

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.12.026

# 棉秆热裂解工艺参数优化与固体产物性质分析\*

杨 瑛<sup>1,2</sup> 张衍林<sup>1</sup> 郑文轩<sup>2</sup> 袁巧霞<sup>1</sup>

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 塔里木大学机械电气工程学院, 阿拉尔 843300)

**摘要:** 对未经粉碎的棉秆进行了直接热解炭化实验研究。研究表明, 未经粉碎的棉秆在热解温度 400℃ 时进行热解炭化后, 生成的秸秆炭的比例最高, 且秸秆炭中的固定碳含量最高。在棉秆热解过程中, 随着反应温度的增加, 热解固体产物质量不断减小; 热解温度高于 400℃ 以后, 随着反应温度的增加, 固体产物中固定碳含量开始下降。通过正交试验得到了最优组合的热解工艺参数为: 热解温度 400℃, 升温速率 5℃/min, 保温时间 2 h。得炭率可达 49.98%。

**关键词:** 棉秆 热解 炭化 工艺参数 优化

**中图分类号:** TK6; S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)12-0160-04

## Optimizing Technological Parameters of Cotton Stalk and Pyrolysis Products

Yang Ying<sup>1,2</sup> Zhang Yanlin<sup>1</sup> Zheng Wenxuan<sup>2</sup> Yuan Qiaoxia<sup>1</sup>

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. College of Mechanical and Electronic Engineering, Talimu University, Alar 843300, China)

**Abstract:** Biomass pyrolysis is a high value-added process of biomass conversion. The direct pyrolysis experiments of no crushed cotton stalks were conducted. The results showed that the solid product and fixed carbon (FC) content were maximum when pyrolysis temperature was in 400℃. As the pyrolysis reaction proceeded, the higher temperature increased and the solid products reduced, and the ash content in the products increased accordingly, which led to a decrease in fixed carbon (FC) content after 400℃. In order to determine the optimum technological parameter of pyrolysis, an orthogonal experiment was conducted. The maximum product yield of 49.98% was obtained with 5℃/min of heating rates, 400℃ of optimum pyrolysis temperature, and 2 h of holding time.

**Key words:** Cotton stalk Pyrolysis Carbonization Technological parameters Optimization

### 引言

近年来, 对棉花秸秆资源的开发和利用研究较多, 如将棉秆应用于制浆造纸、发酵饲料、建筑材料、化工产品的原材料和制造食用菌方面等<sup>[1]</sup>。

生物质热解是将生物质能转化为高级形态的气体、固体和液体能源的重要途径, 是液化、气化及燃烧过程初始和伴生的反应。热解分析有助于开发热化学转化过程控制及高效转化工艺<sup>[2]</sup>。目前, 许多学者对农林废弃物及加工残余物进行热解研究, 如

秸秆、稻壳、甘蔗渣、核桃壳、固体垃圾等的研究<sup>[3-7]</sup>。研究者多将农林废弃物粉碎后热解<sup>[8-12]</sup>, 但对未经粉碎的棉秆直接热解的实验研究, 还未见报道。本文将未经粉碎的棉秆直接进行热解实验, 以棉秆热解后固体产物得炭率为指标, 优化热解工艺参数, 并对固体产物的性质进行研究。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验原料

以华中农业大学棉花实验田风干棉秆为原料,

收稿日期: 2012-12-12 修回日期: 2013-03-13

\* 现代农业产业技术体系建设专项资金资助项目(CAR-27)和公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(200903023)

作者简介: 杨瑛, 博士生, 塔里木大学副教授, 主要从事农业生物环境与能源工程研究, E-mail: tdjdyyy@sohu.com

通讯作者: 张衍林, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能工艺与装备研究, E-mail: zhangyl@mail.hzau.edu.cn

在自制的热解装置内进行实验。该装置用马弗炉内胆作为加热源,传感器连接智能温度控制箱进行温度控制,且在出口处安装密封垫使整个装置的密封性良好。样品经工业分析含水率为 14.274%、灰分为 3.742% 和挥发分为 66.604%。

## 1.2 实验方法

未经粉碎的棉秆称重后直接放入自制热解装置内,密闭热解。热解工艺参数采用不同升温速率、不同热解温度和不同保温时间。为与直接热解棉秆实验作对照,将棉秆粉碎后过 20 目筛后放入热解装置内,密闭热解。产生的秸秆气通过冷凝器降温收集秸秆液,降温后的不可冷凝气体通过储气袋收集,对热解后残炭用研钵破碎,采用 GB/T 212—2008 方法测定其组成。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 热解温度

在升温速率  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和保温时间 1 h 的条件下,选择热解温度为 400、500 和  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时进行热解实验。图 1 为不同热解温度下热解三相产物的质量分布图。

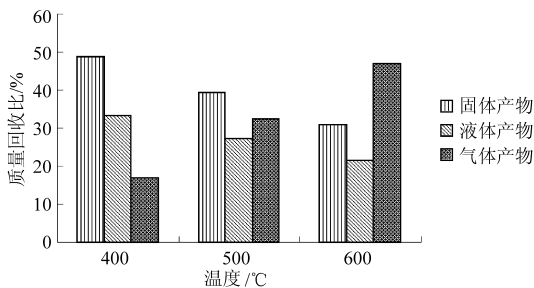


图 1 温度对热解产物质量分布的影响

Fig. 1 Effects of pyrolysis temperature on mass of products

由图 1 可见,在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时固体产物产量最高,达到 48.84%;在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,固体产物产量最低,为 38.83%。Yang 等研究表明,生物质中半纤维素首先在  $220\sim 315\text{ }^{\circ}\text{C}$  分解,而  $315\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  则为纤维素分解区,大于  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  木质素开始大量分解<sup>[13]</sup>。从中温区开始随着温度的升高,秸秆炭含量逐渐减少,秸秆气含量迅速增加,秸秆液含量缓慢减少。随着温度的增加,挥发分不断析出,大部分挥发分产生秸秆气和秸秆液。研究表明,随着温度的升高,三相产物含量不断变化,秸秆炭、液减小,而秸秆气增加。

### 2.2 热解升温速率

在热解温度  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  和保温时间 1 h 的条件下,选择升温速率为 10、20 和  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  进行热解实验。图 2 为不同升温速率下热解三相产物的质量分布图。

由图 2 可见,随着升温速率的增加,固体产物产

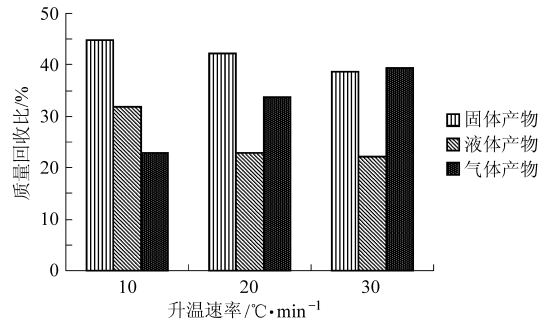


图 2 升温速率对热解产物质量分布的影响

Fig. 2 Effects of pyrolysis heating rate on mass of products

量减小,气体产物产量增加,升温速率从  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  增加到  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,固体产物产量由 44.8% 减小到 38.61%,升温越快,挥发分析出越多。这是由于热解发生是纤维素、半纤维素及木质素等生物质有机组成成分热解叠加的结果<sup>[13]</sup>,当热解条件发生变化后直接影响到各产物的产率。

### 2.3 热解最高温度保温时间

在热解温度  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  和升温速率  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  条件下,升温到最高温度保温时间为 1、2 和 3 h 的热解三相产物质量分布如图 3 所示。

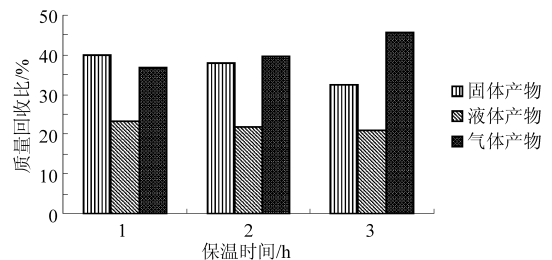


图 3 保温时间对热解产物质量分布的影响

Fig. 3 Effects of pyrolysis holding time on mass of products

由图 3 可见,随着保温时间的增加,固体产物产量相对减小,气体产物产量相对增加。说明随着保温时间的增加,热解继续进行,炭化更加完全。考虑到热解装置无降温功能,热解后自然冷却,在冷却的过程中有 1~2 h 仍然温度较高,从能耗方面考虑保温时间是可以缩短的。

### 2.4 热解工艺参数优化

采用正交实验,取热解温度、升温速率和保温时间为 3 个因素,每个因素取 3 个水平,以得炭率为指标,优选工艺参数。实验因素与水平如表 1 所示,用 SPSS 17.0 统计软件对数据进行统计分析。正交实验结果分析如表 2 所示。

表 2 中列出了各因素所对应的 3 个水平的得炭率以及各因素的极差。影响得炭率的各因素主次顺序为 A、B、C,即热解温度、升温速率、保温时间。最优组合为热解温度  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、升温速率  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、保温时间 2 h。为验证优选的工艺参数,按最优组合热解

棉秆,得炭率达到49.98%。

表1 实验因素和水平  
Tab.1 Factors and levels

水平	因素		
	热解温度 $a/^\circ\text{C}$	升温速率 $b/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	保温时间 $c/\text{h}$
1	400	5	1
2	500	7	2
3	600	10	3

表2 正交实验结果分析

Tab.2 Results of orthogonal experiment

实验号	A	B	C	得炭率/%
1	1	1	1	49.80
2	1	2	2	44.80
3	1	3	3	42.23
4	2	1	2	39.21
5	2	2	3	32.38
6	2	3	1	29.98
7	3	1	3	31.37
8	3	2	1	30.17
9	3	3	2	27.78
$K_1$	136.83	120.38	109.95	
$K_2$	101.57	107.35	111.79	
$K_3$	89.32	99.99	105.98	
$\bar{k}_1$	45.61	40.13	36.65	
$\bar{k}_2$	33.86	35.78	37.26	
$\bar{k}_3$	29.77	33.33	35.33	
R	15.84	6.80	1.93	

主次顺序 A、B、C

优水平  $A_1$   $B_1$   $C_2$

优组合  $A_1B_1C_2$

2.5 热解温度对先经粉碎再进行热解棉秆的影响

为与未经粉碎直接热解棉秆实验对照,将棉秆先粉碎过20目筛后进行热解实验。根据对未经粉碎棉秆正交实验的结果分析,温度为得炭率最主要影响因素,所以对粉碎棉秆的热解实验参数,只选择不同热解温度进行实验。在升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  和保温时间1h的条件下,选择热解温度为400、500和600 $^\circ\text{C}$ 时进行热解实验。图4为不同热解温度下粉碎棉秆热解三相产物的质量分布图。由图4可见,在400 $^\circ\text{C}$ 时固体产物产量最高,达到37.62%;在600 $^\circ\text{C}$ 时固体产物产量最低,为29.71%。粉碎棉秆的得炭率低于直接热解棉秆的得炭率。

2.6 固体产物性质分析

400~600 $^\circ\text{C}$ 时棉秆直接热解后的残炭成分质量百分比如图5a所示,400~600 $^\circ\text{C}$ 时棉秆先粉碎后热解的残炭成分质量百分比如图5b所示。由图可知,随着热解温度的升高,水分及挥发分不断析出,在400 $^\circ\text{C}$ 时秸秆炭中的固定碳含量最高。随着温度的

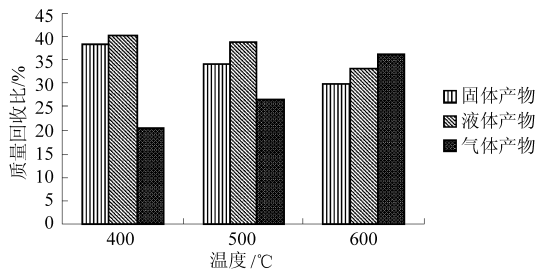


图4 温度对粉碎棉秆热解产物质量分布的影响

Fig.4 Effects of crushed pyrolysis temperature on mass of products

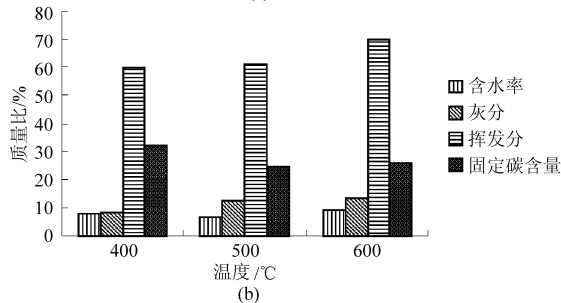
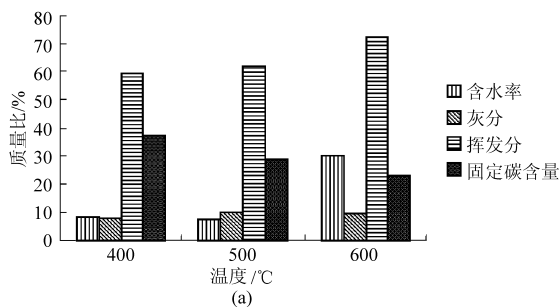


图5 温度对热解固体产物成分质量分布的影响

Fig.5 Effects of pyrolysis solid product ingredients temperature on mass of products

(a) 直接热解 (b) 先粉碎后热解

增加,由于热解时部分空气的存在,导致热解残留物燃烧<sup>[14-28]</sup>,灰分增多,致使固定碳含量减少。将棉秆直接热解和粉碎后热解比较可知,未经粉碎直接热解后的固体产物固定碳含量较高。

400~600 $^\circ\text{C}$ 时棉秆热解后的固体产物元素分析如表3所示。由表可知,随着热解温度的升高,固体产物中C元素质量分数逐渐增加,H和O元素质量分数逐渐减少。

表3 固体产物中C、H、O元素的质量分数

Tab.3 Content of C,H,O in solid product %

温度/ $^\circ\text{C}$	C 质量分数	H 质量分数	O 质量分数
400	70.01	3.51	25.13
500	72.19	3.12	23.71
600	73.89	3.01	21.16

3 结论

(1) 对热解得炭率影响的因素从大到小依次为

热解温度、热解升温速率、保温时间。高。

(2) 棉秆不经粉碎直接热解,最优工艺参数是:

热解温度 400℃、升温速率 5℃/min、保温时间 2 h。

(3) 热解温度为 400℃ 时固体碳含量相对最

高。随着热解温度的升高,固体产物中 C 元素质量分数逐渐增加,H 和 O 元素质量分数逐渐减小。

小。

### 参 考 文 献

- 1 郑秋生,李龙,贾桂芹,等. 棉秆的应用研究进展[J]. 纤维素科学与技术,2010,18(4):65~71.  
Zheng Qiusheng, Li Long, Jia Guiqin, et al. Progress in applied research of cotton stalk[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2010,18(4):65~71. (in Chinese)
- 2 Putun A E, Ozbay N, Onal E P, et al. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products[J]. Fuel Process Technology,2005,86(11):1 207~1 219.
- 3 Antal M J, Wade S R, Nunoura T. Biocarbon production from hungarian sunflower shells [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2007,79 (1~2):86~90.
- 4 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 Energeticae Solaris Sinica, 2002,23(2):203~206. (in Chinese)
- 5 Yoshida T, Antal M J. Sewage sludge carbonization for terra preta applications [J]. Energy & Fuels,2009,23(7):5 454~5 459.
- 6 黄元波,郑志锋,蒋剑春,等. 核桃壳与煤共热解的热重分析及动力学研究[J]. 林产化学与工业,2012,32(2):30~36.  
Huang Yuanbo, Zheng Zhifeng, Jiang Jianchun, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of walnut shell and coal co-pyrolysis [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2012,32(2):30~36. (in Chinese)
- 7 柯威,熊伟,刘景雪,等. 城市固体废弃物热重分析及热解动力学研究[J]. 可再生能源,2006,129(5):53~56.  
Ke Wei, Xiong Wei, Liu Jingxue, et al. Thermogravimetric analysis and pyrolytic kinetic study on municipal solid wastes [J]. Renewable Energy Resources, 2006,129(5):53~56. (in Chinese)
- 8 刘圣勇,王艳玲,白冰,等. 玉米秸秆致密成型燃料燃烧动力学分析[J]. 农业工程学报,2011,27(9):287~291.  
Liu Shengyong, Wang Yanling, Bai Bing, et al. Analysis on combustion kinetics of corn stalk briquetting densification fuel[J]. Transactions of the CSAE, 2011,27(9):287~291. (in Chinese)
- 9 赵军,王述洋. 我国生物质能资源与利用[J]. 太阳能学报,2008,29(1):90~92.  
Zhao Jun, Wang Shuyang. Bio-energy resource and its utilization in China[J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2008,29(1):90~92. (in Chinese)
- 10 刘俊红,王革华,张百良. 生物质成型燃料产业化的理性思考[J]. 农业工程学报,2006,22(增刊1):138~141.  
Liu Junhong, Wang Gehua, Zhang Bailiang. Reasonable thought on the industrialization of straw densification briquette fuel[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(Supp. 1):138~141. (in Chinese)
- 11 闵凡飞,张明旭. 生物质燃烧模式及燃烧特性的研究[J]. 煤炭学报,2005,30(1):104~108.  
Min Fanfei, Zhang Mingxu. Study on combustion model and combustibility of biomass[J]. Journal of China Coal Society,2005, 30(1):104~108. (in Chinese)
- 12 王翠苹,李定凯,王凤印,等. 生物质成型颗粒燃料燃烧特性的试验研究[J]. 农业工程学报,2006,22(10):174~177.  
Wang Cuiping, Li Dingkai, Wang Fengyin, et al. Experimental study on the combustion characteristics of biomass pellets[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(10):174~177. (in Chinese)
- 13 Yang H P, Yan R, Chen H P, et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin[J]. Energy & Fuels, 2006,20(1):388~393.
- 14 李黎,李清海,蒙爱红,等. 烟秆热解固体产物性质及其影响因素研究[J]. 可再生能源,2001,29(6):106~108.  
Li Li, Li Qinghai, Meng Aihong, et al. Study on the pyrolysis products of tobacco stalk and its influencing factors[J]. Renewable Energy Resources, 2001,29(6):106~108. (in Chinese)
- 15 高振鹏,岳田利,袁亚宏,等. 超声波对糖化酶酶解作用的影响[J]. 农业机械学报,2012,43(10):138~142.  
Gao Zhengpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Effect of ultrasonic on enzymolysis for glucoamylase[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012,43(10):138~142. (in Chinese)
- 16 Corella J, Orio A, Toledo J M. Biomass gasification with air in fluidized bed; reforming of the gas composition with commercial reforming steam catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(12):4 617~4 626.
- 17 Heikkinen J M, Hordijk J C, de Jong W, et al. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2):883~900.
- 18 Vitolo S, Seggiani M, Frediani P, et al. Catalytic upgrading of pyrolysis oils to fuel over different zeolites[J]. Fuel, 1999, 78(10):1 147~1 159.
- 19 Brigdewater A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999,51(1~2):3~22.

- in subsurface drip irrigation[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2008, 35(6):507~509. (in Chinese)
- 17 Hoogland J, Feddes R, Belmans C. Root water uptake model depending on soil water pressure head and maximum extraction rate [C]//ISHS Acta Horticultural 119: III International Symposium on Water Supply and Irrigation in the Open and under Protected Cultivation, 1981.
- 18 马娟娟, 孙西欢, 郭向红. 基于 Green-Ampt 模型的变水头积水入渗模型建立及其参数求解[J]. 水利学报, 2010, 41(1): 61~67.  
Ma Juanjuan, Sun Xihuan, Guo Xianghong. Varying head infiltration model based on Green-Ampt model and solution to its key parameters[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2010, 41(1):61~67. (in Chinese)
- 19 马娟娟, 孙西欢, 李占斌. 单坑变水头入渗条件下均质土壤水分运动的数值模拟[J]. 农业工程学报, 2006, 22(6):205~207.  
Ma Juanjuan, Sun Xihuan, Li Zhanbin. Numerical simulation of homogenous soil moisture movement under varying-head infiltration of single water storage pit[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(6): 205~207. (in Chinese)
- 20 王锐, 孙西欢, 郭向红, 等. 不同入渗水头条件下土壤水分运动数值模拟[J]. 农业机械学报, 2011, 42(9):45~49.  
Wang Rui, Sun Xihuan, Guo Xianghong, et al. Numerical simulation for soil water movement at different infiltration heads[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(9):45~49. (in Chinese)
- 21 马娟娟, 孙西欢, 郭向红. 入渗水头对土壤入渗参数的影响[J]. 灌溉排水学报, 2004, 23(5):53~55.  
Ma Juanjuan, Sun Xihuan, Guo Xianghong. Effects on soil infiltration parameters of infiltration head[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2004, 23(5):53~55. (in Chinese)
- 22 郭向红, 孙西欢, 马娟娟, 等. 不同入渗水头条件下的 Green-Ampt 模型[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3):64~68.  
Guo Xianghong, Sun Xihuan, Ma Juanjuan, et al. Green-Ampt model of different infiltration heads[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(3): 64~68. (in Chinese)
- 23 任杰, 王振华, 温新明, 等. 毛管埋深对地下滴灌线源入渗土壤水分运移影响研究[J]. 灌溉排水学报, 2008, 27(5):80~82.  
Ren Jie, Wang Zhenhua, Wen Xinming, et al. Effects of capillary depth on soil water transport under line source permeation of SDI [J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2008, 27(5):80~82. (in Chinese)
- 24 庄千燕, 苏德荣, 宋雪枫, 等. 滴头埋设深度对土壤水分运移及草坪草生长的影响[J]. 草地学报, 2010, 18(3):435~440.  
Zhuang Qianyan, Su Derong, Song Xuefeng, et al. Effect of emitter depth of underground drip irrigation system on soil water transportation and turfgrass growth[J]. Acta Agrestia Sinica, 2010, 18(3):435~440. (in Chinese)
- 25 何华, 康绍忠, 曹红霞. 地下滴灌埋管深度对冬小麦根冠生长及水分利用效率的影响[J]. 农业工程学报, 2001, 17(6): 31~33.
- 26 李淑芹, 王全九. 垂直线源入渗土壤水分分布特性模拟[J]. 农业机械学报, 2011, 42(3):51~57.  
Li Shuqin, Wang Quanjiu. Simulation of soil water distribution under vertical line source infiltration[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(3):51~57. (in Chinese)
- 27 陈鹏, 苏德荣. 地下滴灌对草坪土壤水分及根系分布的影响[J]. 灌溉排水学报, 2008, 27(6):48~50.  
Chen Peng, Su Derong. Effects of subsurface drip irrigation on soil moisture and underground root distribution of turfgrass[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2008, 27(6):48~50. (in Chinese)

(上接第 163 页)

- 20 Fjellerup J, Gjernes E, Hansen L K. Pyrolysis and combustion of pulverized wheat straw in a pressurized entrained flow reactor [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(3):649~651.
- 21 Collot A G, Zhou Y, Dugwell D R, et al. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidized bed reactors [J]. Fuel, 1999, 78(6):667~679.
- 22 Roy C, Lemieux R, de Caumia B, et al. Processing of wood chips in a semicontinuous multiple-hearth vacuum-pyrolysis reactor [M]//Soltes J, Milne T A. Pyrolysis oils from biomass: producing, analyzing, and upgrading, ASC symposium series 376. 1988:16~30.
- 23 Janse A M C, de Jong X A, Prins W, et al. Heat transfer coefficient the rotating cone reactor [J]. Powder Technology, 1999, 10(6):168~175.
- 24 He Fang, Yi Weiming, Yao Fusheng, et al. Simulation of biomass pyrolysis in down flow tube reactor [C] // International Conference on Energy and Environment, Shanghai, 2003:233~238.
- 25 Colomba Di Blasi. Influence of physical properties on biomass devolatilization characteristics[J]. Fuel, 1997, 76(10):957~964.
- 26 Janse A M C, Westerhout R W J, Prins W. Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle [J]. Chemical Engineering and Processing, 2000, 39(3):239~252.
- 27 Rath J, Steiner G, Wolfinger M G. Tar cracking from fast pyrolysis of large beech wood particles [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62(1):83~92.
- 28 Stenseng M, Jensen A, Dam-Johansen K. Investigation of biomass pyrolysis by the rmogravimetric analysis and differential scanning calorimetry[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58(4):765~780.