

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.06.017

# 鸡粪热解特性与动力学分析\*

蒋恩臣 赵创 许细微 杜衍红 熊磊明 陈亮广

(华南农业大学工程学院, 广州 510642)

**【摘要】** 应用同步热分析仪,以不同升温速率对鸡粪进行热解,研究其热解特性和动力学。结果表明,鸡粪热解可以分为5个阶段,随着升温速率增加,反应的特征温度和最大失重速率变化较明显。根据 Malek 法确定热解机理为随机成核和随后成长,把试验数据代入热解鸡粪热解反应式拟合计算得到的活化能和频率因子,与 Ozawa 法计算的结果相同,确定活化能  $E$  为 180.83 kJ/mol,频率因子  $\lg A$  为 14.27 s<sup>-1</sup>,反应级数  $n$  为 1/3。通过常规热解试验,分析样品在一定温度的固体产率,得到的结果与热重试验的数据接近,验证了热重分析结果的可靠性。

**关键词:** 鸡粪 热解机理 动力学分析 热解试验

**中图分类号:** S216.2; TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)06-0092-05

## Behavior and Kinetics Analysis on Chicken Dung Pyrolysis

Jiang Enchen Zhao Chuang Xu Xiwei Du Yanhong Xiong Leiming Chen Lianguang

(College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

### Abstract

The thermochemical characteristics and kinetics of chicken dung were studied on thermogravimetric apparatus at different heating rates. It was showed that five steps were included in the pyrolysis process of chicken dung: losing water, pre-pyrolysis, main pyrolysis, second pyrolysis and carbonization. As heating rate increased, the most weight loss rate increased greatly, and the characteristic temperature became higher. With Malek method, reaction model could be determined, which indicated that pyrolysis mechanism of chicken dung was random nucleation and later growth. As the activation energy and frequency factor were estimated by bringing into pyrolysis reaction, the results were similar with the consequence calculated by Ozawa method, which showed that activation energy  $E$  was 180.83 kJ/mol, frequency factor  $\lg A$  was 14.27 s<sup>-1</sup> and activation series  $n$  was 1/3. By conventional pyrolysis experiment and analyzing the solids product ratio at the certain temperature, the result was in accordance with the residual carbon from TG test, which proved that result from TG test was reliable.

**Key words** Chicken dung, Pyrolysis mechanisation, Kinetic analysis, Pyrolysis experiment

### 引言

对化石燃料急剧的需求和环境问题的担忧,促使人们对可再生能源之一的生物质能广泛关注,其在整个能源结构中占有重要地位。畜禽粪便是一种生物质能源,1 t 牲畜粪便(干基),其能量相当于 0.375 t 标准煤<sup>[1]</sup>。与植物类生物质相比,畜禽粪便与季节关系不大,养殖场规模化利于粪便集中利用

和能源化利用,原料供应稳定。

在我国南方,畜禽养殖场比较多,而且规模比较大,每年产生粪便量很大,然而粪便的能源化利用率很低,仅为 5% ~ 10%<sup>[2]</sup>。假如将其通过热化学转化为有用的气、液和油等,对于开发新能源、缓解温室效应和能源的持续发展有重要意义。用热化学技术处理畜禽粪便,国内目前处于起步阶段,而国外已经取得一定突破。Schnitzer 等对鸡粪热解产生的生

收稿日期: 2011-08-03 修回日期: 2011-09-26

\* 广东省国际合作资助项目(2009B05060008)

作者简介: 蒋恩臣,教授,博士生导师,主要从事生物质应用工程研究, E-mail: ecjiang@scau.edu.cn

物油进行了两级冷凝研究<sup>[3-4]</sup>; He 等在高温高压下, 采用催化剂将畜禽粪便转化为液体燃料<sup>[5-7]</sup>; Priyadarsan 等利用固定床对肉鸡场废弃物进行了气化试验研究<sup>[8]</sup>; Lima 等研究指出, 鸡粪 700℃ 条件下进行炭化, 以水蒸气为活化剂, 活性炭获得率为 23% ~ 37%<sup>[9]</sup>。国内对鸡粪利用主要是发酵的形式, 赵建荣等进行了不同 C/N 下鸡粪麦秸高温堆肥腐熟过程研究, 结果表明鸡粪与小麦秸秆 C/N 为 25 进行堆肥较为适宜<sup>[10]</sup>; 王晓娇等研究指出, 通过模型预测得到最优工艺组合, 在发酵温度为 30℃, 牛粪、鸡粪与稻秆配比为 1.22:0.78:1 时, 可获得最大累积产气量为 28 308.7 m<sup>3</sup><sup>[11]</sup>。

本文以鸡粪为研究对象, 在同步热分析仪上研究其热解特性, 确定其动力三因子, 用连续热解试验对热解机理进行验证。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验用鸡粪采自广州郊区某养殖场, 经过自然风干后, 在烘箱干燥 8 h。随即研碎为粉末状, 试验所用鸡粪均过 80 目标准筛。鸡粪的工业分析和热值分析结果如表 1 所示, 元素分析结果如表 2 所示。鸡粪中含有的一些金属元素, 如 K、Ca、Fe 和 Zn 等对热解过程有一定的影响, 在热解过程中起催化作用, 利于降低热解反应的活化能。

表 1 鸡粪的工业分析和热值分析

Tab.1 Proximate and heat analysis of chicken dung

组分质量分数/%				低位热值/
水分	灰分	挥发分	固定碳	MJ·kg <sup>-1</sup>
8.40	29.34	61.87	8.79	13.031

### 1.2 试验方法

热重试验在德国耐驰公司 STA449C Jupiter 型同步热分析仪上完成。以 5、10、15、20 和 30 K/min 的升温速率, 从室温升至 1 200 K, 加热炉通入氮气保护气, 流速为 20 mL/min, 样品量约为 10 mg, 试验

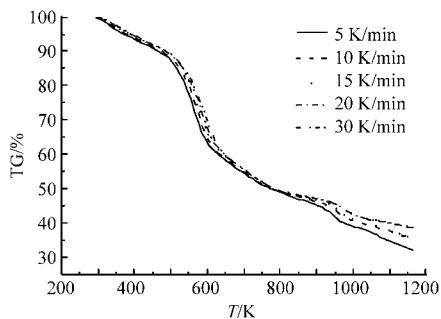


图 1 鸡粪的热解曲线

Fig.1 Pyrolysis curve of chicken dung

表 2 鸡粪的元素分析

Tab.2 Ultimate analysis of chicken dung

主要元素	质量分数/%	金属元素	质量比/mg·kg <sup>-1</sup>
C	35.80	K	19.80
H	4.60	Ca	48.50
O	35.90	Mg	6.90
N	1.96	Zn	326.00

参比是 Pt, 记录热解曲线, 分析鸡粪的热解特性。鸡粪粉末由热解反应器的螺旋送料器在输送过程中完成热解。热解反应结束后大部分半焦直接落入炭箱; 挥发物进入二级冷凝系统, 木醋液和焦油被收集下来; 不可冷凝气体排出反应系统, 分析三态产物的产率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 鸡粪热解曲线分析

鸡粪热解的热重 (TG) 曲线和微分热重 (DTG) 曲线如图 1 所示, 其热解过程分为失水、预热裂解、主热解、炭化和次热解 5 个阶段, 一个 DTG 峰对应一个热解阶段<sup>[12]</sup>, 与一般的秸秆类物质不同<sup>[13-15]</sup>, 各阶段的变化比较明显。鸡粪和秸秆类物质化学组成不同在于鸡粪的中性洗涤剂溶解物 (脂肪、蛋白质和糖) 含量比较高, 纤维素含量较低, 含有一些含碳化合物和无机助剂。中性洗涤剂溶解物的热解行为和纤维素、半纤维素及固定碳不同, 从而导致鸡粪的热解特性和秸秆类特性略有差异<sup>[16]</sup>。升温速率对秸秆类物质的热解有比较大的影响, 随着升温速率的增大, 出现热滞后的现象, 最大热解峰向高温区移动<sup>[13-15]</sup>; 鸡粪的主要成分是中性洗涤剂溶解物和半纤维素等, 其较纤维素易分解, 最大热解峰向低温区转移; 相对秸秆类物质来说, 主热解阶段的滞后效应不太明显<sup>[16]</sup>。鸡粪成分比较复杂, 导致鸡粪的最大热解峰比较宽; 由于鸡粪的灰分比较大, 导致残留率较秸秆类物质大。表 3 为鸡粪热解特性和特征参数, 表中  $T_s$  表示主热解阶段起始温度,  $T_p$  表示主热解

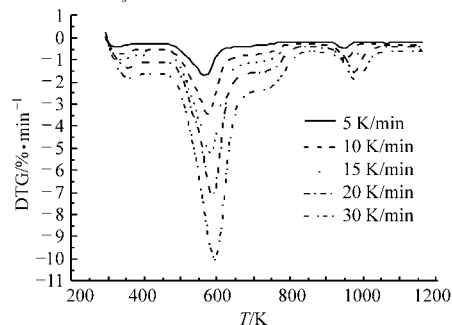


表3 鸡粪的热解特性和主热解阶段的特征参数

Tab.3 Pyrolysis speciality and characteristic parameters of main pyrolysis chicken dung

升温速率/ K·min <sup>-1</sup>	失水阶段质 量损失率/%	预热阶段质 量损失率/%	主热解阶段质 量损失率/%	炭化阶段质 量损失率/%	次热解阶段质 量损失率/%	质量残 留率/%	$T_s$ /K	$T_c$ /K	$T_p$ /K	$(d\alpha/dt)_{\max}$ / %·min <sup>-1</sup>
5	5.24	4.26	34.76	20.06	5.12	35.03	459.85	678.85	565.85	-1.73
10	5.28	5.28	34.14	16.61	5.09	35.07	462.85	681.85	576.85	-3.60
15	4.34	4.35	34.26	17.06	5.07	35.12	474.85	683.85	583.85	-5.36
20	4.24	5.07	34.28	13.24	4.77	38.54	481.85	696.85	591.85	-7.33
30	4.10	5.01	34.69	13.25	4.52	38.42	483.85	700.85	598.85	-11.25

阶段结束温度,  $T_p$  表示主热解阶段所对应的温度,  $(d\alpha/dt)_{\max}$  表示主热解阶段最大失重速率, 负号表示失重。

以图 1 中的升温速率 15 K/min 曲线为例, 378.85 K 以前为失水阶段, 鸡粪样品失去自由水。随着升温速率增大, 有失水滞后的现象。378.85 ~ 474.85 K 为预热裂解阶段, 不稳定的成分(半纤维素)开始发生热分解反应, 化学成分开始发生变化<sup>[17]</sup>。升温速率对失重影响不大, 对失重速率有很大的影响; 474.85 ~ 683.85 K 为主热解阶段, 样品发生了复杂的热分解反应, 失重快且失重量大。主要是半纤维素和中性洗涤剂溶解物(蛋白质、脂肪和糖)等物质的分解<sup>[16-17]</sup>。随着升温速率的增大, 最大热解峰向高温区转移, 最大失重速率显著增加, 特征温度增加, 失重量变化不明显。920.85 ~ 1014.85 K 为次热解阶段, 失重原因主要是含碳化合物和无机助剂(沙石和玻璃等<sup>[2]</sup>)的分解。随着升温速率增大, 失重峰向高温区转移, 失重速率变化显著。683.85 ~ 920.85 K 和 1014.85 K 后为炭化阶段, 排除残留在炭中的挥发物质, 提高固定碳含量<sup>[17]</sup>。在第一炭化阶段, 失重速率随升温速率的增大而显著增加, 且有明显的失重滞后现象; 在第二炭化阶段, 随着升温速率的增大, 失重速率和失重变化不明显。

## 2.2 动力学分析

### 2.2.1 机理函数选择

对于生物质热解机理的选择有多种方法, 周岭等利用 Stava 与 Achar 法选择棉秆组分的机理函数<sup>[14]</sup>; 王明峰等利用 Malek 法选择玉米的热解机理函数<sup>[15]</sup>。本文选用 Malek 法选择鸡粪的热解机理。由于 Malek 法已是成熟的计算公式, 在此不具体列出。

若试验曲线与某标准曲线重叠或者接近, 或试验数据点全部落在某一标准曲线上, 则判定该标准曲线所对应的  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$  就是最概然动力学机理函数。把鸡粪热解试验曲线与 41 种动力学机理函

数的标准曲线进行对比表明, 鸡粪热解试验曲线与 J-M-A 方程的标准曲线最接近, 如图 2 所示。因此推断鸡粪的热解最概然动力学机理为随机成核和随后成长, 其机理函数为

$$G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中  $\alpha$ ——一定反应温度对应的样品转化率

$n$ ——反应级数

鸡粪的热解反应式可表示为

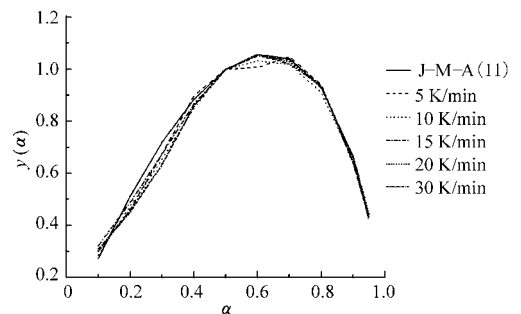
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中  $T$ ——反应温度  $A$ ——频率因子

$\beta$ ——加热速率  $E$ ——反应活化能

$R$ ——通用气体常数

将试验数据代入式(3), 拟合计算得到反应的 动力学参数, 活化能  $E$  为 180.83 kJ/mol, 频率因子  $\lg A$  为 14.27 s<sup>-1</sup>, 反应级数  $n$  为 1/3。

图2  $y(\alpha) - \alpha$  标准曲线和试验曲线Fig.2 Standard curves and experiment curves of  $y(\alpha)$  vs  $\alpha$ 

### 2.2.2 动力学计算与分析

计算热解动力学方法很多, 如 Ozawa 法、Friedman 法、Kissinger 法和 Popescu 法等。本文利用积分法 Ozawa 法和微分法 Friedman 法分别计算了鸡粪热解的反应活化能和频率因子。

Ozawa 法是在等转化率时, 由  $p$  函数的 Doyle 近似式得到表达式

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567\frac{E}{RT} \quad (4)$$

式(4)中,  $\lg\beta$  与  $\frac{1}{T}$  呈线性关系, 由于不同  $\beta$  下各热谱峰顶温度  $T_p$  处各  $\alpha$  值近似相等, 因而可由试验测得的  $\lg\beta$  与  $\frac{1}{T_p}$  进行线性拟合, 由斜率求出活化能  $E$ , 由于  $G(\alpha)$  的具体形式未知, 因此这种方法不能求解频率因子  $A$ 。本文在计算中假设反应为一阶反应, 用于求  $A$  的近似值。

Friedman 法的表达式为

$$\ln\left(\frac{\beta d\alpha}{dT}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

式(5)中, 由  $\ln\left(\frac{\beta d\alpha}{dT}\right)$  对  $\frac{1}{T}$  作图, 用最小二乘法拟合数据, 由斜率求  $E$ , 截距求  $A$ 。在计算中假设为一阶反应, 用于求  $A$  的近似值。

表4为活化能和频率因子随转化率变化的过程, 转化率在10%~90%范围内, Ozawa法求解活化能从146.02 kJ/mol 逐渐升到250.98 kJ/mol, 频率因子从12.09 s<sup>-1</sup> 逐渐升到18.90 s<sup>-1</sup>; Friedman法求解活化能从158.80 kJ/mol 逐渐升到257.68 kJ/mol, 频率因子从13.10 s<sup>-1</sup> 逐渐升到18.75 s<sup>-1</sup>。鸡粪中含有蛋白质、脂肪、糖和半纤维素等多种组分, 其热解反应是个复杂的热分解过程, 导致Ozawa法和Friedman法求的活化能和频率因子随转化率变化而出现波动。由于Ozawa法求解的活化能和频率因子与2.2.1节拟合求解的结果一致, 由此确定动力学三因子。

表4 鸡粪主热解阶段动力学参数

Tab.4 Kinetic parameter of main pyrolysis stage

转化率/ %	Ozawa 法		Friedman 法	
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{s}^{-1}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{s}^{-1}$
10	146.02 ± 10.28	12.09	158.80 ± 8.59	13.10
20	160.89 ± 9.98	13.24	162.41 ± 11.09	13.01
30	159.69 ± 10.57	12.83	162.81 ± 11.50	12.75
40	163.01 ± 9.36	12.93	169.58 ± 9.03	13.18
50	167.27 ± 9.20	13.16	177.32 ± 8.77	13.71
60	173.09 ± 9.83	13.53	187.17 ± 9.83	14.40
70	187.16 ± 11.98	14.62	207.44 ± 13.13	15.91
80	219.55 ± 17.51	17.11	247.19 ± 22.17	18.75
90	250.98 ± 26.65	18.90	257.68 ± 29.15	18.60
平均值	180.83	14.27	192.27	14.82

### 3 常规热解试验

通过鸡粪常规连续热解验证热重分析的结果, 分析三态产物产率, 把固体产率与热重试验的残炭

进行对比。若在设定的热解温度下, 样品的固体产率与热重试验的残炭接近或者相等, 表明热重分析结果对实际应用能提供基本理论基础。装置如图3所示。

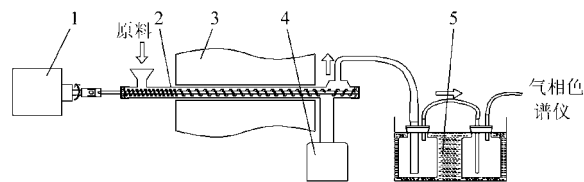


图3 生物质连续热解反应器简图

Fig.3 Sketch of biomass continuous pyrolysis reactor system

1. 电动机 2. 热解反应器 3. 热解电炉 4. 炭箱 5. 冷凝器

一般常规热解试验在600℃以下的平均加热速率不大于120 K/min<sup>[17]</sup>。本文采用固定热解炉测试稻壳的升温速率, 结果表明温度呈指数增长, 在873 K以下的平均加热速率不大于80 K/min, 鸡粪在673 K时的加热速率在50 K/min左右, 以粒度0.035~0.15 mm的鸡粪粉末为原料在该装置上进行了热解试验研究, 结果如表5所示。

表5 鸡粪热解产物分布

Tab.5 Output distribution of chicken dung pyrolysis

处理时间/min	温度/K	固体 产率/%	液体 产率/%	气体 产率/%
8.00	673	60.1	19.0	20.9
4.80	673	60.3	21.0	18.7
2.58	673	61.1	21.2	17.7

热重分析结果表明, 在50 K/min的升温速率下, 热解温度达673 K时, 鸡粪的残炭为64.2%。在673 K常规热解试验中, 滞留时间为8 min的平均加热速率接近于50 K/min, 其固体产率低于热重试验的残炭, 即使热解时间低于8 min, 焦炭产率仍然低于残炭。这是由于常规热解试验方式与热重试验的加热方式不同, 导致两者的结果有误差, 但误差保持在4%左右, 说明热重分析的结果能较好地反映常规热解试验, 并说明所建立模型的正确性, 为生物质热解利用提供理论基础。

### 4 结论

(1) 鸡粪热解过程分为失水、预热裂解、主热解、炭化和次热解5个阶段, 各个阶段的变化比较明显。升温速率对主热解阶段的特征温度和最大失重速率影响较大, 但对该阶段失重量影响较小。升温速率对炭化阶段的失重量和失重速率影响比较大。

(2) 用Malek法确定鸡粪热解的热解机理满足J-M-A方程, 为随机成核和随后成长, 反应级数  $n$

为 1/3;主热解段的活化能  $E$  为 180.83 kJ/mol,频率因子  $\lg A$  为 14.27 s<sup>-1</sup>。由于鸡粪成分复杂,导致了活化能和频率因子有一定波动。

(3) 通过自行研制的生物质热解装置进行鸡粪

的热解试验,把固体产率与 50 K/min 热重试验的残炭进行对比分析,结果表明,热解试验数据与热重试验数据的误差在 4% 以内,说明所建立的模型能较好地反映鸡粪的常规热解反应。

#### 参 考 文 献

- 1 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2006:1~12.
- 2 吕永兴,吴创之,周意,等. 中等规模的鸡粪气化实验研究[J]. 现代化工,2010,30(增刊2):271~275.  
Lü Yongxing, Wu Chuangzhi, Zhou Yi, et al. Experiment study on chicken dropping in medium fluidized gasifier[J]. Modern Chemical Industry, 2010,30(Supp.2):271~275. (in Chinese)
- 3 Schnitzer M I, Monreal C M. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analysis of chicken manure, biooils, and char by 13C and 1H NMR and FTIR spectrophotometry[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part B, Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2007, 42(1): 71~77.
- 4 Schnitzer M I, Monreal C M. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis II. Analysis of chicken manure, biooils, and char by curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (CpPy-GC/MS) [J]. Journal of Environmental Science and Health. Part B, Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2007, 42(1): 79~95.
- 5 He B, Zhang Y, Yin Y, et al. Effects of alternative process gases on the thermo-chemical conversion of swine manure[J]. Transactions of the ASAE, 2001, 44(6): 1873~1880.
- 6 He B, Zhang Y, Yin Y, et al. Effects of feed stock pH, initial CO addition, and total solids content on the thermo chemical conversion process of swine manure[J]. Transactions of the ASAE, 2001, 44(3): 697~701.
- 7 He B, Zhang Y, Yin Y, et al. Operating temperature and retention time effects on the thermo chemical conversion process of swine manure[J]. Transactions of the ASAE, 2000, 43(6): 1821~1825.
- 8 Priyadarsan S, Annamalai K, Sweeten J M, et al. Fixed bed gasification of feedlot manure and poultry litter biomass[J]. Transactions of the ASAE, 2004, 47(5): 1689~1696.
- 9 Lima I, Marshall W E. Utilization of turkey manure as granular activated carbon: physical chemical and adsorptive properties [J]. Waste Management, 2005, 25(7): 726~732.
- 10 赵建荣,高德才,汪建飞,等. 不同 C/N 下鸡粪麦秸高温堆肥腐熟过程研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 1014~1020.  
Zhao Jianrong, Gao Decai, Wang Jianfei, et al. The high-rate composting of chicken manure and wheat straw in different C/N [J]. Journal of Agro-environment Science, 2011, 30(5): 1014~1020. (in Chinese)
- 11 王晓娇,李轶冰,杨改河,等. 牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与工艺优化[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 104~108.  
Wang Xiaojiao, Li Yibing, Yang Gaihe, et al. Fermentation and process optimization of mixed cow dung chicken manure and rice straw for biogas production [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(3): 104~108. (in Chinese)
- 12 郑赞. 基于组分分析的生物质热裂解动力学机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006.
- 13 苏毅,王芸,吴文广,等. 水分对稻秆热解特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(26): 107~112.  
Su Yi, Wang Yun, Wu Wenguang, et al. Effect of moisture content on rice straw pyrolysis behavior [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(26): 107~112. (in Chinese)
- 14 周岭,周福君,蒋恩臣,等. 棉秆不同组分热解特性及动力学[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 220~225.  
Zhou Ling, Zhou Fujun, Jiang Enchen, et al. Pyrolysis characteristics and dynamics of different components of cotton stalk [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 220~225. (in Chinese)
- 15 王明峰,蒋恩臣,周岭,等. 玉米秸秆热解动力学分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 204~207.  
Wang Mingfeng, Jiang Enchen, Zhou Ling, et al. Kinetic analysis of cornstalk pyrolysis [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(2): 204~207. (in Chinese)
- 16 涂德浴,董红敏,丁为民,等. 畜禽粪便的热解特性和动力学研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1538~1542.  
Tu Deyu, Dong Hongmin, Ding Weimin, et al. Pyrolytic characteristics and kinetics of animal manure [J]. Journal of Agro-environment Science, 2007, 26(4): 1538~1542. (in Chinese)
- 17 袁振宏,吴创之,马隆龙,等. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 298.