



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202111186 中图分类号 X705 文献标识码 A

谢鸿智, 宁寻安, 邱国强, 等. 木屑生物质热解制备高还原性气体机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1639-1648. [XIE Hongzhi, NING Xun-an, QIU Guoqiang, et al. Mechanism of pyrolysis of sawdust biomass to produce highly reducing gas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1639-1648.]

木屑生物质热解制备高还原性气体机理

谢鸿智^{1,2}, 宁寻安^{1,2,✉}, 邱国强^{1,2}, 邓金环^{1,2}

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 广东省环境催化与健康风险控制重点实验室, 环境健康与污染控制研究院, 广州 510006

摘要 针对气基磁化焙烧还原铁尾矿成本昂贵的问题, 基于生物质廉价易得且具有较好的还原性气体制备潜力的特点进行产气机理探究。通过热解实验研究了温度、含水率、 Na_2CO_3 催化剂添加量对杉树木屑与竹屑热解制备还原性气体的影响, 利用 TG-IR 探究二者的产气特征, 并结合动力学分析确定杉树木屑与竹屑的热解机理函数与活化能。结果表明, 生物质在较低含水率(40% 以下)的条件下提高热解温度, 有利于还原气的制备; 当热解温度为 700 °C、 Na_2CO_3 添加量为 4% 时, 烘干的杉树木屑热解气中还原性气体占比约为 76%, 竹屑则约为 66%; 二者的还原性气体均集中产生于热解第二阶段, 其热解过程符合反应级数模型; 经计算, 杉树木屑的活化能为 118.32~135.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 竹屑的活化能为 112.39~118.75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。本研究结果可为生物质热解制备还原性气体提供技术指导。

关键词 杉树木屑; 竹屑; 热解; 还原性气体; 动力学

铁尾矿是工业选矿后产生的固体废物, 通常在尾矿库中进行露天堆放处置, 除了长期占用大量土地外, 还容易产生含有大量重金属的废水, 对环境造成污染^[1]。以粤北大宝山尾矿库为例, 参照《GBT 3838-2002 地表水环境质量标准》^[2], 尾矿区废水中大量重金属元素超标, 其中 Cu 平均含量是 V 类水体标准的 6 倍, 平均 Mn 含量是标准的 40 倍^[3]。

铁尾矿的还原磁化焙烧则是回收铁元素的有效技术之一。其中气基还原的主要还原剂为 CO, 具有高反应效率、还原更充分均匀的特点, 但工业 CO 和 H_2 的价格昂贵, 不适合大量生产^[4]。自然界中的生物质简单易得, 在 300~400 °C 下热解即可产生大量 CO, 在高温条件下更可生成一定量的 H_2 , 在还原焙烧铁尾矿从而生产磁铁矿上有巨大的应用潜力^[5]。TAN 等^[6]利用 N_2 为载气在 650 °C 下对榴莲壳进行无氧热解, 在 GC-TCD 检测中发现热解气中含有大约 50% 的 CO_2 与 35% 的 CO; AL^[7]利用快速热解技术, 在 680 °C 的条件下对甘蔗渣进行热解, 最终得到的还原气中含有 45.3% 的 H_2 和 20.5% 的 CO; MALIUTINA 等^[8]在 600~900 °C 的条件下分别对小球微藻和棕榈壳进行了闪速热解, 在 800 °C 的条件下, 微藻产生的热解气中含有 44.33% 的 H_2 , 而棕榈壳在 900 °C 下产生的热解气中 H_2 的含量为 26.62%。

以往研究大多关注生物质热解后各组分的含量, 针对如何提高热解气中还原性气体占比的研

收稿日期: 2021-11-30; 录用日期: 2022-03-27

基金项目: 2017 年土壤中央专项资金资助项目 (No.18HK0108)

第一作者: 谢鸿智 (1996—), 男, 硕士研究生, 707656439@qq.com; ✉通信作者: 宁寻安 (1967—), 男, 博士, 教授, ningxunan666@126.com

究较少(本研究中还原性气体含量指 CO 与 H₂ 总量),也少有将动力学机理纳入热解气的生成探讨中。本研究针对广东省韶关地区大量种植的杉树与青竹进行单因素试验,热重分析与红外光谱分析,考察不同反应条件下杉树木屑与竹屑的热解产气情况,并与热解动力学协同研究,探讨这两种生物质的产气机理与一般规律。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验所用生物质样品为杉树木屑和竹屑,从广东省韶关地区采得,经破碎至粒径小于 50 目(小于 0.297 mm),于烘箱内 105 ℃ 下烘干后储存至干燥箱备用。工业分析与成分分析分别依据《GBT 28731-2012 固体生物质燃料工业分析方法》^[9]以及《GBT 35818-2018 林业生物质原料分析方法 多糖及木质素含量的测定》^[10]进行测定,结果见表 1。

表 1 样品的元素分析、工业分析与成分分析

样品	元素分析					工业分析				成分分析	
	C	H	O	N	S	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	多糖	木质素
杉木	48.60	6.20	44.84	0.26	0.03	8.12	0.40	75.23	16.25	53.97	34.70
竹屑	47.46	6.62	45.66	0.24	0.03	6.64	1.56	75.97	15.83	65.26	25.70

1.2 实验装置

生物质热解实验系统如图 1 所示,主要由载气输送部分、真空气氛管式电炉 (SK-G08143, 最大功率为 5 kW, 最高温度为 1 400 ℃, 刚玉管内径 50 mm) 以及气体收集部分 3 部分组成。

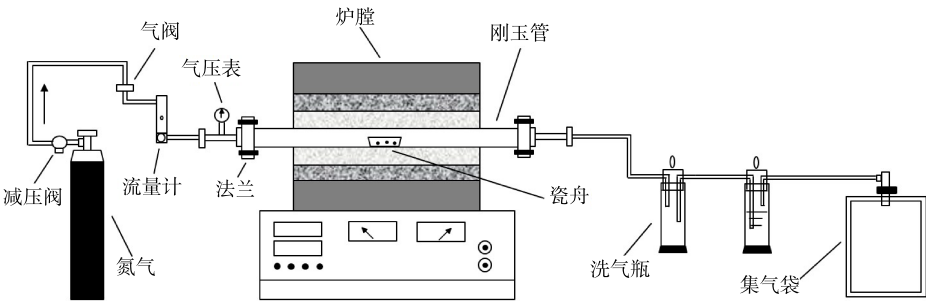


图 1 管式炉热解实验系统

Fig. 1 Schematic diagram of bench-scale experimental apparatus

1.3 实验方法

实验前从干燥箱内称取一定量的烘干样品,以 10% 为梯度,用移液枪加入相应用量的去离子水,制备含水率为 10%~50% 的生物质样品,将样品混匀后加盖,置于阴暗无风处备用。含水率计算方法如式 (1) 所示。

$$\omega = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

(1)

式中: ω 为生物质样品的含水率; m_1 为添加的去离子水质量, g; m_2 为烘干的生物质样品质量, g。

利用管式炉对不同含水率梯度与催化剂 (Na₂CO₃ 粉末, AR) 含量梯度的杉树木屑与竹屑进行热解实验,以高纯氮气为载气,氮气流量为 100 mL·min⁻¹,实验温度为 500~900 ℃,恒温热解 15 min;每次实验称取 1.0 g 的生物质(湿基)于瓷舟中,在管式炉加热至指定温度后迅速将瓷舟放入进行热解,同时利用集气袋收集尾气,每次试验确保集气袋密封完好后置于阴暗无风处备用。

1.4 分析方法

采用元素分析仪 (Vario MACRO cube 型, 德国 Elementar 公司) 对生物质样品进行元素分析; 采用气相色谱仪 (7890B 型, 美国 Agilent 公司) 对热解气体进行气相色谱分析, 检测器为 FID 与 TCD, 载气为高纯氮气; 采用热重分析仪 (TGA 4000 型, 美国 PerkinElmer 公司) 对烘干样品进行热重分析, 载气为高纯氮气, 升温速率分别为 10、20、40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 实验温度为 30~900 $^{\circ}\text{C}$; 采用热重分析仪 (TG 209 F1 型, 德国 NETZSCH 公司) 与红外光谱仪 (Nicolet IS 50 型, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 对烘干样品进行联用分析, 热重分析仪以高纯氮气为载气, 升温速率为 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 实验温度为 30~900 $^{\circ}\text{C}$; 红外光谱仪波长扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数设置为 32。

生物质热解涉及多种反应, 其组分之间存在复杂的互相作用^[11], 动力学分析能方便的描述热解过程中的反应机理与耗能情况, 等转化率法为常用计算方法之一^[12]。

生物质样品在恒定的升温速率下进行热解, 根据阿伦尼乌斯公式, 某一时刻 t 其分解速率如式 (2) 所示。

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

式中: k 为反应速率常数; $f(\alpha)$ 为反应模型函数; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; R 为理想气体常数, 8.314 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; α 为转化率, 定义如式 (3) 所示。

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_{\infty}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: w_0 为样品的初始质量, g ; w_t 为样品在 t 时刻的质量, g ; w_{∞} 为样品反应后的最终质量, g 。

式 (2) 即为固体可燃材料热解的基本方程, 本研究采取无模型法与主图法来求解式 (2) 中的动力学参数和确定反应机理。

1) 无模型法。无模型法是基于等转化率和多重升温速率的方法, 其优点在于它无需选择反应机理函数而避免引入误差。为避免活化能计算中的偶然性, 本研究选用 KAS 法、FWO 法和 Friedman 法 3 种方法^[13]。

KAS 法公式如式 (4) 所示。

$$\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} = \ln \frac{AR}{TG(\alpha)} - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (4)$$

式中: T_{max} 为 DTG 曲线的峰值温度, K ; $G(\alpha)$ 为 $f(\alpha)$ 的积分形式, 其方程如式 (5) 所示。

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

FWO 法公式如式 (6) 所示。

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 0.4567 \frac{E}{RT} - 2.315 \quad (6)$$

Friedman 法表达式可由公式 (2) 移项并取对数求得, 其公式如式 (7) 所示。

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln [Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

对式 (4)、式 (6)~式 (7) 进行线性拟合, 可根据斜率求得活化能 E , 选择合适的机理函数后便可求得指前因子 A 。

2) 主图法。主图法是一种能够估计反应机理函数 $f(\alpha)$ 的模型拟合法。使用 $p(x)$ 的合理逼近可以得到更准确的反应机理模型^[14]。 $p(x)$ 表达式如式 (8) 所示。

$$p(x) = p\left(\frac{E}{RT}\right) = 0.00484 \exp\left(-1.0516 \frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

以转化率 $\alpha=0.5$ 时为参考点, 结合式 (5) 与式 (8), 可得主图法表达式, 其公式如式 (9) 所示。

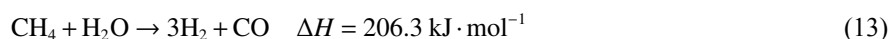
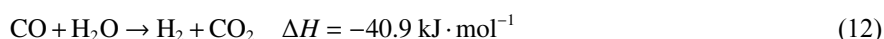
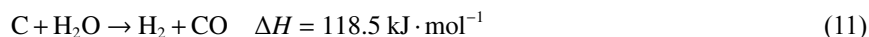
$$\frac{G(\alpha)}{G(0.5)} = \frac{p(x)}{p(0.5)} \quad (9)$$

根据 $\frac{G(\alpha)}{G(0.5)}$ 可作出理论主图, 根据 $\frac{p(x)}{p(0.5)}$ 可作出实验主图, 若两个图像相近则表示选择了合适的机理函数。

2 结果与讨论

2.1 生物质热解制备还原气影响因素

生物质热解是一个复杂的反应体系, 除了本体的热分解外^[15], 还涉及了碳气化、水煤气变换、甲烷重整反应等^[16], 其化学方程式如式 (10)~式 (13) 所示。



通过单因素实验探究热解温度、生物质含水率与催化剂添加量对生物质热解制备还原性气体的影响。

1) 温度。对不添加催化剂的烘干生物质样品进行热解, 不同热解温度对还原气占比的影响见图 2。由图 2 可看出, 两种生物质热解总气量中 CO 和 CO_2 占比随温度升高而下降, 而 H_2 占比则从 5% 以下提升到 20% 以上, 故还原性气体占比随温度呈上升趋势。 CO_2 的生成主要在低温阶段, 温度的升高对 CO_2 的产率无显著影响^[17]; CO 则由于水煤气反应而有所消耗。值得注意的是, 杉树木屑的 H_2 占比提升更为显著, 在 900 °C 下达到 26.96%, 其可能原因是杉树木屑中的纤维素与木质素要多于竹屑, 二者共热解过程中所形成的低聚物通过断裂氢键, 使左旋葡萄糖末端中间体上的 H 迁移至木质素自由基, 从而生成酚类与丁香醇类, 进一步分解成小分子物质^[18]。

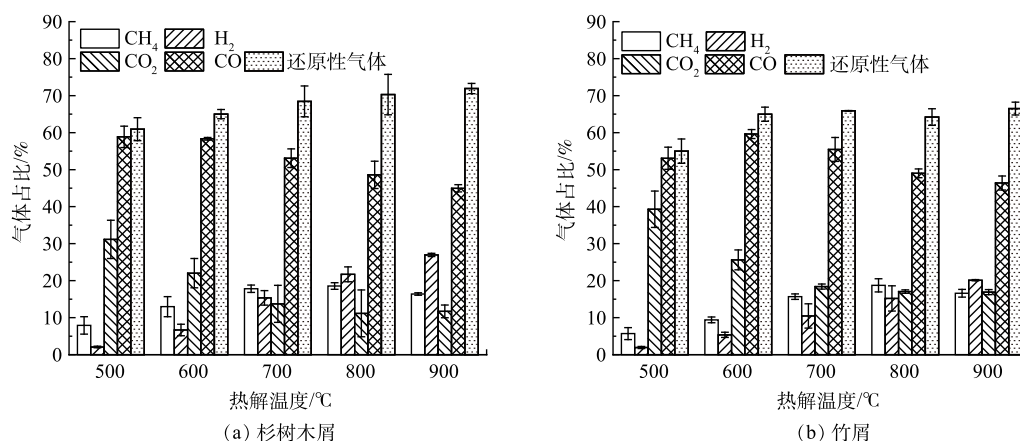


图 2 不同温度下杉树木屑与竹屑热解产气情况

Fig. 2 Gas production from pyrolysis of fir sawdust and bamboo sawdust at different temperatures

2) 含水率。对不添加催化剂的生物质样品进行热解, 不同含水率对还原气占比的影响见图3。由图3(a)可看出, 随着含水率的提高, 杉树木屑热解气中CO与H₂的占比逐渐升高, CO提升幅度较为明显, 还原性气体的占比最高达到76.05%, 而在含水率达到50%时, CO和H₂的占比反而有所降低。水分的增多提高了热解气氛中的水蒸气含量, 促进了碳气化反应与甲烷重整反应^[19], 但过多的水蒸气会阻碍传热, 从而影响还原性气体的生成^[20]。ZHANG等^[21]在研究生物质蒸汽汽化的过程中, 同样指出了在高浓度水蒸气的条件下, H₂的占比会有所下降。

在图3(b)中, 随着含水率的提高, 竹屑热解气中H₂的占比呈先升高后下降的趋势, 与杉树木屑较为一致, 但CO的占比变化不明显, 推测是由于竹屑的热解成碳率较低, 其碳气化反应不如杉树木屑剧烈, 导致其还原性气体峰值占比仅为66.84%, 比杉树木屑要低。

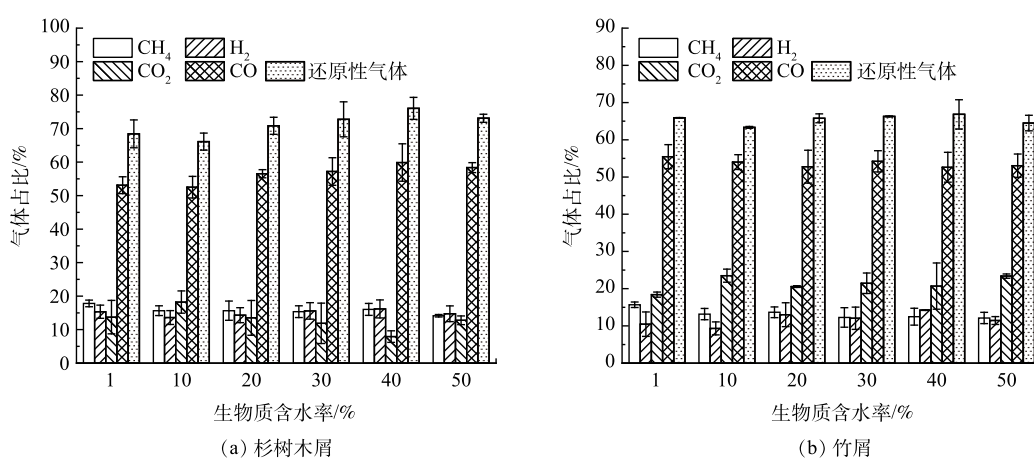


图3 700 °C 下不同含水率杉树木屑与竹屑热解产气情况

Fig. 3 Gas production from pyrolysis of fir sawdust and bamboo sawdust with different moisture content at 700 °C

3) 催化剂。为防止杂元素干扰, 以Na₂CO₃粉末为催化剂, 在700 °C下对烘干的生物质样品进行热解, 不同催化剂添加量对还原气占比的影响见图4。由图4中可看出, 随着催化剂加量的增大, 虽然H₂占比得到提升, 但CO的占比反而有所下降, 因此还原性气体的占比几乎没有变化。随着反应体系内Na₂CO₃的引入, CO₂的气体占比呈小幅上升趋势, 且由于Na⁺的催化作用, 反应

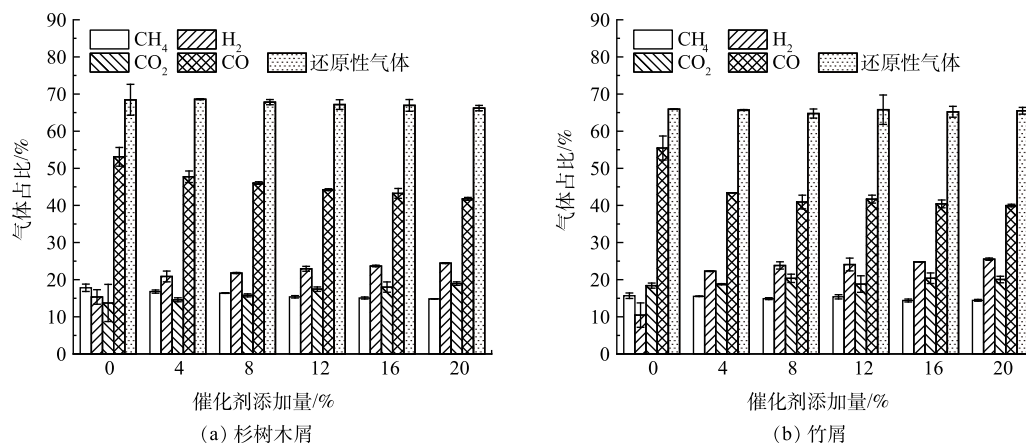


图4 700 °C 下不同催化剂添加量下杉树木屑与竹屑热解产气情况

Fig. 4 Gas production from pyrolysis of fir sawdust and bamboo sawdust with different catalyst content at 700 °C

体系的活化能降低, 碳气化反应、水煤气变换反应与甲烷重整反应更为剧烈; Na_2CO_3 促进了木质素中芳香环的开裂, Na^+ 与 $-\text{OH}$ 或 $-\text{COOH}$ 反应, 生成 $-\text{ONa}$ 或 $-\text{COONa}$, 释放 H^+ , 进而促进了 H_2 的生成^[18]。

根据单因素实验, 生物质热解制备还原气的最优工艺参数为, 热解温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 生物质含水率为 40% , Na_2CO_3 催化剂添加量为 4% 。杉树木屑制备还原气效果要优于竹屑, 还原气占比能达 76% 以上, 这是由于杉树木屑中有较多的纤维素与木质素。

2.2 生物质热解产气特征分析

为进一步了解生物质热解过程与气体产生情况, 对生物质进行热重分析与热重-红外光谱联用分析。

1) 生物质热解特性分析。生物质失重过程一般遵循三阶段热解机理^[22]。热解第一阶段主要为生物质内部水分的挥发以及部分内含物与半纤维素的分解反应; 在第二阶段热解过程中, 生物质中的半纤维素几乎全部分解, 纤维素大量分解, 木质素部分分解^[23], 生成大量的 CO 、 CO_2 与 CH_4 ^[24]; 第三阶段则为残余纤维素与木质素的热解。

在升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下对经过烘干处理的生物质样品进行热重分析, 其热重图像见图 5。由图 5 可看出, 2 种生物质 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 前均处于热解脱水阶段, 质量损失约为 6% ; 在 $210\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 温度段迎来第二阶段热解, 最大失重率温度点同样出现在此温度段, 质量损失也较为接近, 均为 60% 左右, 值得注意的是, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右竹屑的 DTG 曲线中出现了肩峰, 这是由于竹屑中的半纤维素多于杉木, 半纤维素大量分解所致^[25]; 第三阶段热解中两种生物质表现出了较大差异, 杉树木屑的质量损失为 28.38% , 竹屑的质量损失仅为 13.97% , 这是由于杉树木屑中大量的木质素抑制了纤维素生成的左旋葡聚糖的热聚合, 促进了纤维素生成低分子量产物, 降低了生物质炭的形成; 大量的纤维素则降低了木质素的成碳率, 促进木质素进一步分解^[26]。

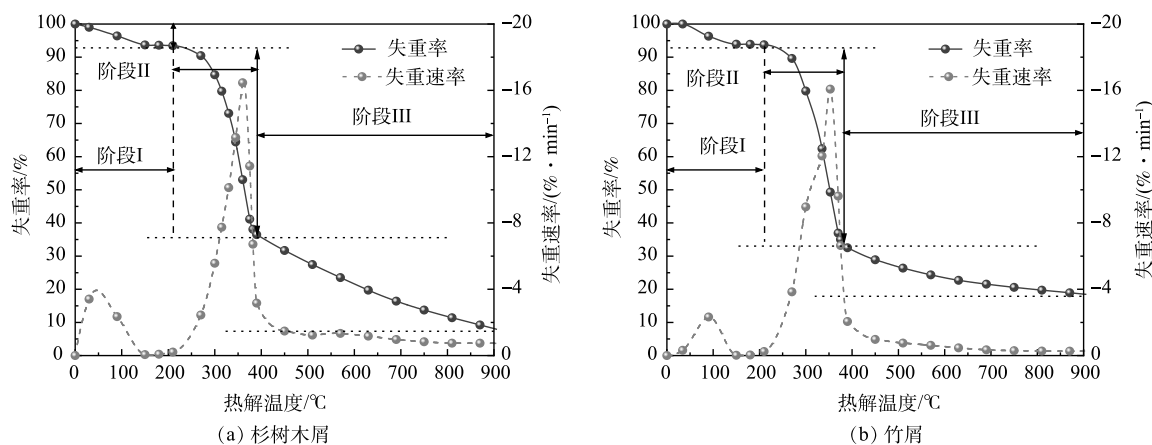


图 5 杉树木屑与竹屑热重分析图像

Fig. 5 Thermogravimetric diagram of fir sawdust and bamboo sawdust

2) 生物质产气特性分析。对杉树木屑与竹屑的烘干样品进行 TG-IR 分析, CO 、 CO_2 与 CH_4 的气体生成规律见图 6。由图 6 可知, 在 $200\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 热解温度区间中, 杉树木屑与竹屑均在波长为 $2\,000\sim 2\,250\text{ cm}^{-1}$ 范围内有明显的 CO 吸收峰, 在波长为 $2\,250\sim 2\,400\text{ cm}^{-1}$ 范围内有明显的 CO_2 吸收峰, 在波长为 $2\,700\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 范围内有明显的 CH_4 吸收峰^[27], 图中所显示的气体生成规律与热重分析结果较为一致。

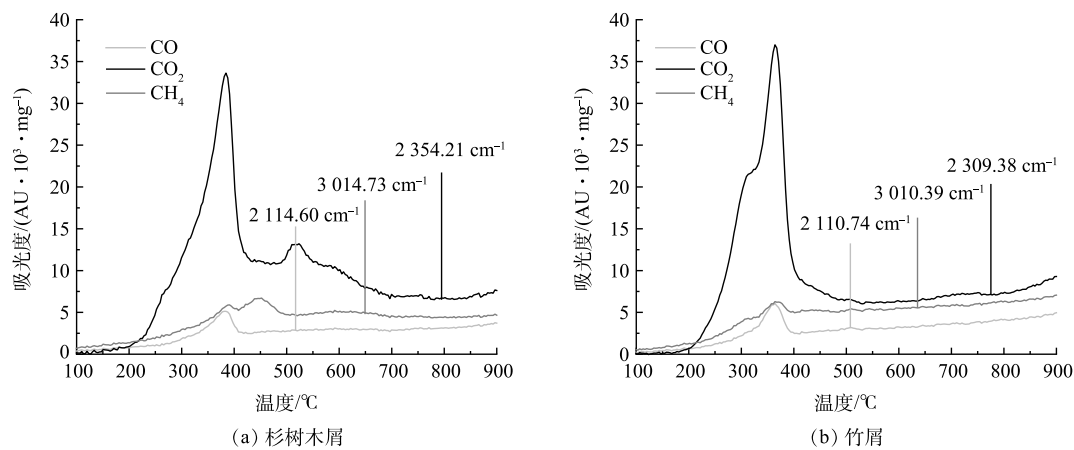


图 6 杉树木屑与竹屑红外光谱图像

Fig. 6 IR spectra of fir sawdust and bamboo sawdust

2.3 生物质热解动力学分析

为探究生物质热解产气过程的耗能情况与反应机理，需要对热解过程进行动力学分析。

1) 无模型法。KAS 法、FWO 法和 Friedman 法 3 种方法相应的活化能随着转化率改变的计算结果见表 2。活化能代表反应能进行的最低能量要求。由表 2 可看出，杉树木屑与竹屑 KAS 法活化能计算结果分别为 118.32 和 117.17 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，二者热解耗能较为相近；在 FWO 法与 Friedman 法中，2 种生物质均在转化率 $\alpha=0.1\sim 0.7$ 时有较好的线性拟合度，取该区间进行计算并取平均值，前者活化能平均值计算结果分别为 130.42 和 117.84 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，杉树木屑热解耗能略高于竹屑；后者活化能平均值计算结果分别为 131.83 和 118.75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，杉树木屑热解耗能同样高于竹屑。2 种生物质的活化能均随转化率的提高而增大，这是由于在热解前期，短链的半纤维素因其较差的热稳定性而迅速分解，所需能量较少；而在热解中期，较长链的纤维素大量分解，所需活化能增加；热解后期，复杂三维结构的木质素缓慢热解，活化能进一步增加^[28]。

2) 主图法。以往生物质的热解反应过程普遍被视为一级反应^[29]，但后来又有学者指出，生物质的热解中存在较为复杂多步分解，而反应级数函数能较好地描述这一过程^[30]。对升温速率分别为 10、20、40 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的生物质热解过程进行主图法拟合，所用活化能值为 KAS 法、FWO 法和 Friedman 法 3 种方法所求活化能的平均值。主图法拟合曲线见图 7，生物质热解活化能随着机理函数的选取而改变的计算结果见表 3。由图 7 可看出，级数反应函数的确能够较好地描述热解过程，且反应级数较高，YEO 等^[31] 也指出，半纤维素

表 2 无模型法计算得到的热解动力学参数
Table 2 pyrolysis kinetic parameters by model-free method

无模型法	杉树木屑			竹屑		
	α	R^2	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	α	R^2	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
KAS法	—	0.996 79	118.32	—	0.999 59	117.17
	0.1	0.998 01	118.48	0.1	0.987 24	91.88
	0.2	0.998 66	123.12	0.2	0.986 96	101.10
	0.3	0.998 28	127.01	0.3	0.988 65	114.80
	0.4	0.998 75	130.49	0.4	0.987 14	123.21
	0.5	0.998 06	131.92	0.5	0.986 06	126.01
	0.6	0.998 37	134.87	0.6	0.989 52	130.81
	0.7	0.998 15	147.02	0.7	0.988 41	137.05
FWO法	平均	—	130.42	平均	—	117.84
	0.1	0.997 81	119.69	0.1	0.985 78	91.84
	0.2	0.998 53	124.37	0.2	0.985 58	101.36
	0.3	0.998 11	128.31	0.3	0.987 57	115.64
	0.4	0.998 62	131.86	0.4	0.985 98	124.35
	0.5	0.997 87	133.28	0.5	0.984 82	127.19
	0.6	0.998 21	136.30	0.6	0.988 59	132.17
	0.7	0.997 98	148.99	0.7	0.987 43	138.67
Friedman法	平均	—	131.83	平均	—	118.75

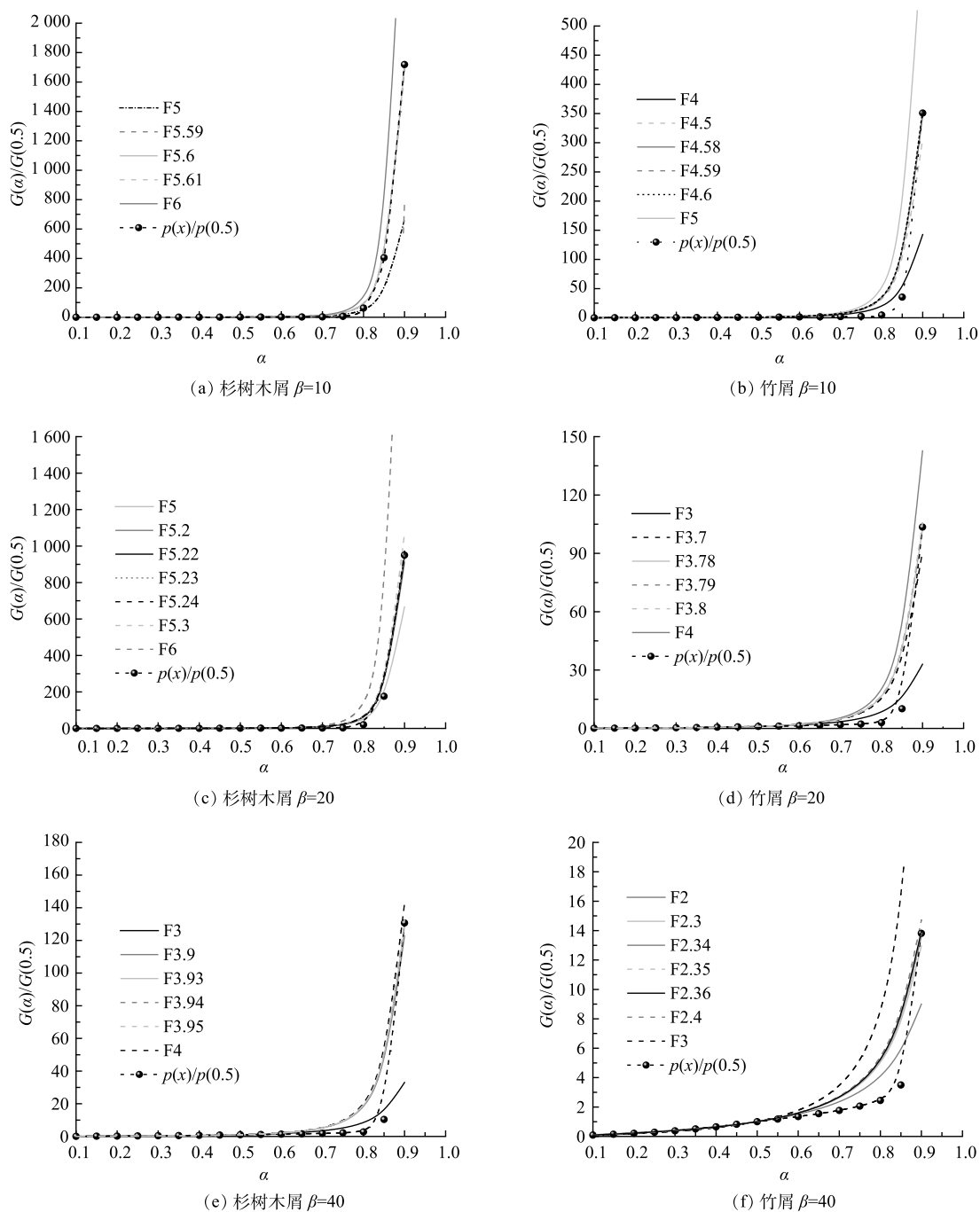


图7 不同升温速率下主图法的拟合结果

Fig. 7 Fitting results under different heating rates by Master-plots method

表3 不同反应级数的热解动力学参数

Table 3 Pyrolysis kinetic karameters of different reactions orders

升温速率/(K·min ⁻¹)	杉树木屑				竹屑			
	$G(\alpha)$	R^2	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$G(\alpha)$	R^2	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
10	F5.6	0.957 57	137.87	3.66×10^{11}	F4.59	0.945 29	122.05	2.60×10^{10}
20	F5.23	0.951 07	139.25	2.25×10^{11}	F3.79	0.933 25	116.42	3.38×10^9
40	F3.94	0.925 52	129.18	1.00×10^{10}	F2.35	0.916 18	98.71	2.48×10^7

的反应级数为 1.5~4.0, 而木质素的反应级数则在 4 以上; 由表 3 中可看出, 随着升温速率的提高, 热解反应的反应级数逐渐下降, 可能是由于外界温度的剧烈变化促进了生物质组分间的互相反应, 阻碍了生物质热解过程中衍生物或中间体的生成, 导致其无法长时间停留, 从而使热解过程向一级反应趋近, 与上文提出的说法较为吻合, ZHOU 等^[32] 对小麦秸秆动力学研究中同样出现了这种现象。

经动力学分析, 确定级数反应为生物质的热解反应机理函数, 其中杉树木屑的活化能计算结果为 118.32~135.43 kJ·mol⁻¹, 相对误差为 14.46%; 竹屑的活化能计算结果为 112.39~118.75 kJ·mol⁻¹, 相对误差为 5.66%, 二者相对误差均小于 20%, 计算结果较为可信^[33], 且杉树木屑的热解活化能要高于竹屑。

3 结论

1) 随着热解温度的提高, 生物质热解气中 H₂ 气体占比与总还原性气体占比有所提高, 且 H₂ 的提升幅度较大。

2) 生物质在含水率为 40% 以下的条件下热解时, 随着含水率的提高, 热解气中 H₂ 气体占比与 CO 气体占比均有所提高, 且 CO 的提升幅度较大。

3) 随着催化剂添加量的增大, 生物质热解气中 H₂ 气体占比有所提升, CO 气体占比则下降, 总还原性气体占比基本保持不变。

4) 杉树木屑与竹屑热解行为均属于三阶段热解, 气体主要产生于热解第二阶段, 其热解过程符合反应级数机理, 且随着升温速率的提高趋近于一级反应, 而杉树木屑的活化能要略高于竹屑。

参 考 文 献

- [1] 周伟伦, 廖正家, 陈涛等. 利用铁尾矿制备烧结砖的可行性及烧结固化机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1670-8.
- [2] 国家环境保护总局, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S].
- [3] 陈莹, 陈炳辉, 邹琦等. 粤北大宝山AMD水-表层沉积物的重金属分布特征及其影响因素[J]. 环境科学学报, 2018, 38(01): 133-41.
- [4] 孙旭. 包头含稀土选铁尾矿磁化焙烧及物相转变实验研究[D]. 东北大学, 2014.
- [5] DAI L, WANG Y, LIU Y, et al. A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Science of The Total Environment, 2020, 749: 142386.
- [6] TAN Y L, ABDULLAH A Z, HAMEED B H. Fast pyrolysis of durian (Durio zibethinus L) shell in a drop-type fixed bed reactor: Pyrolysis behavior and product analyses[J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 85-92.
- [7] AL ARNI S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel[J]. Renewable Energy, 2018, 124: 197-201.
- [8] MALIUTINA K, TAHMASEBI A, YU J, et al. Comparative study on flash pyrolysis characteristics of microalgal and lignocellulosic biomass in entrained-flow reactor[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 151: 426-38.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 固体生物质燃料工业分析方法: GB 28731-2012[S].
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 林业生物质原料分析方法 多糖及木质素含量的测定: GB 35818-2018
- [11] HILBERS T J, WANG Z, PECHA B, et al. Cellulose-Lignin interactions during slow and fast pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 114: 197-207.
- [12] SONG Y, HU J, LIU J, et al. Catalytic effects of CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, and red mud on Pteris vittata combustion: Emission, kinetic and ash conversion patterns[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 252: 119646.
- [13] LIU H, LIU J, HUANG H, et al. Optimizing bioenergy and by-product outputs from durian shell pyrolysis[J]. Renewable Energy, 2021, 164: 407-18.
- [14] HU J, SONG Y, LIU J, et al. Combustions of torrefaction-pretreated bamboo forest residues: Physicochemical properties, evolved gases, and kinetic mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2020, 304: 122960.
- [15] ZHANG Z, PANG S. Experimental investigation of biomass devolatilization in steam gasification in a dual fluidised bed gasifier[J]. Fuel, 2017, 188: 628-35.
- [16] PARTHASARATHY P, NARAYANAN K S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield-A review[J]. Renewable Energy, 2014, 66: 570-9.
- [17] YU D, JIN G, PANG Y, et al. Gas Characteristics of Pine Sawdust Catalyzed Pyrolysis by Additives[J]. Journal of Thermal Science, 2021, 30(1): 333-42.
- [18] WU S, SHEN D, HU J, et al. Cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 90: 209-17.
- [19] CAO L, YU I K M, XIONG X, et al. Biorenewable hydrogen production

- through biomass gasification: A review and future prospects[J]. *Environmental Research*, 2020, 186: 109547.
- [20] 郭朝强, 尚双, 兰奎等. 不同含水率污泥和小麦秸秆混合热解制备富氢合成气[J]. *环境工程*, 2020, 38(05): 160-4+214.
- [21] ZHANG B, ZHANG L, YANG Z, et al. Hydrogen-rich gas production from wet biomass steam gasification with CaO/MgO[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(29): 8816-23.
- [22] ZHOU H, LONG Y, MENG A, et al. The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 566: 36-43.
- [23] YU J, PATERSON N, BLAMEY J, et al. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. *Fuel*, 2017, 191: 140-9.
- [24] ZHAO C, JIANG E, CHEN A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90(6): 902-13.
- [25] YUAN X, HE T, CAO H, et al. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods[J]. *Renewable Energy*, 2017, 107: 489-96.
- [26] HOSOYA T, KAWAMOTO H, SAKA S. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80(1): 118-25.
- [27] WU X, BA Y, WANG X, et al. Evolved gas analysis and slow pyrolysis mechanism of bamboo by thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 407-12.
- [28] CHEN C, QU B, WANG W, et al. Rice husk and rice straw torrefaction: Properties and pyrolysis kinetics of raw and torrefied biomass[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 101872.
- [29] 林顺洪, 李伟, 柏继松, 等. TG-FTIR研究生物质成型燃料热解与燃烧特性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(11): 6092-7.
- [30] HE Y, CHANG C, LI P, et al. Thermal decomposition and kinetics of coal and fermented cornstalk using thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259: 294-303.
- [31] YEO J Y, CHIN B L F, TAN J K, et al. Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(1): 27-37.
- [32] ZHOU L, ZHANG G, SCHURZ M, et al. Kinetic study on CO₂ gasification of brown coal and biomass chars: reaction order[J]. *Fuel*, 2016, 173: 311-9.
- [33] 姚丛雪. 水稻和玉米的热解动力学及机理研究[D]. 中国科学技术大学, 2020.
- (责任编辑: 金曙光)

Mechanism of pyrolysis of sawdust biomass to produce highly reducing gas

XIE Hongzhi^{1,2}, NING Xun-an^{1,2,*}, QIU Guoqiang^{1,2}, DENG Jinhuan^{1,2}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Environmental Catalysis and Health Risk Control, Institute of Environmental Health and Pollution control, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author, E-mail: ningxunan666@126.com

Abstract Due to the high cost for reducing iron tailings by gas-based magnetization roasting, this paper explored the mechanism of gas production, which was based on the cheap, easily obtaining, and good potential for reducing gas production characteristics of biomass. Through single-factor experiments, the effects of temperature, water content, and Na₂CO₃ catalyst addition on the fir sawdust and bamboo sawdust were explored. Besides, the gas production characteristics between these two sawdust were investigated by TG-IR. By kinetic analysis, the pyrolysis mechanism function and activation energy of fir sawdust and bamboo sawdust were determined. The results indicated that the moisture content below 40% was conducive to reduce gas production. When the pyrolysis temperature was 700 °C and the addition amount of Na₂CO₃ was 4%, the proportion of reducing gas in the pyrolysis gas of dried fir sawdust was about 76%, and that of bamboo sawdust was about 66%. Both of the reducing gases are concentrated in the second stage of pyrolysis, which can be better described by the reaction series model. By calculated, the activation energy of Chinese fir sawdust was 118.32~135.43 kJ·mol⁻¹; while the activation energy of bamboo sawdust was 112.39~118.75 kJ·mol⁻¹. The results can provide technical guidance for the preparation of reductive gases by biomass pyrolysis.

Keywords fir sawdust; bamboo sawdust; pyrolysis; reducing gas; kinetics