

烘焙预处理对稻壳燃料品质及热解特性的调控机制研究

王卓智^{1,*}, 张 雷², 熊立夫¹, 许连飞¹, 杨建成¹, 沈伯雄¹

(1. 河北工业大学 化工学院, 天津 300401;

2. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 研究 493–573 K 惰性烘焙和氧化烘焙对稻壳元素构成、组分分布、芳香结构、孔隙结构、热解特性和反应动力学的影响规律。结果表明, 烘焙温度对生物质燃料品质影响最为明显, 氧化剂的加入可以增加生物质燃料品质对温度变化的敏感性。烘焙温度的升高促使生物质中含氧结构逐渐解离, 当烘焙条件为 573 K 的烟气气氛时, 样品的 H/C 和 O/C 比明显降低 (0.188 和 0.259)。多种氧化剂能够协同调控生物质的官能团结构、活性芳香结构和孔隙结构, 温度的升高促使稻壳中羟基减少、活性芳香结构占比逐渐降低和轻质挥发分的解离, 在 573 K 烟气烘焙后活性结构占比达到最小值 1.79、比表面积达到最大值 295.78 m²/g。稻壳的热解动力学参数可以通过 Coats-Redfern 近似函数求解, 烘焙可以有效提高生物质发生热解的温度和活化能 (14.84 → 28.82 kJ/mol)。相较于惰性气氛和贫氧气氛, 烟气气氛能够更加节能、高效地提高生物质的燃料品质和存储稳定性。

关键词: 生物质; 烘焙; 燃料品质; 热解; 反应性

中图分类号: TK01+9

文献标识码: A

Study on the regulation mechanism of torrefaction pretreatment on fuel quality and pyrolysis characteristics of rice husk

WANG Zhuo-zhi^{1,*}, ZHANG Lei², XIONG Li-fu¹, XU Lian-fei¹, YANG Jian-cheng¹, SHEN Bo-xiong¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Elemental distribution, compositional variation, microstructural feature, surface pore structure, pyrolysis characteristic and reactivity of samples derived from inert/oxidative torrefaction performed in 493–573 K were investigated. The results illustrated that reaction temperature was the dominant factor affecting fuel quality of torrefied sample, and the addition of oxidizing agents would strengthen the variations in fuel properties after undergoing torrefaction. Increasing reaction temperature would promote the decomposition of oxygen containing functional groups from the particles, when torrefaction performed in raw flue gas atmosphere at 573 K, the H/C and O/C reached the minimum values (0.188 and 0.259). Additional oxidizing agents would synergistically modify the surface functionality distribution, microstructure and surface physical structure of rice husk particles, and the increase of temperature was beneficial to this phenomenon. The critical values were obtained from the sample torrefied in raw flue gas atmosphere at 573 K, the minimum $I_{(G_r + V_L + V_g)}/I_D$ value was 1.79 and the maximum specific surface area was 295.78 m²/g. By means of the utilization of Coats-Redfern approximation function, the pyrolysis kinetics (14.84 → 28.82 kJ/mol) and characteristic parameters would be determined via the TGA data for each sample. Flue gas seemed to be more energy-saving and efficient for improving fuel quality and storage stability of biomass.

Key words: biomass; torrefaction; fuel quality; pyrolysis; reactivity

利用生物质逐步替代化石燃料, 可以降低传统产能过程对化石资源的依赖, 并同步实现生物质固体废弃物的高效资源化, 以及传统产能过程中温室气体的大幅减排。热化学转化是一种技术较为成熟、应用前景广阔、运行风险较低的生物质利用途径^[1]。由于可以直接制备高品质气、液、

固产物, 生物质热解受到了广泛关注^[2,3]。生物质热解气可以作为气体燃料产能, 生物质油可以作为液体燃料或化工原料, 生物炭则可以作为固体燃料、土壤改良剂或活性炭等^[4]。然而, 生物质原料通常含水量高、能量密度低、热稳定性差、易腐败变质, 直接利用通常影响转化效率和产物质^[5,6]。

Received: 2022-05-21; Revised: 2022-06-21

* Corresponding author. Tel: 15104632388, E-mail: windowsxxpp@126.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52006052).

国家自然科学基金 (52006052) 资助

因此,热转化前对原料进行提质预处理,可以同步优化生物质的燃料性能和热解产物的品质。

烘焙预处理是一种提升生物质燃料品质的有效手段,可以有效强化生物质的疏水性、能量密度、氧剥离效率、研磨性和热稳定性等^[7,8]。然而,现阶段的烘焙预处理多在氮气气氛下进行,高昂的空气分离成本和苛刻的运行条件使得惰性烘焙难以与工业实际生产有效契合^[9]。研究发现,有氧烘焙可以明显提高生物质的烘焙效率,快速剥离结构中的氧元素、提高生物质中可燃性组分的占比^[10,11]。生物质烘焙条件对燃料性质的影响遵循如下规律:烘焙温度 > 烘焙气氛 > 烘焙时间^[12]。生物质烘焙温度通常在 473–573 K,大部分锅炉设备的烟气均在这一温度范围内,故烟气中的余热和氧化剂可以用于生物质的提质预处理^[13]。生物质烘焙过程中,利用燃烧烟气中的余热提供烘焙所需的能量输入,通过低温干燥、低温热解、表面氧化和低温气化协同调控改性生物质的表面物理化学性质,有望实现生物质的节能高效提质预处理。

生物质烘焙过程中,氧化剂的参与会对生物质表面物理化学结构的演化产生明显影响^[14]。由于氧化性分子对挥发分脱除和表面活性结构解离的同步强化作用,生物质烘焙过程中脱氧、脱氢和碳化效率明显提升^[15]。氧化反应能够加速生物质表面孔隙结构的坍塌以及亲水官能团的解离,增加生物质颗粒的孔隙率和疏水性^[16]。与此同时,纤维素和半纤维素的氧化是放热过程,能够补偿烘焙过程中的部分能量负荷,降低烘焙所需的外部能量输入^[17]。然而,烘焙过程中多种氧化剂对生物质表面物理化学性质的协同作用规律仍有待进一步明确。

本研究在固定床反应器上进行不同温度下的生物质惰性、贫氧、烟气烘焙预处理,应用拉曼光谱和氮吸附分析各烘焙生物质样品的结构特性,并通过热重分析计算烘焙生物质的热解动力学参数,综合分析烘焙预处理过程对生物质原料品质的影响规律,为实际生产过程中生物质预处理技术的优化提供理论参考。

1 实验部分

1.1 原料的选取与制备

选取中国东北典型农业废弃物稻壳为原料,稻壳在 323 K 的温度条件下充分干燥 48 h。干燥

生物质破碎后筛分出粒径分布在 100–130 μm 的干燥样品进行烘焙实验,应用 vario MACRO Cube 元素分析仪、5E-MAG6700 工业分析仪、ZDHW-9000 全自动量热仪确定原料的基础数据。

1.2 实验装置和条件

应用固定床反应器对稻壳进行低温烘焙预处理,每次称取 1 g 样品置于反应器中。当反应气流以 1.5 L/min 的流量从样品槽底端流入顶端流出时,生物质颗粒与反应气体充分接触,可以有效避免堆积造成的二次反应对烘焙实验产生干扰。本研究选择的烘焙温度为 493、543、573 K,烘焙时间为 30 min,烘焙气氛为惰性气氛(100% Ar)、贫氧气氛(6% O_2 + 94% Ar)、干烟气氛(DFG: 6% O_2 + 10% CO_2 + 84% Ar)、湿烟气氛(WFG: 6% O_2 + 10% CO_2 + 6% H_2O + 78% Ar),反应结束后收集冷却样品进行分析测试。

通过数字瓶口滴定仪和全波长酶标仪(MD SpectraMax 190, USA)测量原始及烘焙生物质中半纤维素、纤维素和木质素的含量。具体采用硫酸蒽酮比色法测定样品中纤维素的含量、采用盐酸水解法测定样品中半纤维素的含量、采用浓硫酸法测定木质素的含量^[18]。

采用 Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪分析烘焙样品的表面官能团分布情况,室温下将 1 mg 生物质样品与 200 mg 溴化钾均匀混合,研磨后压制成片进行扫描,扫描分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描波长为 400–4000 cm^{-1} 。

应用配备 Nd-YAG 激光器(532 nm)的拉曼光谱仪(Horiba Jobin Yvon, Lab RAM HR 800, France)测量烘焙样品的活性芳香结构特征。Raman 系统的激发源为 1064 nm 激光线,系统记录的波长为 100–4000 cm^{-1} ,对 800–1800 cm^{-1} 的 Raman 光谱数据逆卷积处理^[19]。

利用氮吸附分析仪(ASAP 2020M, Micromeritics Instrument Corp, USA)测量各生物质样品的表面孔隙结构。仪器比表面积测量范围 $\geq 0.0005 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径测量 0.35–500 nm,微孔分辨率 0.02 nm。样品脱气温度 313 K,脱气至压力 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。分别利用 BET 和 BJH 模型计算烘焙样品的比表面积和孔径。

采用热天平(SDT Q600, TA Instruments, USA)对生物质样品的热解特性进行研究。每次实验样品的用量为 5 mg,实验温度 298–873 K,升温速率 10 K/min,惰性气体流量 0.2 L/min。利用 OriginPro

9.0 软件处理烘焙样品的热重曲线和一阶微分曲线,并计算各烘焙样品的热解动力学参数。

2 结果与讨论

2.1 烘焙生物质的组分分布

表 1 为原始及烘焙稻壳样品的基本分析数据,主要包括元素分析、工业分析及高位发热量。对原始稻壳样品进行灰成分分析(GB/T 30725—2014),确定原始稻壳样品中的主要灰成分,具体结果汇总于表 2。结果表明,烘焙条件对样品的元素和组分构成影响明显。如图 1 所示,烘焙预处理可以有效增加生物质中固定碳的占比,提高生物质的能量密度。当反应条件为惰性气氛时,烘焙温度由 493 K 升高至 573 K 促使稻壳中的灰

分含量由 18.02% 升高至 34.57%,固定碳含量由 27.22% 升高至 43.01%。反应气氛中氧化剂的加入可以促进生物质挥发分的释放、表面氧化和气化反应速率,协同强化生物质的烘焙效果^[20]。当烘焙反应气氛为贫氧、干烟气和湿烟气时,烘焙温度由 493 K 升高至 573 K 导致生物质中固定碳含量的增长幅度更加明显。当多种氧化剂同时存在时,温度的升高会加速生物质中挥发分的释放和含氧活性结构的脱附,物料中的含碳结构逐渐富集,烘焙样品中固定碳的占比逐渐升高^[21]。相比于反应气氛,反应温度的变化对稻壳组分的影响更为明显。

表 1 原料和烘焙样品的基本分析

Table 1 Basic analysis data for raw and torrefied sample

Sample	Ultimate analysis $w_{\text{ar}}/\%$					Proximate analysis $w_{\text{ar}}/\%$				$Q_{\text{HHV}}/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
	C	H	N	S	O ^a	M_{ar}	V	FC	A	
0. raw sample	38.18	3.67	0.69	0.43	41.05	7.44	56.13	20.45	15.98	12.88
1. Ar 493	40.35	4.33	0.58	0.19	36.53	4.87	49.89	27.22	18.02	13.21
2. Ar 543	46.38	3.81	0.59	0.11	18.98	3.09	27.01	39.77	30.13	13.67
3. Ar 573	47.12	3.48	0.90	0.07	13.86	3.34	19.08	43.01	34.57	13.95
4. O ₂ 493	40.55	3.58	0.62	0.15	33.72	5.21	30.79	42.62	21.38	14.19
5. O ₂ 543	50.75	2.94	0.58	0.06	16.50	3.81	17.58	49.44	29.17	16.08
6. O ₂ 573	45.75	3.03	0.85	0.04	13.82	3.35	9.77	50.37	36.51	16.04
7. DFG 493	40.71	4.12	0.87	0.09	30.23	3.99	28.32	43.71	23.98	14.37
8. DFG 543	42.65	1.58	0.65	0.03	16.20	3.63	6.54	50.94	38.89	15.89
9. DFG 573	47.78	1.96	0.96	0.05	17.61	3.77	11.22	53.37	31.64	16.56
10. RFG 493	45.47	4.22	0.68	0.09	24.06	3.73	26.58	44.21	25.48	14.52
11. RFG 543	39.98	0.93	0.19	0.12	15.99	3.37	5.27	48.57	42.79	15.81
12. RFG 573	48.54	0.76	0.64	0.07	16.77	3.59	9.21	53.98	33.22	16.88

a: calculated by difference; ar: as received basis

表 2 原始稻壳样品的灰成分分析

Table 2 Ash chemical composition of the rice husk

Sample	Content $w/\%$							Total	Others
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO		
Raw sample	39.3	7.4	4.8	11.3	5.8	7.2	7.1	82.9	17.1

图 2 范氏图为烘焙前后稻壳样品 H/C 和 O/C 的变化,原始样品具有较高的 H/C 和 O/C,分别为 1.15 和 0.806。随着烘焙强度的增加,H/C 和 O/C 明显减小,烘焙样品中碳元素含量的增加可以归因于烘焙过程中生物质有机组分的变化。生物质中的主要组分为半纤维素、纤维素和木

质素,其化学式分别为 $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_m$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_m$ 和 $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_{0.9-1.7}]_m$ ^[22]。半纤维素、纤维素和木质素的 O/C 比分别为 0.82、0.83 和 0.53。半纤维素和纤维素热稳定性差,烘焙温度的升高和氧化剂的参与将加速糖苷键的断裂、侧链乙酰基和亚甲基脱附生成含氧气态产物,降低烘焙样品中半纤

纤维素和纤维素的含量^[23]。随着结构中木质素含量的升高,烘焙样品的含碳量和热值也随之升高。图2中的数据表明,氧化性气氛有助于生物质烘焙过程中含氧气态产物的释放,显著强化了生物质在烘焙阶段的脱氧和脱氢。与此同时,氧化剂的加入提高了烘焙生物质有机组分构成对反应温度变化的敏感性^[24]。当反应气氛为RFG、反应温度为573 K时,烘焙生物质的H/C和O/C降低至0.188和0.259,此时烘焙样品燃料品质最接近煤基燃料。

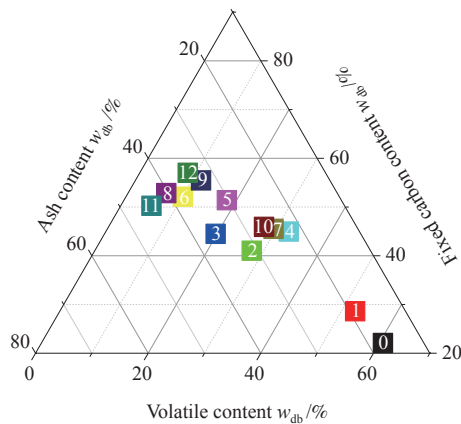


图1 原始及烘焙样品的组分分布
Figure 1 Compositional distribution for raw and torrefied samples

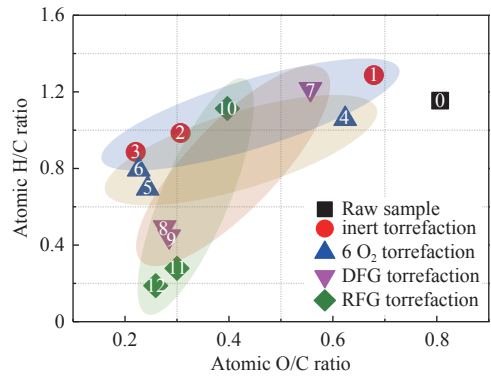


图2 原始及烘焙样品 Van Krevelen 图

Figure 2 Van Krevelen diagram for raw and torrefied samples

2.2 烘焙预处理对有机组分占比的影响

半纤维素、纤维素和木质素是木质纤维素生物质中的主要有机组分^[6]。纤维组分分析结果表明,原始稻壳中半纤维素、纤维素和木质素的含量分别为19.24%、44.82%和26.33%。由于生物质中热稳定性差的半纤维素和纤维素占比通常较高(>50%),储存和运输过程中原始生物质极易发生腐败变质或自燃^[11,25]。烘焙预处理可以有效提高热稳定性较强的木质素在生物质中的占比,提高生物质的稳定性和能量密度。各烘焙稻壳样品中纤维组分含量的变化见图3。

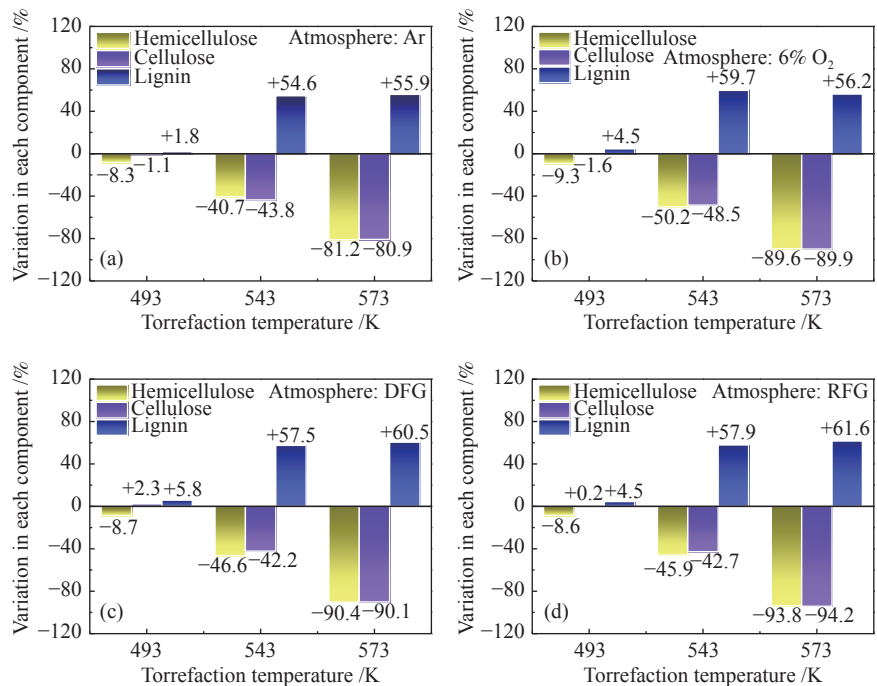


图3 烘焙前后稻壳样品中半纤维素、纤维素、木质素含量的变化
Figure 3 Variations in the contents of hemicellulose, cellulose and lignin in rice husk particles after undergoing various torrefaction processes
(a): sample 1-3; (b): sample 4-6; (c): sample 7-9; (d): sample 10-12

2.3 烘焙样品红外分析

应用红外光谱可以确定烘焙预处理对生物质颗粒表面主要含氧官能团的影响情况,如图4所示。由图4可以发现,烘焙温度和烘焙气氛的改变对生物质样品的FT-IR光谱影响明显,随着烘焙剧烈程度的升高,1500–1800 cm^{-1} 以及3000–3500 cm^{-1} 的吸收峰强度逐渐降低。1710 cm^{-1} 处的吸收峰主要是由纤维素和木质素中的羰基C=O伸缩振动产生,1730 cm^{-1} 处的吸收峰主要由半纤维素内羰基和酯基中的C=O键振动产生^[26,27]。随着烘焙温度(493 → 543 → 573 K)和氧化剂浓度(Ar → 6% O₂ → DFG → RFG)的升高,生物质中半纤维素和纤维素的分解加剧,结构中大量的含氧结构分解,导致位于1500–1800 cm^{-1} 处的FT-IR吸收峰强度随之降低。FT-IR光谱中1250和1060 cm^{-1} 处的吸收峰,主要源自C–O键的振动^[28]。惰性气

氛烘焙时,反应温度的升高导致1250和1060 cm^{-1} 处的峰高明显降低;当氧化剂加入时,烘焙温度的升高并未导致1250和1060 cm^{-1} 处的峰高发生明显变化。然而,图3中的三素分析结果表明,氧化性烘焙可以更加有效地脱除半纤维素和纤维素,促进生物质结构中C–O键的大量分解。FT-IR光谱中C–O吸收峰并未随纤维素和半纤维素的大量脱除而明显降低,主要可以归因于氧化性分子在生物质颗粒表面发生化学吸附,形成少量新的C–O含氧官能团^[25]。与此同时,FT-IR光谱中位于3400 cm^{-1} 处的羟基特征峰,随着烘焙温度和氧化剂浓度的升高明显减小,即烘焙预处理有助于脱除生物质颗粒表面的羟基。反应温度的升高和氧化剂的加入并未导致羟基特征峰的增大,可以推测有氧烘焙过程中颗粒表面所形成的新含氧官能团主要为木质素结构中C–O官能团。

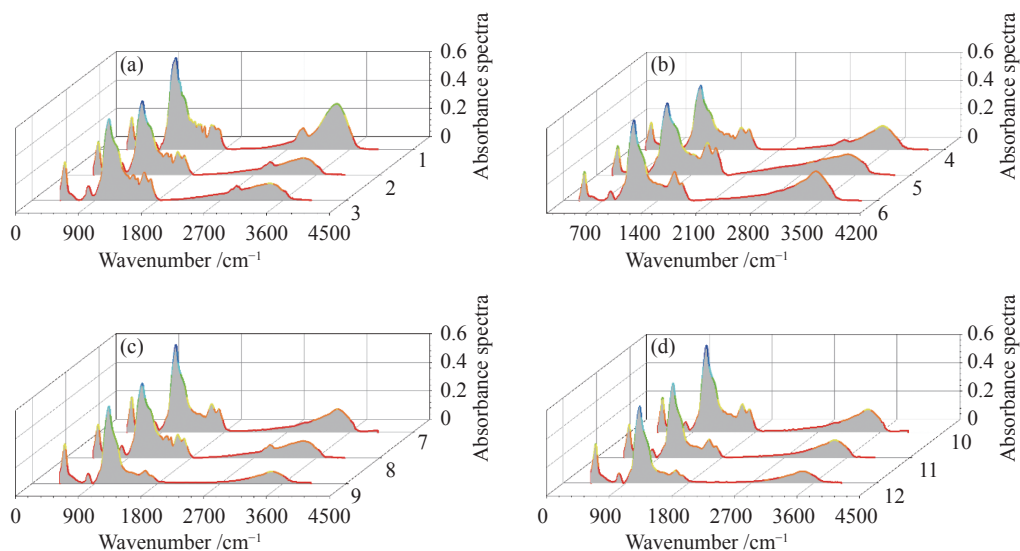


图4 烘焙生物质的FT-IR光谱谱图

Figure 4 FT-IR spectra of each torrefied sample

(a): sample 1–3; (b): sample 4–6; (c): sample 7–9; (d): sample 10–12

2.4 烘焙样品的芳香结构特性

通过对拉曼光谱的逆卷积处理,可以实现烘焙样品中活性芳香结构的半定量分析^[29],烘焙样品的活性芳香结构数据汇总于图5。结果表明,表征活性芳香结构的 $I_{(G_v + V_v)}/I_D$ 比值与烘焙条件密切相关。随着烘焙温度和氧化剂浓度的升高,活性结构的占比 $I_{(G_v + V_v)}/I_D$ 从7.24逐渐降低至1.79,该变化趋势与Onsree等^[16]的研究结论相一致。烘焙温度的升高将加剧生物质中半纤维素和纤维素的解离,促进由芳香单元组成的木质素在烘焙样品中的富集,提升烘焙生物质中芳香环的缩聚程度。

另外,由于表面氧化反应能够加速生物质中

活性结构的消耗,所以烘焙过程中氧化剂的加入将促进生物质颗粒中小尺寸芳香结构的解离。烟气烘焙过程中水分子可以解离生成大量的氢自由基,氢自由基能够快速渗透至碳基层,增加生物质颗粒结构的有序化程度^[30]。因此,原始烟气中的丰富氧化剂能够协同提高烘焙过程中生物质颗粒的碳化程度($I_{(G_v + V_v)}/I_D$: 2.91 → 2.72 → 1.79),进而更加有效地降低改性生物质燃料存储期间的变质和自燃风险。与此同时,生物质活性芳香结构的变化将对其热解反应性产生明显影响,烘焙条件与生物质热解反应性的内在联系将通过TGA系统研究。

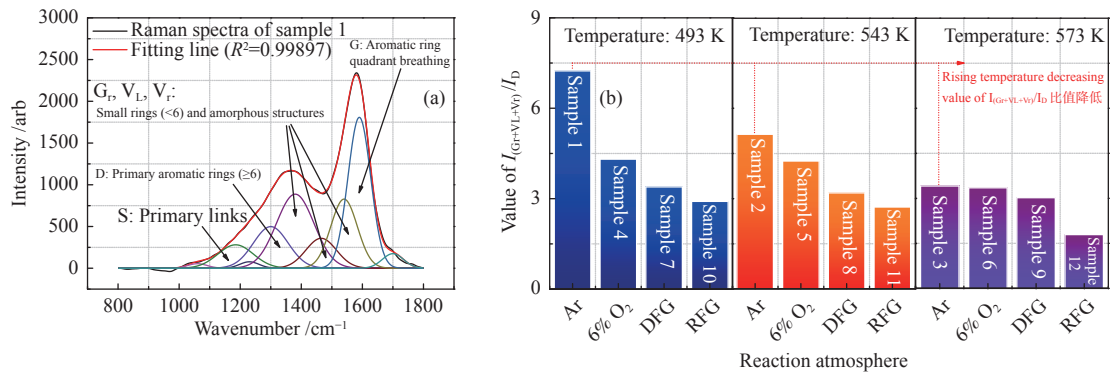


图 5 烘焙稻壳 Raman 逆卷积数据

Figure 5 Deconvolution of Raman results for each torrefied rice husk sample
(a): deconvolution example of Raman spectra; (b): values of $I_{(G+V_L+V_D)}/I_D$ for each torrefied sample

2.5 烘焙生物质孔隙结构分析

应用 BET 和 BJH 模型计算氮吸附数据, 获得烘焙生物质的比表面积、孔容和平均孔径数据, 相关结果汇总于图 6。生物质烘焙过程可以被视为温和热解、表面氧化和低温气化过程, 部分生物质中的大分子(半纤维素、纤维素和木质素)在这一阶段解聚和脱附^[31]。烘焙过程有利于打开或连接一些生物质颗粒表面闭合的孔隙结构, 显著增大颗粒的比表面积。

图 6 中的结果表明, 烘焙温度是影响生物质颗粒表面物理结构的最主要因素。随着烘焙温度的升高, 颗粒表面平均孔径减小 ($9.2067 \rightarrow 4.1329 \text{ nm}$)、孔容 ($0.00947 \rightarrow 0.09232 \text{ cm}^3/\text{g}$) 和比表面积 ($3.987 \rightarrow 295.78 \text{ m}^2/\text{g}$) 明显增加。对于木质纤维素生物质而言, 纤维素通常嵌入半纤维素的基质中, 木质素通常包裹纤维素和半纤维素^[11]。由于烘焙过程中半纤维素的快速消耗, 颗粒中厚壁纤维结构破坏程度加剧, 加速了填充物的解离脱附和孔隙结构的形成。烘焙程度的增加将导致生物质表面部分原有孔隙结构发生剧烈破碎, 烘焙样品的孔体积增大、表面孔隙均匀性增加^[32]。当烘焙温度保持不变, 反应气氛中氧化剂含量的增加导致颗粒比表面积增大、平均孔径减小、孔容增大。这一现象可以归因于氧化性分子促使生物质颗粒发生表面热解、氧化、气化、脱附, 协同促进了颗粒表面孔隙结构的坍塌和交联^[3]。随着反应温度的升高, 烘焙气氛的变化对颗粒表面孔隙结构的影响愈加明显。发达的表面孔隙结构有助于氧化性分子向颗粒表面活性位点的扩散, 有利于燃料后续の利用。因此, 当反应温度为 573 K、反应气氛为 RFG 气氛时, 稻壳的表面物理结构改性效果最佳。

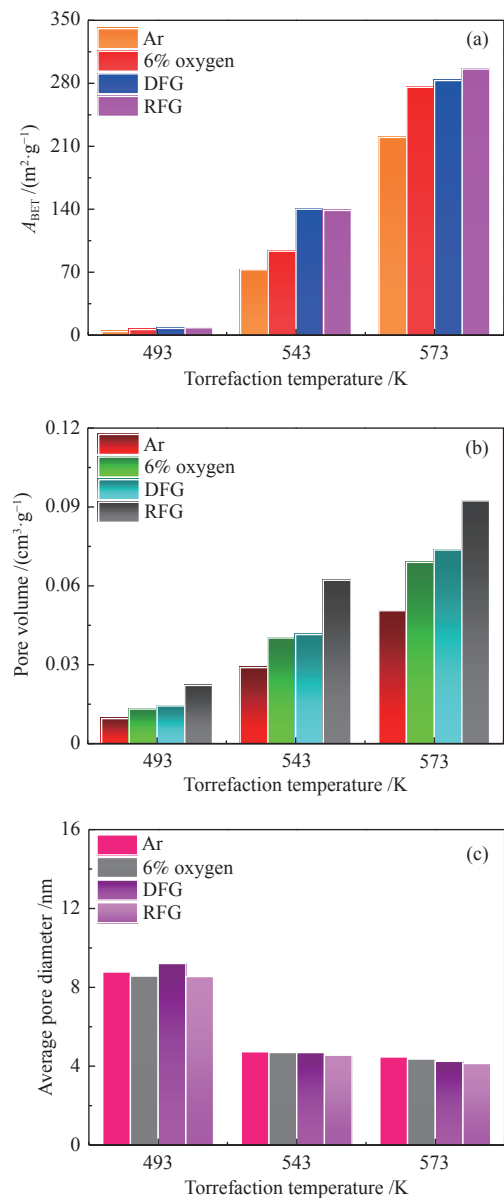


图 6 烘焙稻壳表面物理结构测量

Figure 6 Determination of surface physical structure of each torrefied rice husk sample

2.6 烘焙生物物质的热解反应性

2.6.1 热解特性参数分析

通过生物质样品的 TGA 和 DTG 曲线,可以求解出原始及烘焙样品的热解特性参数,结果汇总于表 3。由表 3 可知,烘焙样品的热解起始温度 T_i 均高于原始样品,烘焙预处理可以显著提高生物物质的热稳定性。该现象可以归因于烘焙过程中半纤维素和纤维素的大量脱除,热稳定性较强的木质素成为烘焙生物物质中的主要组分^[2]。如图 3 所示,随着烘焙温度和氧化剂含量的提升,生物质中纤维素和半纤维素的分解率超过 90%,木质素的含量则大幅度增加。由于木质素是苯丙烷单元通过醚键和 C-C 键相互连接形成的具有三维网状结构的生物高分子,所以木质素的热解温度通常较高、热解速率相对较低^[33]。木质素中含有丰富的芳香环结构,热处理过程中易在活性分子的作用下发生缩聚和重组,形成热稳定性更强的多环芳烃结构(如图 5 所示)。

表 3 原始及烘焙样品热解特性参数
Table 3 Pyrolysis characteristic parameters for raw and torrefied sample

Sample	T_i/K	$T_{\max}/\text{K}$	$R_{\max}/$ ($\%\cdot\text{min}^{-1}$)	$T_{1/2}/\text{K}$	D_i
0	454.01	589.60	-0.637	521.41	-4.564×10^{-9}
1	557.42	610.30	-0.516	577.90	-2.625×10^{-9}
2	545.88	672.20	-0.142	602.60	-6.422×10^{-10}
3	530.29	712.46	-0.103	645.90	-4.221×10^{-10}
4	518.22	607.12	-0.424	573.21	-2.351×10^{-9}
5	491.01	724.26	-0.079	610.15	-3.641×10^{-10}
6	479.02	804.88	-0.057	645.37	-2.291×10^{-10}
7	557.85	610.29	-0.392	583.03	-1.975×10^{-9}
8	482.29	765.23	-0.0697	646.12	-2.923×10^{-10}
9	466.23	802.64	-0.0583	638.68	-2.439×10^{-10}
10	552.68	609.08	-0.292	581.29	-1.492×10^{-9}
11	477.84	738.03	-0.0693	637.36	-3.083×10^{-10}
12	463.26	804.99	-0.0596	643.26	-2.487×10^{-10}

另外,氧化性烘焙温度的提升将促使生物质中有机组分的消耗和灰分的富集,灰分中的碱金属元素 K、Ca、Mg 等对热解具有催化作用,可以在一定程度上降低热解的发生温度 T_i ^[34]。烘焙过程中水分和部分有机组分的脱除可以促进颗粒表面孔隙结构的生成,发达的孔隙结构可以加速氧

化剂与颗粒表面活性位点的结合,减小氧化性分子吸附和脱附所需克服的扩散阻力。研究表明,热解反应性主要取决于热解最大速率 $R_{\max}$ 及对应的反应温度 $T_{\max}$,热解最大速率和 $T_{\max}$ 主要受样品活性芳香结构特性和有机组分构成的影响^[35]。与此同时,反应温度(493 $\rightarrow$ 543 $\rightarrow$ 573 K)和氧化剂含量(Ar $\rightarrow$ 6% O₂ $\rightarrow$ DFG $\rightarrow$ RFG)的升高促使烘焙程度的加深,脱挥发分速率随之减小,热解残余固体量随之增加。因此,RFG 气氛 573 K 烘焙条件下收集的生物质样品具有最接近原始样品的热解起始温度、最强的热解稳定性和最高的能量密度。

2.6.2 热解动力学分析

生物质在程序升温过程中的热解反应是简单的热裂解,其反应动力学方程可以简化为式(1)^[36]。将阿累尼乌斯方程(2)代入式(1)中,可将方程转化为阿累尼乌斯形式的反应速率方程(3)。通过生物质转化率计算式(4),结合 TGA 实验数据可以计算任意时刻的生物质转化率。热解过程中升温速率保持恒定,升温速率为 $\beta = 10 \text{ K/min}$ 。将热解反应动力学机理进行改写,并采用 Coats-Redfern 近似函数对变形后的反应速率方程(7)进行积分得到公式(8)。式中 $\ln \left[\frac{\int_0^a (1-a)^{-n} da}{T^2} \right]$ 和 $\frac{1}{T}$ 作图即可求出活化能 E 和指前因子 A 。

$$\frac{da}{dt} = k \cdot f(a) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(a) \quad (3)$$

$$a = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

$$f(a) = (1-a)^n \quad (6)$$

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-a)^n \quad (7)$$

$$\ln \left[\frac{\int_0^a (1-a)^{-n} da}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

式中, a 为生物质转化率, m_0 为样品初始质量, m_t 为样品 t 时刻质量, m_∞ 为样品最终质量; $f(a)$ 为反应机理函数; E 为热解反应活化能; A 为指前因子;

R 为理想气体常数。

本研究选取不同的反应级数 n 值对热解曲线进行拟合, 当反应级数 $n = 1$ 时, 烘焙生物质热解过程的数据拟合系数均在 0.943 以上, 拟合特性较好。各烘焙样品的活化能和指前因子计算结果汇总于表 4。计算结果表明, 稻壳热解活化能随着烘焙温度和烘焙气氛中氧化剂浓度的升高而增大。

该现象主要是由于烘焙程度的增加导致分解活化能较低的半纤维素和纤维素大量分解, 样品中难分解的木质素占比显著增加, 且样品的芳香结构有序化程度升高^[37]。随着样品芳香化程度的升高和结构中含氧官能团的降低, 烘焙稻壳发生热解所需克服的能垒也明显升高(14.84 → 28.82 kJ/mol)。

表 4 原始及烘焙稻壳的热解动力学参数
Table 4 Pyrolysis kinetic parameters for raw and torrefied rice husk samples

Sample	Temperature range/K	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2
0	493–573	14.84	0.317×10^{-4}	0.955
1	493–573	15.93	0.336×10^{-5}	0.948
2	493–573	16.59	0.641×10^{-5}	0.997
3	493–573	17.95	0.539×10^{-6}	0.944
4	493–573	16.25	0.384×10^{-5}	0.951
5	493–573	16.61	0.413×10^{-5}	0.948
6	493–573	17.99	0.801×10^{-6}	0.959
7	493–573	16.42	0.404×10^{-5}	0.954
8	493–573	17.38	0.512×10^{-5}	0.949
9	493–573	26.44	4.907×10^{-7}	0.943
10	493–573	16.63	0.397×10^{-5}	0.957
11	493–573	17.82	0.603×10^{-6}	0.981
12	493–573	28.82	4.332×10^{-7}	0.989

3 结 论

本研究运用多种分析测试手段研究了烘焙预处理条件对稻壳燃料品质、表面结构特性、芳香结构、热解特性和反应动力学的影响机制, 主要结论如下。

烘焙过程中, 反应温度和氧化剂浓度的提升可以显著增加稻壳中可燃性组分的占比和能量密度, 573 K 烟气烘焙样品的碳含量和热值分别提高

了 59.97% 和 31.06%, 脱氧效果最明显。

烘焙过程中木质素逐渐富集, 且烘焙程度的增加有助于大尺寸芳香结构占比的升高。

烘焙温度的升高和氧化剂的添加可以促使稻壳表面羟基结构的大量分解和比表面积的增大。

可以利用一级反应模型求解烘焙稻壳的热解动力学参数, 烘焙程度的增加将提高稻壳热解反应所需克服的能垒(14.84 → 28.82 kJ/mol)。

参考文献

[1] 开兴平, 余祎腾, 杨天华, 朱景博. 有氧烘焙提质改性对稻秆理化特性的影响研究[J]. 燃料化学学报, 2021, **49**(12): 1812–1820.
(WANG Xing-ping, YU Yi-teng, YANG Tian-hua, ZHU Jing-bo. Effect of oxidative torrefaction upgrade on physicochemical properties of rice straw[J]. J Fuel Chem Technol, 2021, **49**(12): 1812–1820.)

[2] SIMONIC M, GORICANEC D, URBANCL D. Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperature and operation time[J]. Sci Total Environ, 2020, **740**: 140086.

[3] KWON G, BHATNAGAR A, WANG H, KWON E E, SONG H. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar[J]. J Hazard Mater, 2020, **400**: 123242.

[4] 谢腾, 丛宏斌, 赵立欣, 丘陵, 姚宗路, 张天乐, 霍丽丽. 烘焙对生物质理化特性影响综述与秸秆烘焙研究前景分析[J]. 应用化工, 2020, **49**(11): 2841–2846.
(XIE Teng, CONG Hong-bin, ZHAO Li-xin, QIU Ling, YAO Zong-lu, ZHANG Tian-le, CUI Li-li. A review of the effects of torrefaction on biomass physicochemical properties and analysis of research prospects for straw torrefaction[J]. Appl Chem Ind, 2020, **49**(11): 2841–2846.)

- [5] 黄励, 刘建国, 韩向新, 姜秀民. 棉秆经微波预处理改性后的热解特性研究[J]. 太阳能学报, 2022, **43**(2): 27–32.
(HUANG Mai, LIU Jian-guo, HAN Xiang-xin, JIANG Xiu-min. Pyrolysis characteristics of cotton stalk modified by microwave pretreatment[J]. Acta Energ Sol Sin, 2022, **43**(2): 27–32.)
- [6] KONGTO P, PALAMANIT A, CHAIPRAPAT S, TIPPAYAWONG N. Enhancing the fuel properties of rubberwood biomass by moving bed torrefaction process for further applications[J]. Renewable Energy, 2021, **170**: 703–713.
- [7] CHEN W H, LIN B J, LIN Y Y, CHU Y S, UBANDO A Y, SHOW P L, ONG H C, CHANG J S, HO S H, CULABA A B, PÉTRISSANS A, PÉTRISSANS M. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges[J]. Prog Energy Combust Sci, 2021, **82**: 100887.
- [8] CAHYANTI M N, DODDAPANENI T R K C, KIKAS T. Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements[J]. Bioresour Technol, 2020, **301**: 122737.
- [9] 邓剑, 罗永浩, 王贵军, 张睿智, 匡江红, 张云亮. 稻秆的烘焙预处理及其固体产物的气化反应性能[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(1): 26–32.
(DENG Jian, LUO Yong-hao, WANG Gui-jun, ZHANG Rui-zhi, KUANG Jiang-hong, ZHANG Yun-liang. Torrefaction pretreatment of straw and gasification reactivity of the solid product[J]. J Fuel Chem Technol, 2011, **39**(1): 26–32.)
- [10] CEN K, ZHUANG X, GAN Z, MA Z, LI M, CHEN D. Effect of the combined pretreatment of leaching and torrefaction on the production of bio-aromatics from rice straw via the shape selective catalytic fast pyrolysis[J]. Energy Rep, 2021, **7**: 732–739.
- [11] CHEN W H, PENG J, T. BI X. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2015, **44**: 847–866.
- [12] CHEN D, GAO A, CEN K, ZHANG J, CAO X, MA Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin[J]. Energy Convers Manag, 2018, **169**: 228–237.
- [13] ZHANG C, WANG C, CAO G, CHEN W H, HO S H. Comparison and characterization of property variation of microalgal biomass with non-oxidative and oxidative torrefaction[J]. Fuel, 2019, **246**: 375–385.
- [14] CHEN W H, LU K M, LIU S H, TSAI C M, LEE W J, LIN T C. Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities[J]. Bioresour Technol, 2013, **146**: 152–160.
- [15] LI X, LU Z, CHEN J, CHEN X, JIANG Y, JIAN J, YAO S. Effect of oxidative torrefaction on high temperature combustion process of wood sphere[J]. Fuel, 2021, **286**: 119379.
- [16] ONSREE T, TIPPAYAWONG N. Analysis of reaction kinetics for torrefaction of pelletized agricultural biomass with dry flue gas[J]. Energy Rep, 2020, **6**: 61–65.
- [17] ONG H C, YU K L, CHEN W H, PILLEJERA M K, BI X, TRAN K Q, PÉTRISSANS A, PÉTRISSANS M. Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2021, **152**: 111698.
- [18] ZHAO Z, FENG S, ZHAO Y, WANG Z, MA Z, XU L, YANG J, SHEN B. Investigation on the fuel quality and hydrophobicity of upgraded rice husk derived from various inert and oxidative torrefaction conditions[J]. Renewable Energy, 2022, **189**: 1234–1248.
- [19] TAY H L, KAJITANI S, WANG S, LI C Z. A preliminary Raman spectroscopic perspective for the roles of catalysts during char gasification[J]. Fuel, 2014, **121**: 165–172.
- [20] 张岚清, 沈德魁. 含氧气氛下的稻秆低温烘焙研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, **44**(5): 27–32.
(ZHANG Lan-qing, SHEN De-kui. Oxidative torrefaction of rice straw under different oxygen concentrations[J]. J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci), 2017, **44**(5): 27–32.)
- [21] ZHANG C, HO S H, CHEN W S, XIE Y, LIU Z, CHANG J S. Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index[J]. Appl Energy, 2018, **220**: 598–604.
- [22] HINTERSTOISSER B, SALMÉN L. Application of dynamic 2D FTIR to cellulose[J]. Vib Spectrosc, 2000, **22**: 111–118.
- [23] SILVA C M S D, VITAL B R, CARNEIRO A D C O, COSTA E V S, MAGALHÃES M A D, TRUGILHO P F. Structural and compositional changes in eucalyptus wood chips subjected to dry torrefaction[J]. Ind Crops Prod, 2017, **109**: 598–602.
- [24] ÁLVAREZ A, MIGOYA S, MENÉNDEZ R, GUTIÉRREZ G, PIZARRO C, BUENO J L. Torrefaction of short rotation coppice willow. characterization, hydrophobicity assessment and kinetics of the process[J]. Fuel, 2021, **295**: 120601.
- [25] ZHANG L, WANG Z, MA J, KONG W, YUAN P, SUN R, SHEN B. Analysis of functionality distribution and microstructural characteristics of upgraded rice husk after undergoing non-oxidative and oxidative torrefaction[J]. Fuel, 2022, **310**: 122477.
- [26] YAN W, PEREZ S, SHENG K. Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: Dry torrefaction and hydrothermal carbonization[J]. Fuel, 2017, **196**: 473–480.
- [27] UEMURA Y, SAADON S, OSMAN N, MANSOR N, TANOUE K. Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxide[J]. Fuel, 2015, **144**: 171–179.
- [28] CHENG X, HUANG Z, WANG Z, MA C, CHEN S. A novel on-site wheat straw pretreatment method: Enclosed torrefaction[J]. Bioresour Technol, 2019, **281**: 48–55.
- [29] TAY H L, KAJITANI S, ZHANG S, LI C Z. Inhibiting and other effects of hydrogen during gasification: Further insights from FT-Raman spectroscopy[J]. Fuel, 2014, **116**: 1–6.
- [30] WANG Z, SUN R, ZHAO Y, LI Y, REN X. Effect of steam concentration on demineralized coal char surface behaviors and structural characteristics during the oxy-steam combustion process[J]. Energy, 2019, **174**: 339–349.
- [31] WANG Z, LI Y, ZHU W, SUN R, ZHAO Y, REN X. Effects of reaction condition on the emission characteristics of fuel-N during the O₂/H₂O combustion process of demineralized coal[J]. Energy Fuels, 2019, **33**: 6187–6196.
- [32] CHEN H, CHEN X, QIN Y, WEI J, LIU H. Effect of torrefaction on the properties of rice straw high temperature pyrolysis char: Pore structure, aromaticity and gasification activity[J]. Bioresour Technol, 2017, **228**: 241–249.

- [33] 刘文质, 梅艳阳, 杨晴, 杨海萍, 陈汉平. 生物质低温脱氧中产物特性变化及其反应动力学研究[J]. 太阳能学报, 2019, **40**(2): 312–318.
(LIU Wen-zhi, MEI Yan-yang, YANG Qing, YANG Hai-ping, CHEN Han-ping. Study on changes in product characteristics and reaction kinetics of deoxygenation for biomass at low temperatures[J]. Acta Energ Sol Sin, 2019, **40**(2): 312–318.)
- [34] 高攀, 赵泽衡, 刘禹彤, 郭得忠, 杨少霞. 气体加压烘焙对玉米秸秆提质及热解特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2022, **50**(6): 735–746.
(GAO Pan, ZHAO Ze-heng, LIU Yu-tong, GUO De-zhong, YANG Shao-xia. Effect of gas-pressurized torrefaction on corn stalk upgrading and pyrolysis characteristics[J]. J Fuel Chem Technol, 2022, **50**(6): 735–746.)
- [35] DAI L, WANG Y, LIU Y, RUAN R, HE C, YU Z, JIANG L, ZENG Z, TIAN X. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2019, **107**: 20–36.
- [36] 陈登宇, 朱锡锋. 生物质热解反应机理与活化能确定方法II. 热解段研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(9): 670–674.
(CHEN Deng-yu, ZHU Xi-feng. Thermal reaction mechanism of biomass and determination of activation energy II. Pyrolysis section[J]. J Fuel Chem Technol, 2011, **39**(9): 670–674.)
- [37] CIOLKOSZ D, WALLACE R. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production[J]. Biofuel Bioprod Biorefin, 2011, **5**(3): 317–329.