

采用热重与红外光谱联用研究玉米秸秆热解

徐 砚¹ 朱群益² 宋绍国³

(1. 哈尔滨电力职业技术学院 动力工程系 黑龙江 哈尔滨 150030;

2. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院 黑龙江 哈尔滨 150001;

3. 黑龙江省火电第三工程公司 黑龙江 哈尔滨 150016)

摘 要: 采用热重与红外光谱联用技术(TG—FTIR) ,在升温速率为 20 ℃ /min 下 ,对玉米秸秆各部分(秸秆皮、秸秆瓢、叶子及苞叶) 的热解产物及析出过程进行了实验研究。实验结果表明 ,玉米秸秆各部分的热解产物主要为 CO₂、CO、CH₄、H₂O ,同时含有少量的丙酸类物质; 秸秆皮和秸秆瓢热解气体的析出呈单峰形状 ,而叶子和苞叶热解气体的析出呈双峰形状; 玉米秸秆各部分的热解最大失重率对应的热解温度约为 360 ~ 371 ℃ ,相差较小; 对玉米秸秆的同一部分 ,主要热解产物的最大失重率对应的热解温度基本相同。

关 键 词: 热重分析; 傅里叶红外光谱; 玉米秸秆; 热解

中图分类号: TK62 文献标识码: B

引 言

目前 ,我国秸秆类生物质能源主要采用直接燃烧进行利用 ,利用效率低且污染环境; 国内生物质液化技术尚处于实验室研究阶段 ,而生物质气化技术相对较简单 ,易于推广应用。生物质气化技术的关键在于研究不同生物质燃料的热解气化特性 ,为此许多研究者采用不同的实验方法对生物质热解特性进行研究^[1~3]。

本研究采用热重分析与红外光谱联用技术(TG—FTIR) 对玉米秸秆各部分(秸秆皮、秸秆瓢、叶子及苞叶) 的热解产物及析出过程进行研究 ,以期更深入地掌握玉米秸秆的热解规律 ,为玉米秸秆的热解机理研究及玉米秸秆气化装置的设计提供参考。

1 实验仪器与方法

热重分析仪为瑞士 METTLER - TOLEDO 公司生产的 TGA/SDTA851e 型热天平 ,试样容器为直径 12 mm 的圆柱形 Al₂O₃ 坩埚 ,容积为 900 μL。采用美国 Thermo - Electron Scientific Instruments Corp 公

司生产的 Nicolet5700 型傅立叶变换红外光谱仪。热解产生的气体通入红外光谱仪中的气体池中进行实时检测 ,气体池容积为 49 mL ,光程长 17 cm。

采用高纯氮进行热解实验 ,实验中热天平的保护气体流量为 20 mL/min ,吹扫气体流量为 130 mL/min ,升温速率为 20 ℃ /min。热天平与红外光谱仪同时记录数据 ,气体输送管温度为 180 ℃ ,气体池温度为 220 ℃。实验步骤: 对秸秆皮、苞叶及叶子装入约 40 mg 的样品 ,对秸秆瓢装入约 10 mg 的样品; 通入氮气吹扫约 1 h 后 ,开始升温至 40 ℃ 并恒温 5 min ,进一步去除热天平中的空气; 继续升温至 105 ℃ 时并恒温 5 min ,去除生物质中的外在水分; 最后加热至 900 ℃ 并恒温 10 min。

每个热解实验结束后 ,在相同实验条件下进行空坩埚的热重实验 ,得到空坩埚时的 DTG 曲线 ,以此曲线为基准修正热解实验得到的 DTG 曲线 ,消除由于热天平自身原因带来的误差^[4]。

2 实验样品

选用哈尔滨某一地区的玉米秸秆 ,经自然风干后 ,分别取用秸秆皮、秸秆瓢、叶子及苞叶 ,经破碎筛分后得样品的粒径为 0.6 ~ 1 mm ,平均粒径为 0.77 mm。样品的元素分析及工业分析如表 1 所示 ,组分分析如表 2 所示。

表 1 样品的工业分析及元素分析(%)

Tab. 1 Industrial and element analysis of the specimen(%)

样品	工业分析					元素分析			
	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	O _{ad}
秸秆皮	9.14	73.91	2.46	14.49	43.65	5.16	0.42	0.03	39.14
秸秆瓢	10.72	74.30	1.82	13.16	43.33	5.27	0.57	0.05	37.78
苞叶	7.90	75.68	2.83	13.59	42.87	5.16	0.55	0.06	39.26
叶子	9.29	69.95	7.12	13.64	41.19	4.74	0.73	0.05	38.77

收稿日期: 2011 - 03 - 10; 修订日期: 2011 - 09 - 20

作者简介: 徐 砚(1961 -) ,女 ,黑龙江哈尔滨人 ,哈尔滨电力职业技术学院副教授。

表 2 样品的组分分析(%)

Tab. 2 Composition analysis of the specimen(%)

样品	纤维素	半纤维素	木质素
秸秆皮	23.75	16.83	40.41
秸秆瓢	17.49	20.04	40.36
苞叶	45.28	32.88	10.11
叶子	38.08	23.57	15.82

由表 1 可知,玉米秸秆各部分的工业分析及元素分析差别不大,只是叶子的灰分及含氮量相对较大。由表 2 可知,试样的主要组分为纤维素、半纤维素和木质素 3 种组分的质量总和在 80% 以上;苞叶和叶子的纤维素和半纤维素含量较高,而秸秆皮和秸秆瓢的木质素含量较高。

3 实验结果及分析

3.1 热解及热解气体吸光率实验结果

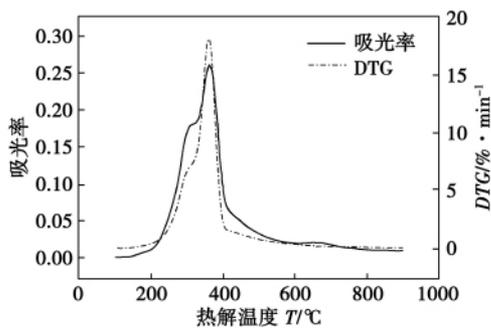


图 1 秸秆皮热解及热解气体吸光率实验结果

Fig. 1 Test results of the pyrolysis of straw stalk husk and the absorbance of pyrolytic gases

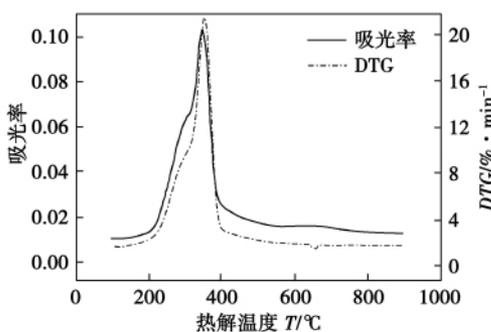


图 2 秸秆瓢热解及热解气体吸光率实验结果

Fig. 2 Test results of the pyrolysis of straw stalk flesh and the absorbance of pyrolytic gases

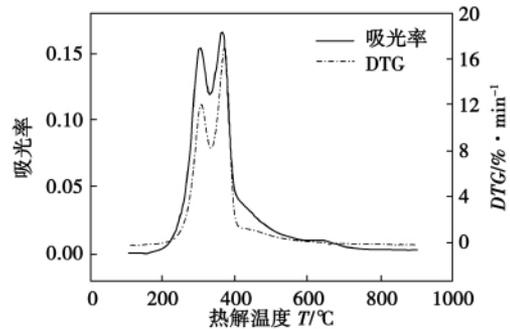


图 3 苞叶热解及热解气体吸光率实验结果

Fig. 3 Test results of the pyrolysis of bracts and the absorbance of pyrolytic gases

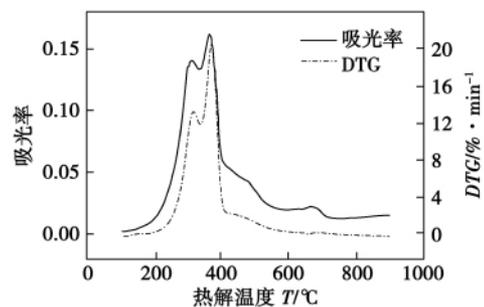


图 4 叶子热解及热解气体吸光率实验结果

Fig. 4 Test results of the pyrolysis of leaves and the absorbance of pyrolytic gases

图 1 ~ 图 4 为玉米秸秆不同部分的热解 DTG 及热解气体吸光率实验结果,图中 DTG 表示微商热重法,DTG 的曲线表示质量随时间的变化率与温度的函数关系。图中吸光率指光线通过气体产物前的入射光强度与该光线通过气体产物后的透射光强度比值的对数,吸光率越大,气体的浓度越大。

由图 1 ~ 图 4 可知,样品各组分热解 DTG 曲线与气体吸光率曲线变化规律相同。在 105 ~ 200 °C 区间,试样只发生微量的失重,这时生物质发生解聚、一些内部重组及原料的改性,释放出小分子量的化合物,如 CO_2 、 CO 、 H_2O 等^[5]; 225 °C 以后,生物质中的有机组分发生较大的热分解,开始形成较大的失重,主要热解阶段在 220 ~ 450 °C 之间;在 DTG 曲线平缓阶段,由热解气体吸光率曲线可知有少量的气体析出。秸秆皮及秸秆瓢的 DTG 曲线及热解气体吸光率曲线呈单峰形状,而苞叶和叶子的 DTG 曲线及热解气体吸光率曲线最高峰之前有一个侧峰,呈双峰形状。这与玉米秸秆不同部分的纤维素、半纤维素和木质素的含量有关。半纤维素首先在 200 °C 以下开始初步软化,然后在 200 ~ 260 °C 之间发生

分解,产生挥发性产物;纤维素在 200 ~ 400 °C 之间开始软化,在 240 ~ 350 °C 之间发生分解,大部分也是生成挥发性物质;木质素的分解温度最宽,在 200 °C 以下开始软化,但分解主要发生在 280 ~ 500 °C,大部分分解为炭^[6]。苞叶和叶子的半纤维素含量较高,因此在 DTG 曲线上形成了两个明显分离的峰,而对于半纤维素含量相对较低的秸秆皮和秸秆瓢,原来分离的两个峰就可能合并成一个较宽的峰。

秸秆皮、秸秆瓢、苞叶及叶子的热解最大失重率及最大气体吸光率处对应的热解温度分别为:363.0、359.5、368.4 和 371.1 °C,相差约 10 °C;而苞叶和叶子的热解 DTG 曲线上第一个峰对应的热解温度为 305.2 和 316.3 °C。

3.2 气体最大吸光率处热解气体成份分析

由于热解气体成份较复杂,因此只对几种主要气体进行分析。以秸秆皮为例,图 5 为秸秆皮在热解温度为 363 °C 处热解气体最大吸光率处图谱。采用与纯物质标准谱图对比差减方法,以及对未知物质谱图图库搜索等分析可知^[7],秸秆皮在此热解温度点析出的气体包括 CO、CO₂、CH₄、H₂O 等,同时含有一定量的丙酸类物质。

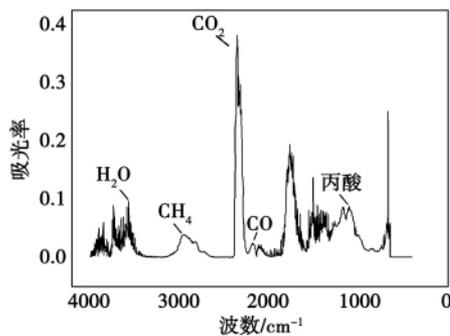


图 5 秸秆皮热解气体最大吸光率谱图

Fig. 5 Spectrum of the maximal absorbance of pyrolytic gases of straw stalk husk

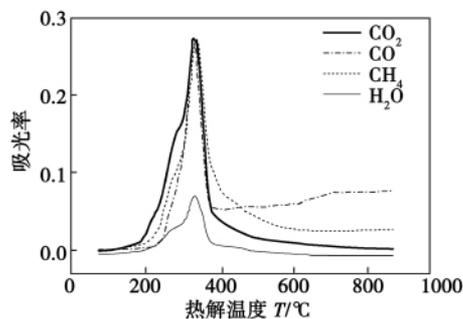


图 6 秸秆皮热解过程中析出气体吸收光谱

Fig. 6 Spectrum of separated gases in the pyrolytic process of straw stalk husk

3.3 热解过程中气体产物成分分析

根据几种主要热解气体红外吸收谱特征峰波数,采用 OMNIC 软件,得到玉米秸秆不同部分在热解温度 105 ~ 900 °C 间的几种主要气体产物吸收谱,如图 6 ~ 图 9 所示。

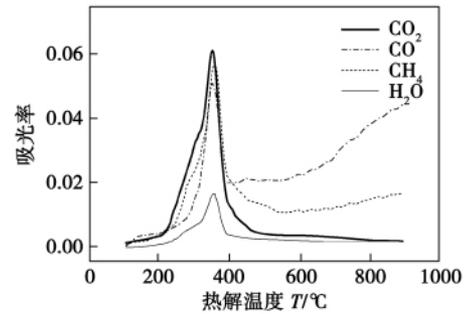


图 7 秸秆瓢热解过程中析出气体吸收光谱

Fig. 7 Spectrum of separated gases in the pyrolytic process of straw stalk flesh

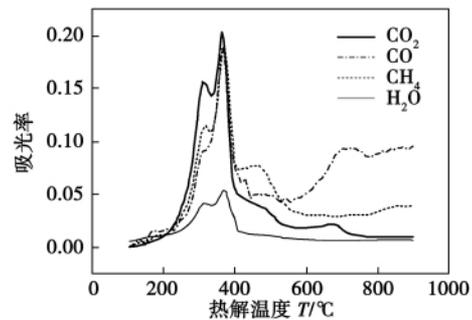


图 8 叶子热解过程中析出气体吸收光谱

Fig. 8 Spectrum of separated gases in the pyrolytic process of leaves

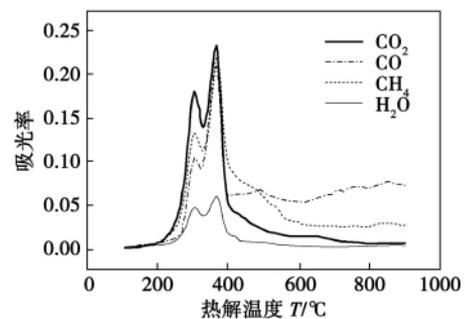


图 9 苞叶热解过程中析出气体吸收光谱

Fig. 9 Spectrum of separated gases in the pyrolytic process of bracts

由图 6 ~ 图 9 可知,对玉米秸秆的同一部分,不同气体最大析出率对应的热解温度几乎相同;对玉

米秸秆的不同部分,气体最大析出率对应的热解温度约为 360 ~ 371 °C; 秸秆皮和秸秆瓢热解气体的析出呈单峰形状,而苞叶和叶子热解气体的析出呈双峰形状; 450 °C 以后,CO₂和 H₂O 的析出逐渐减少,但仍有一定量的 CO 和 CH₄ 稳定析出,且 CO 在 600 °C 以后析出量有所增加; 这是由于二次反应的结果,一方面随着温度的增加,小分子的醛类、醇类脱氢反应分解为 CO,另外在高温段,随着焦炭的生成,与 CO₂ 发生了一定的还原反应,造成了 CO 含量的增大。500 °C 以后,CH₄ 的量明显高于 CO₂ 和 H₂O 的量,但低于 CO 的量,除了秸秆瓢在后来略有上扬的趋势外,其它试样的 CH₄ 的析出较为平缓; 其主要原因是由于生物质纤维素、半纤维素及木质素的分子结构都是环状结构的葡萄糖基、己、戊糖基或苯基等单元通过 C-C 键或 C-O-C 键连接而成,在热解反应中,C-O-C 键比 C-C 键容易断裂,因此在 500 °C 以下时,有机分子首先发生的裂解反应是 C-O-C 键断裂,或侧链键断裂形成部分小分子碳氢化合物,当温度超过 500 °C 后,C-C 键开始断裂,形成较小的碳氢化合物,这就造成了甲烷的量有所增多。

实验结果表明,玉米秸秆各组成部分的热解特性差异不大,即表现为各组成部分的热解成分基本相同、最大热解速率对应的热解温度及热解温度区间相差较小、热解气体产量基本相同。

4 结 论

采用 TG-FTIR 连用技术,对玉米秸秆的各部分进行了热解研究,实验得到结论:

(1) 热解气体产物中主要以 CO₂、CO、CH₄、H₂O 等气体为主,并含有少量的丙酸类物质; 秸秆皮及秸秆瓢热解气体的析出呈单峰形状,而苞叶和叶子热解气体的析出呈双峰形状;

(2) 玉米秸秆各组成部分的热解特性差异不大,可忽略玉米秸秆作为燃料利用时各部分热解特性的差异;

根据热解实验所得的定性结果,提出了玉米秸秆作为燃料利用的一些使用建议。

参考文献:

[1] CAI J M, LIU R H. New distributed activation energy model: numerical solution and application to pyrolysis kinetics of some types of biomass [J]. *Bioresource Technology* 2008, 99: 2795 - 2799.

- [2] CAO Q, XIE K C, BAO W R, et al. Pyrolytic behavior of waste corn cob [J]. *Bioresource Technology* 2004, 94: 83 - 89.
- [3] ZABANIOTOU A A, KANTARELIS E K, THEODOROPOULOS D C. Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: laboratory study pyrolysis and kinetics [J]. *Bioresource Technology* 2008, 99: 3174 - 3181.
- [4] 朱群益, 秦裕琨, 吴少华. 不同热天平煤粉燃烧特性试验差异的原因分析 [J]. *热能动力工程* 2002, 17(4): 363 - 366.
ZHU Qun-yi, QIN Yu-kun, WU Shao-hua. Analysis of the causes for the difference between the thermal scale-based tests of pulverized coal combustion characteristics [J]. *Engineering for Thermal Energy and Power* 2002, 17(4): 363 - 366.
- [5] 赵明, 吴文权, 卢玫. 稻秆的热解动力学研究 [J]. *农业工程学报* 2002(1): 107 - 110.
ZHAO Ming, WU Wen-quan, LU Mei. Study of the pyrolytic dynamics of straw stalk [J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2002, 1: 107 - 110.
- [6] WANG G, LI W, LI B Q, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas [J]. *Fuel*, 2008, 87: 552 - 558.
- [7] LI S, Lyons H J, Banyasz J, et al. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis [J]. *Fuel* 2001, 80: 1809 - 1817.

(丛敏编辑)

• 书 讯 •

《燃气轮机传热和冷却技术》

在简要介绍燃气轮机传热和冷却技术的基本原理基础上,系统全面和深入地阐述透平静叶片与动叶片的传热和冷却技术及研究方法。内容包括对流冷却、气膜冷却、内部冷却、旋转状态下得内部冷却、试验方法和数值模拟方法。书中收集并综合了介绍在大量文献与专著中研究成果,全书内容翔实新颖。

本书主要内容:

燃气轮机传热和冷却问题的综述

叶片的现代冷却技术

燃气轮机传热和冷却的现代试验研究方法

燃气轮机传热和冷却性能的先进数值计算模型

对该领域今后研究工作的建议

本书具有 700 多幅插图,对燃气轮机系统分析、设计与试验的人员具有很高的利用价值。

本书作者为〔美〕韩介勤桑地普·杜达斯瑞纳斯·艾卡德。

(College of Energy Source and Power Engineering ,Shanghai University of Science and Technology ,Shanghai ,China ,Post Code: 200093) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2012 27(1) . -122 ~ 125

In the light of the problem that non-uniform light stains in a common photovoltaic concentration system lead to a degradation of the performance of a cell , designed and set up was a disk type photovoltaic concentration power generation system with a two-stage concentrator with the structure and working principle of the system being described and an outdoor test being conducted. At a same concentration ratio (150 X) , the average peak power of a three-junction GaInP/GaInAs/Ge photovoltaic cell can be as high as 1.515 w/cm^2 and the average efficiency can attain 29.29%. Compared with a single-stage concentration system ,the peak power and average efficiency increase by 23.32% and 9.12% respectively. **Key words:** photovoltaic system ,two-stage concentration ,three-junction GaInP/GaInAs/Ge photovoltaic cell ,peak power ,average efficiency

采用热重与红外光谱联用研究玉米秸秆热解 = **Study of the Pyrolysis of Corn Stalk by Combining the Thermogravimetric Method with the Infrared Spectrum One** [刊 ,汉] XU Yan(Department of Energy Science and Engineering ,Harbin Electric Power Vocational Technical College ,Harbin , China , Post Code: 150030) , ZHU Qun-yi(College of Energy Science and Engineering , Harbin Institute of Technology , Harbin , China , Post Code: 150001) , SONG Shao-guo(Heilongjiang Provincial Thermal Power No. 3 Engineering Project Corporation ,Harbin , China ,Code: 150016) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2012 27 (1) . -126 ~ 129

By using the thermogravimetric and Fourier Transform Infrared Spectroscopy combined technology (TG-FTIR) , at a temperature rise speed of $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, experimentally studied were the pyrolytic products of various parts of the corn straw stalk (including straw stalk husk , straw stalk flesh , leaves and bracts) and their precipitation processes. The test results show that the pyrolytic products of various parts of the corn straw stalk are mainly CO_2 , CO , CH_4 and H_2O etc. and in the meantime , involve substances such as propionic acid and its kind in a small amount. The precipitation of the pyrolytic gases from straw stalk husk and flesh assumes a single-peak shape and those from the leaves and bracts take on a dual-peak shape. The pyrolytic temperature corresponding to the maximal weight loss rate resulting from the pyrolysis of various parts of the corn straw stalk is around $360\text{--}371\text{ }^\circ\text{C}$, having a smallest difference. For a same part of the corn straw stalk , the pyrolytic temperatures corresponding to the maximal weight loss rate resulting from the main pyrolytic products are basically identical. **Key words:** thermogravimetric analysis , Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) , corn straw stalk , pyrolysis