学进行研究, 结果表明, 发酵沼渣的活化能主要分布在 91 ~ 130 kJ/mol 之间, 低于玉米秸秆原样, 说明沼气发酵过程可以降低原料热解活化能。且其热解活化能随着转化率的增加而逐渐增加, 其热解过程是一个极其复杂的多步反应过程。

(3) 利用 Malek 法对其快速热解阶段的最概然机理函数进行了探讨, 并利用 Coats - Redfern 积分法对所得最概然机理函数进行验证, 结果表明, 二者机理函数曲线整体趋势基本一致, 可分为两阶段反应, 当转化率 α 小于 0.6 时, 为第 1 反应阶段, 都可由反应级数 $n = 2$ 机理模型进行描述, 当 α 大于 0.6 时, 为第 2 反应阶段, 二者的最概然机理函数都为三维扩散机理, 其中玉米秸秆更符合圆柱形对称三维扩散机理(D4), 发酵沼渣更符合球形对称三维扩散机理(D3), 说明玉米秸秆及其发酵沼渣热解机理基本相同, 主要差别在于反应进入扩散控制期, 其三维扩散形式有所不同。

参 考 文 献

- 1 刘研萍, 文雪, 张继方, 等. 秸秆沼渣中重金属的安全风险分析[J]. 中国沼气, 2014, 32(1): 90 - 94.
LIU Yanping, WEN Xue, ZHANG Jifang, et al. Safety risk analysis of heavy metals in straw biogas residue [J]. China Biogas, 2014, 32(1): 90 - 94. (in Chinese)
- 2 LI Y, ZHANG R, HE Y, et al. Anaerobic co-digestion of chicken manure and corn stover in batch and continuously stirred tank reactor (CSTR) [J]. Bioresource Technology, 2014, 156: 342 - 347.
- 3 LIANG S, HAN Y, WEI L, et al. Production and characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of potato peel wastes [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2014, 5(3): 237 - 246.
- 4 NEUMANN J, BINDER S, APFELBACHER A, et al. Production and characterization of a new quality pyrolysis oil, char and syngas from digestate-introducing the thermo-catalytic reforming process [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 137 - 142.
- 5 WANG T, YE X, YIN J, et al. Fast pyrolysis product distribution of biopretreated corn stalk by methanogen [J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 812 - 815.
- 6 WANG T, YE X, YIN J, et al. Effects of biopretreatment on pyrolysis behaviors of corn stalk by methanogen [J]. Bioresource Technology, 2014, 164: 416 - 419.
- 7 赖艳华, 吕明新, 马春元, 等. 秸秆类生物质热解特性及其动力学研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(2): 203 - 206.
LAI Yanhua, LÜ Mingxin, MA Chunyuan, et al. Study on the characteristics and dynamics of pyrolysis process agricultural residues [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2002, 23(2): 203 - 206. (in Chinese)
- 8 李永玲, 吴占松. 秸秆热解特性及热解动力学研究[J]. 热力发电, 2008, 37(7): 1 - 5.
LI Yongling, WU Zhansong. Study on characters and dynamics concerning pyrolysis of corn stalks [J]. Thermal Power Generation, 2008, 37(7): 1 - 5. (in Chinese)
- 9 樊永胜, 蔡忆昔, 李小华, 等. 基于 SLMD 的生物质热解动力学预测模型[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(5): 179 - 184.
http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150524&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.05.024.
FAN Yongsheng, CAI Yixi, LI Xiaohua, et al. Prediction model of biomass pyrolysis kinetic based on SLMD [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(5): 179 - 184. (in Chinese)
- 10 张晓东, 许敏, 孙荣峰, 等. 玉米秸热解动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(1): 123 - 125.
ZHANG Xiaodong, XU Min, SUN Rongfeng, et al. Study on the kinetics of corn stalk pyrolysis by TG-DTG analysis [J]. Journal

- of Fuel Chemistry and Technology, 2006,34(1):123 – 125. (in Chinese)
- 11 田宜水,王茹. 基于多升温速率法的典型生物质热动力学分析[J]. 农业工程学报, 2016,32(3):234 – 240.
TIAN Yishui, WANG Ru. Thermokinetics analysis of biomass based on model-free different heating rate method [J]. Transactions of the CSAE, 2016,32(3):234 – 240. (in Chinese)
- 12 李连华,马隆龙,袁振宏,等. 农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2007,26(1):335 – 338.
LI Lianhua, MA Longlong, YUAN Zhenhong, et al. Study on anaerobic digestion of straw stalk [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(1):335 – 338. (in Chinese)
- 13 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- 14 马中青,支维剑,叶结旺,等. 基于 TGA – FTIR 和无模式函数积分法的稻壳热解机理研究[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(3):28 – 33.
MA Zhongqing, ZHI Weijian, YE Jiewang, et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of rice husk using TGA – FTIR and model-free integral methods [J]. Biomass Chemical Engineering, 2015,49(3):28 – 33. (in Chinese)
- 15 GEORGE S, PANAGIOTIS G, PANAGIOTIS B, et al. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and wastederived feedstock [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006,45(11):3791 – 3799.
- 16 黄娜,高岱巍,李建伟,等. 生物质三组分热解反应及动力学的比较[J]. 北京化工大学学报, 2007,34(5):462 – 466.
HUANG Na, GAO Daiwei, LI Jianwei, et al. Comparison of the pyrolysis and kinetics of three components of biomass [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2007,34(5):462 – 466. (in Chinese)
- 17 李小华,焦丽华,樊永胜,等. 纤维素木聚糖和木质素含量对生物质热解特性及产物的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(13):236 – 243.
LI Xiaohua, JIAO Lihua, FAN Yongsheng, et al. Effects of cellulose, xylan and lignin content on biomass pyrolysis characteristics and product distribution [J]. Transactions of the CSAE, 2015,31(13):236 – 243. (in Chinese)
- 18 NOWAKOWSKI D J, JONES J M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008,83(1):12 – 25.
- 19 傅旭峰,仲兆平,肖刚,等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. 农业工程学报, 2009,25(1):199 – 202.
FU Xufeng, ZHONG Zhaoping, XIAO Gang, et al. Comparative study on pyrolysis characteristics and dynamics of grass biomass [J]. Transactions of the CSAE, 2009,25(1):199 – 202. (in Chinese)
- 20 陈登宇,朱锡锋. 生物质热反应机理与活化能确定方法 I. 干燥段研究[J]. 燃料化学学报, 2011,39(8):580 – 584.
CHEN Dengyu, ZHU Xifeng. Thermal reaction mechanism of biomass and determination of activation energy [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011,39(8):580 – 584. (in Chinese)
- 21 谢华清,于庆波,秦勤,等. 生物质热解过程两种动力学分析方法的比较[J]. 东北大学学报:自然科学版, 2013,34(6): 845 – 848.
XIE Huaqing, YU Qingbo, QIN Qin, et al. Comparison of two kinetic analysis methods for biomass pyrolysis processes [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2013,34(6):845 – 848. (in Chinese)
- 22 胡松, ANDREAS Jess, 向军, 等. 基于不同三组分模型解析生物质热解过程[J]. 化工学报, 2007,58(10):2580 – 2586.
HU Song, ANDREAS Jess, XIANG Jun, et al. Kinetic study of biomass pyrolysis based on different three-pseudocomponent models [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007,58(10):2580 – 2586. (in Chinese)
- 23 廖艳芬,王树荣,骆仲泐,等. 氯化钙催化纤维素热裂解动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2005,33(6):692 – 697.
LIAO Yanfen, WANG Shurong, LUO Zhongyang, et al. Kinetics analysis of cellulose pyrolysis catalyzed by calcium chloride [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005,33(6):692 – 697. (in Chinese)
- 24 冯宜鹏,王小波,赵增立,等. 松木粉加压热解气化动力学特性[J]. 农业工程学报, 2016,32(2):205 – 211.
FENG Yipeng, WANG Xiaobo, ZHAO Zengli, et al. Kinetics characteristics of pressurized pyrolysis and gasification of pine powder [J]. Transactions of the CSAE, 2016,32(2):205 – 211. (in Chinese)
- 25 陈鸿伟,王威威,黄新章,等. 纤维素生物质热解试验及其最概然机理函数[J]. 动力工程学报, 2011,31(9):709 – 714.
CHEN Hongwei, WANG Weiwei, HUANG Xinzhang, et al. Pyrolysis experiments of cellulosic biomass and the most probable mechanism function [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2011,31(9):709 – 714. (in Chinese)
- 26 宋春财,胡浩权,朱盛维,等. 生物质秸秆热重分析及几种动力学模型结果比较[J]. 燃料化学学报, 2003,31(4):311 – 316.
SONG Chuncai, HU Haoquan, ZHU Shengwei, et al. Biomass pyrolysis and its kinetic parameters with different methods [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003,31(4):311 – 316. (in Chinese)