# TG-FTIR 联用下生物质废弃物的热解特性研究

王 伟,蓝煜昕,李 明

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘 要:采用 TG-FTIR(热重-傅立叶红外光谱)联用的分析方法对红松锯屑的热解失重特性和产物生成特性进行了研究。结果表明,红松锯屑热解失重的主要阶段发生在 200~450 ℃间,反应符合一级反应动力学模型,活化能在 70~80 kJ·mol<sup>-1</sup>之间。小粒径有利于热解反应的进行,且该现象随着升温速率的增大而变得显著,但在本实验的梯度水平下粒径对热解特性的影响相对较小。升温速率对热解特性的影响相对较大,高的升温速率导致热解起始温度和失重峰温度向高温区移动,加快了热解进程,且升温速率达到 50 K·min<sup>-1</sup>时,在 735 ℃左右观察到特殊失重峰。FTIR 的实时分析结果表明,热解的气态产物主要有 CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 和其他低分子烃类,通过对产物浓度变化的半定量分析,验证了粒径对热解特性的影响效果以及 735 ℃左右特殊失重过程的存在。

关键词:生物质;热解;TG-FTIR

中图分类号:X71 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)01-0380-05

# Pyrolysis of Pine Sawdust by TG-FTIR Analysis

WANG Wei, LAN Yu-xin, LI Ming

(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A study was carried out to study the pyrolysis characteristics and gas production of pine sawdust by TG-FTIR analysis. The results showed that the main weight loss happened between 200  $^{\circ}$ C and 450  $^{\circ}$ C, and the kinetic process could be simplified as a first-order reaction with an activation energy 70~80 kJ·mol<sup>-1</sup>. Smaller particle size was in favor of the pyrolysis reaction, and the differences could be observed more easily with a higher heating rate, but the effects of particle size on pyrolysis were not as prominent as that of heating rate under the experimental conditions. Higher heating rate could result in a higher initial reaction temperature and make the reaction much quicker. Especially, when the heating rate reached 50 K·min<sup>-1</sup>, a weight loss peak was observed around 735  $^{\circ}$ C. FTIR analysis results indicated that the main gas products of pyrolysis were CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and other low molecular weight hydrocarbons, and the effects of particle size on pyrolysis process together with the special weight loss peak around 735  $^{\circ}$ C were verified through semi-quantitative analysis of the concentration change of gas products.

Keywords: biomass; pyrolysis; TG-FTIR

生物质废弃物的能量转化是我国农村环境保护 和能源开发的重要内容。据预测,至 2010 年我国农业 废弃物将达 7.81 亿 t,其中 3.73 亿 t可作为能源利 用,折合 5.31 EJ(相当于 1.81 亿 t标准煤),占我国生 物质能利用(能源作物除外)总潜力的 59.6%<sup>III</sup>。通过 热化学的途径将生物质废弃物转化为生物油、合成 气、甲醇、二甲醚、氢气等高品位能源成为近年来的研 究热点<sup>[2-6]</sup>。热解是生物质热化学转化过程中的重要环 节,掌握生物质热解机理和特性对相关研究具有基础 性作用。当前关于生物质废弃物热解的研究较为广 泛,涉及多种物料<sup>D-9</sup>,但大多只建立在单一的热重分 析(TG)基础上。热重分析可用于描述反应过程,求解 动力学参数,却不能获得产物的任何信息。将傅立叶 红外光谱(FTIR)与热重分析联用,则可以同时了解热 解产物的种类及实时生成情况,并可与失重过程相互 验证,推断反应机理。TG-FTIR 联用技术已于近年来 开始被用于生物质的热解研究<sup>10,11</sup>,但应用的范围和 深入程度还非常有限。本文采用 TG-FTIR 联用技术 对一种生物质废弃物——红松锯屑的热解过程特性

收稿日期:2007-01-25

**作者简介:**王 伟(1960—),男,博士,教授,从事固体废弃物处置与资源化方面的研究。E-mail: solid@tsinghua.edu.cn.

和产物生成特性进行了研究,并考察了物料粒径、升 温速率等因素对生物质废弃物热解的影响规律。

# 1 材料与方法

#### 1.1 材料

红松锯屑取自某木材加工厂,样品粒径 3 200 μm 以下。元素及工业分析结果见表 1。

表 1 材料元素及工业分析 Table 1 Proximate and ultimate analysis of feedstock

Ultimate analysis/%					Proz	kimate ana	lysis/%
$C_{daf}$	H <sub>daf</sub>	$\mathbf{O}_{daf}$	$N_{\text{daf}}$	$\mathbf{S}_{\mathrm{daf}}$	$M_{ad}$	$V_{ad}$	A <sub>ad</sub>
50.80	6.79	42.13	0.23	0.05	9.1	72.9	0.5

# 1.2 仪器与条件

热分析联用仪实验系统由德国 NETZSCH 公司 的 STA 409C 型热重差热分析仪和美国 Nicolet 公司 的 NEXUS670 型傅立叶变换红外光谱仪组成。实验 过程中同时记录热重-微商热重曲线 (TG-DTG)、差 热曲线(DTA)和红外光谱扫描数据。实验中每次样品 量(15±0.1) mg,载气(N<sub>2</sub>)流量为 100 mL·min<sup>-1</sup>,升温 范围 50 ℃~850 ℃。红外光谱仪气体传输线路及气室 温度为 180 ℃,扫描波数范围 4 000 cm<sup>-1</sup>~400 cm<sup>-1</sup>。

## 1.3 实验方案

实验主要涉及粒径和升温速率两个因素对热解 失重过程的影响,同时在升温速率为50K·min<sup>-1</sup>考察 粒径对产物生成特性的影响。实验条件梯度设置及分 析内容见表2。

表 2 实验梯度设置及分析内容 Table 2 Factors arrangement and analysis methods

Particle	Heating rate /K • min <sup>-1</sup>					
size /µm	10	30	50			
50~125	TG-DTG、DTA	TG-DTG、DTA	TG-DTG、DTA、FTIR			
$250{\sim}500$	TG-DTG、DTA	TG-DTG、DTA	TG-DTG、DTA、FTIR			
900~3200	TG-DTG、DTA	TG-DTG、DTA	TG-DTG、DTA、FTIR			

## 2 结果与讨论

## 2.1 热解失重过程

所有样品的热解失重过程规律基本一致,可按升 温过程区划分为3个阶段。第一阶段在200℃以下, 主要为水分的挥发阶段;第二阶段在200℃~450℃, 锯屑的木质素、纤维素和半纤维素在缺氧条件下受热 而剧烈分解,为主要的失重阶段;第三阶段为450℃ 以上的炭化过程,深层挥发分向外层缓慢扩散,持续 时间较长,残留物为灰分和多孔的固定炭。以粒径 250~500 µm,升温速率30 K·min<sup>-1</sup>的样品为例(图 1),3个阶段失重分别为2.9%、66.7%和6.5%,至850 ℃时残留率 Rem 为23.9%;第二阶段失重峰值温度 T<sub>max</sub>为365℃,最大失重速率DTG<sub>max</sub>为-29.9%·min<sup>-1</sup>。 各个实验条件下的热解特性参数见表3。



图 1 红松锯屑典型的热解失重曲线(250~500 μm, 30 K·min<sup>-1</sup>) Figure 1 Typical TG and DTG curves of the pyrolysis of pine sawdust

### 2.2 粒径对热解过程的影响

颗粒粒径影响热解过程中的传热和传质。颗粒越 大,越不利于热质传递,从而使得颗粒内部的升温速 率低于实验设定的升温速率<sup>[3]</sup>。同时,大颗粒也可能影 响到挥发分的析出过程,从而改变生物质的热解行 为。Maschio等<sup>[12]</sup>研究了颗粒粒径对生物质热解特性 的影响,认为对于粒径小于1mm的生物质颗粒,热

表 3	红松锯屑热解特性参数	
1X J	红皙陌角恐怖竹江梦数	

Table 3 Characteristics parameters of the pine sawdust pyrolysis								
Heating rate/K • min <sup>-1</sup>	Particle size/µm	$Lr_1$ /%	Lr <sub>2</sub> /%	Lr <sub>3</sub> /%	Rem/%	T₅/°C	T <sub>max</sub> /°C	$DTG_{max}/-\% \cdot min^{-1}$
10	50~125	2.6	62.8	7.1	27.4	221	351	8.0
	$250 \sim 500$	2.6	68.9	6.4	22.2	220	356	10.2
	900~3200	1.6	70.0	6.1	22.4	221	355	10.8
	50~125	1.2	63.1	7.6	28.1	227	361	25.3
30	$250 \sim 500$	2.9	66.7	6.5	23.9	226	365	29.9
	900~3200	0.9	69.6	5.9	23.7	226	363	32.5
50	50~125	1.1	64.4	6.8	27.7	226	360	43.3
	$250 \sim 500$	1.1	68.8	7.0	23.1	233	380	52.8
	900~3200	1.1	66.0	7.4	25.5	242	390	56.6

解过程主要受内在动力速率控制,此时可忽略颗粒内 部热质传递的影响,而当粒径增大和反应温度增加 时,热解过程同时受传热传质和化学动力反应控制。



图 2 粒径对红松锯屑热解的影响 Figure 2 The effects of particle size on pyrolysis of pine sawdust

本实验研究中,在所有升温速率下,最小粒径 50~125 µm 在 850 ℃的热解残留率均明显高于其他 粒径样品,且最大失重速率均明显低于其他粒径样 品,这有可能是由于该粒径水平内含有更多无机杂质 (无机杂质倾向于形成小颗粒,从而筛分时积累至小 粒径物料内)所致。排除该可能的干扰因素后,可以发 现在低升温速率(图 2(a))下粒径对热解失重过程影 响非常小,这可以从 TG、DTG 曲线的重合程度以及 T<sub>max</sub>、DTG<sub>max</sub>的相近看出。但是,随着升温速率的增大, 粒径对热解过程的影响越来越明显。至升温速率 50 K·min<sup>-1</sup>(图 2(b))时,初始挥发温度 T<sub>s</sub>以及失重峰所 在温度 T<sub>max</sub> 均随粒径增大明显升高,而同时最大失重 速率 DTG<sub>max</sub> 也随粒径增大而增大,这可能是由于失 重峰的温度向高位偏移,使反应更为剧烈而造成。

## 2.3 升温速率对热解过程的影响

升温速率对热解的影响比较复杂。升温速率增

加,样品颗粒达到热解所需温度的响应时间变短,有 利于热解;但是,升温速率的增加也可能影响到颗粒 内外的传热温差和温度梯度,从而导致热滞后现象, 影响内部热解的进行<sup>™</sup>。从本实验结果来看,升温速 率对热解过程的影响非常明显。升温速率越高,则热 解起始温度 T<sub>s</sub>及失重峰所在温度 T<sub>max</sub>越高,同时最大 失重速率 DTG<sub>max</sub> 也越大。不过,在本实验升温速率梯 度下,升温速率对固态残留物百分比没有明显的影 响。此外,在 50 K·min<sup>1</sup>升温速率下,DTA 曲线在 735 ℃ 左右出现特殊失重峰(图 2(b)及图 3(b))。该失重峰在 3 个粒径梯度下都出现,但在更低的升温速率下均没 有发现,同时后文的红外光谱分析结果(图 5)显示该 时刻气态产物中 CO、CO<sub>2</sub>浓度增加,表明该温度下发 生了特殊的分解反应,但其机理仍需进一步研究。





#### 2.4 热解动力学解析

生物质热解是一个非常复杂的热化学反应过程, 在求解表征动力学参数时有多种动力学模型和方法 Particle

Linearity

可供借鉴<sup>[8,9]</sup>,但通常假设其为简单的一级反应以简 化处理。根据实验所得热重曲线进行计算,得到红松 锯屑在不同条件下的热解动力学参数,见表 4。

表 4 红松锯屑在不同条件下的热解动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of pine sawdust pyrolysis under

different conditions				
Heating rate/	Ea*/	A**/		
K • min <sup>-1</sup>	KJ • mol <sup>-1</sup>	min <sup>-1</sup>		

size/µm	K • min	KJ • mol	min	coefficient r
	10	70.80	30 333.26	0.996 1
50~125	30	72.88	100 709.96	0.998 0
	50	69.72	91 126.14	0.996 3
	10	70.88	30 638.11	0.993 3
$250 \sim 500$	30	73.71	126 753.56	0.993 9
	50	75.95	208 981.29	0.996 4
	10	72.05	37 797.57	0.991 7
900~3 200	30	75.21	171 099.41	0.994 0
	50	79 53	318 061 49	0 993 6

注:\*Arrhenius activation energy; \*\* Arrhenius frequency factor

根据计算结果,对于粒径较小的锯屑,升温速率 对热解反应活化能的影响很小,且没有规律;对于粒 径较大的锯屑,活化能随升温速率提高有小幅度的上 升。同时,对于相同的升温速率,粒径越小则反应活化 能越低,验证了小粒径有利于热解反应的进行。此外, 计算结果中较高的相关系数可以验证假设的动力学 模型具有可行性。

#### 2.5 热解气态产物的生成特性

产物红外吸收强度随时间的变化曲线与 DTG 曲 线有很好的对应关系,取吸收强度峰(10.74 min)及其 前后时刻的谱图进行对比,如图 4 所示。

谱图中吸收峰众多,体现了产物的复杂性。根据

谱图可以明确识别特征吸收峰在 2 350 cm<sup>-1</sup> 附近的
CO<sub>2</sub> 以及 2 167、2 120 cm<sup>-1</sup> 附近的 CO; 由 3 000 cm<sup>-1</sup>
附近的饱和、不饱和烃基吸收峰可以判断产物中存在
多种饱和烃和不饱和烃,且其中 CH<sub>4</sub> 的含量较高;由
1 650~1 900 cm<sup>-1</sup> 范围内的羰基吸收峰可知存在羰基
化合物。此外,1 500、1 600 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰还表明
产物中可能存在苯系物及苯环取代物。

FTIR 分析中产物浓度可通过与标样吸收强度的 对比而得,但生物质热解产物的复杂性对定量分析造 成较大干扰,本实验仅得出 3 种主要产物 CO<sub>2</sub>、CO、 CH<sub>4</sub> 的浓度变化过程,见图 5。图 5(a)中的气态产物总 吸收强度的变化曲线能与升温速率 50 K·min<sup>-1</sup> 时的 失重曲线相对应,并证明 735 ℃左右的失重峰确实对 应了特殊的热分解反应,且由 3 种产物浓度变化规律 的差异可推断该失重峰对应的产物主要为 CO。此外, 不同粒径对应的产物浓度变化信息也可验证由失重 曲线得到的关于粒径影响的结论。

# 3 结论

采用 TG-FTIR 联用的分析方法对生物质废弃物的热解失重特性和产物生成特性进行了研究,得到如下结论:

(1) 锯屑热解失重可分为 3 个阶段:200 ℃以下 的脱水阶段,200 ℃~450 ℃间生物质热分解挥发阶段 和 450 ℃以后的炭化过程。热解反应符合一级反应动 力学模型,反应活化能为 70~80 kJ·mol<sup>-1</sup>。

(2)小粒径有利于锯屑热解反应的进行,且该现



Figure 4 IR profiles of gas products at different time in the pyrolysis process





象随着升温速率的增大而变得显著,但在本实验的梯度水平下粒径对热解特性的影响相对较小。

(3)高的升温速率使得 T<sub>s</sub>、T<sub>max</sub> 向高温区移动,热 解进程加快;当升温速率达到 50 K·min<sup>-1</sup>时,在 735 ℃ 左右出现特殊失重峰。

(4)FTIR 分析能实时地、定性地提供热解气态产物的组成信息,但它对产物成分的定量分析能力受到热解产物复杂性的限制;定性分析结果表明红松锯屑的热解气态产物主要为CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>和其他低分子烃。

#### 参考文献:

- Li Junfeng, Hu Runqing, Song yanqin, et al. Assessment of sustainable energy potential of non -plantation biomass resources in China [J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 29 (3): 167-177.
- [2] Kendry P M. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies [J]. Bioresource Technology, 2002, 83: 47-54.
- [3] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.

- [4] 汪俊锋, 常 杰, 阴秀丽, 等. 生物质气催化合成甲醇的研究[J]. 燃料 化学学报, 2005, 33(2): 58-61.
- [5] 王铁军,常 杰,吕鹏梅,等.生物质热化学转化合成二甲醚[J]. 过程 工程学报,2005,5(3):277-280.
- [6] Meng Ni, Dennis Y C Leung, Michael K H Leung, et al. An overview of hydrogen production from biomass [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 461-472.
- [7] 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.
- [8] 曾凯斌, 蒋斌波, 陈纪忠. 竹材热解过程的动力学[J]. 化工学报, 2006, 57(2): 318-323.
- [9] 宋春材, 胡浩权, 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): 311-315.
- [10] 王树荣, 刘 倩, 郑 赟, 等. 基于红外热重联用分析的生物质热裂 解机理研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(2): 351-353.
- [11] 杨海平,陈汉平,晏 蓉,等.油棕废弃物热解的 TG-FTIR 分析[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(3): 309-314.
- [12] Maschio G, Koufopanos C, Lucchesi A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization [J]. Bioresource Technology, 1992, 42: 219–231.
- [13] 于 娟, 章明川, 等. 生物质热解特性的热重分析[J]. 上海交通大学 学报, 2002, 36(10): 1475-1478.