

轻度炭化的玉米秸秆生物炭的燃烧行为研究

高亚冰, 史风梅, 裴占江, 王 粟, 孙 彬, 刘 杰

(黑龙江省农业科学院 农村能源研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要: 秸秆的综合利用日益受到关注, 为利用轻度炭化技术制备的生物炭以提高玉米秸秆的燃烧值, 降低其运输、储存成本, 采用微分热重分析仪(DTG)研究了轻度炭化的玉米秸秆生物炭的燃烧行为。结果表明: 通过 TG-DTG 三点法得到生物炭的燃烧点为 303.89 °C。利用 Arrhenius 方程, 可知玉米秸秆生物炭的燃烧为一级反应, 活化能为 35.45 kJ·mol⁻¹。

关键词: 轻度炭化; 玉米秸秆; 燃烧; 生物炭

中图分类号: S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-2767(2016)07-0032-03 DOI: 10.11942/j.issn1002-2767.2016.07.0032

玉米是黑龙江省近年来种植的主要农作物之一^[1]。2013 年黑龙江省产生的农作物秸秆约为 6 100 万 t, 其中玉米秸秆约有 3 100 万 t, 除一部分还田、作为生物质燃料、工业原料、废料利用外, 还有约为 40% 被废弃或焚烧^[2-3]。秸秆废弃和焚烧除造成秸秆资源浪费外, 还会引发一系列环境和社会问题^[4]。玉米秸秆的综合利用, 多途径消纳成为研究的热点^[5-7]。针对秸秆密度小, 量大集中, 易腐烂生虫, 其收集、运输和储存费用较高, 直接燃烧利用率低的特点, 有研究者开发出轻度催化炭化技术, 将玉米秸秆制成生物质炭, 从而达到提高玉米秸秆燃烧值, 降低运输、储存成本的目的^[8-10]。轻度炭化技术具有节能、环保和可规模连续化生产的优点, 产品可被多途径利用, 例如可直接作为燃料或加工成型煤进行保存和利用。因此, 作为燃料时, 其燃烧特性比较重要。因此, 本文利用微分热重分析仪(DTG)研究了轻度炭化的玉米秸秆生物炭的燃烧行为, 为利用轻度炭化技术制备农作物秸秆生物炭燃料及该类生物炭的利用提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料

试验用的轻度炭化的玉米秸秆生物炭为黑龙

江省现代农业示范区生物炭生产车间提供。仪器采用德国耐驰仪器公司生产的 NETZSCH STA 449C DTG 微分热重分析仪。

1.2 方法

以空气为载气, 流量为 20 mL·min⁻¹, 温度从室温以 10 °C·min⁻¹ 的速率升至 800 °C。通过仪器测得 TG 和 DTG 曲线, 从而对生物炭样品的燃烧特性进行研究和分析。

2 结果与分析

2.1 热重曲线分析

图 1a 和图 1b 分别为轻度炭化的生物炭样品的 TG 和 DTG 曲线。由图 1a 可知在整个升温区域内, 样品在 20~200、200~600、600~800 °C 3 个温度区间内的损失分别为 5.17%、84% 和 0%, 残留率为 10.63%。温度在 200 °C 以下, 样品的损失是样品表面的吸附水。在 200~600 °C 条件下是生物炭热解的挥发成分燃烧引起的损失, 高于 600 °C 以后则为热解产生的焦炭燃烧引起的。玉米秸秆(干基)含有大约 15% 的木质素, 35% 的半纤维素和 45% 的纤维素^[11]。半纤维素和纤维素分解温度区间分别为 225~350 和 300~500 °C, 木质素在高于 500 °C 的情况下才分解, 分解温度较高^[12]。DTG 曲线在 200~600 °C 出现的肩峰是由于玉米秸秆生物炭中的纤维素、半纤维素和木质素的分解造成的。

2.2 玉米秸秆生物炭着火点的计算

根据 TG-DTG 三点法可求出轻度炭化的玉米秸秆生物炭的着火点^[13-14]。具体方法为: 从 DTG 曲线上得到失重速率最大时的温度, 然后在 TG 曲线上找到对应该温度的点做 TG 的切线, 切线与失水后恒重的平行线相交点处对应的温度

收稿日期: 2016-06-08

基金项目: 黑龙江省农业科技创新工程重点资助项目(2013 ZD001, 2014 ZD007); 哈尔滨市青年科技创新人才资助项目(2013 RFQYJ17); 哈尔滨市创新人才研究专项资金资助项目(2015 RAQXJ056); 黑龙江省农业科学院引进博士人员科研启动资金资助项目(201507-37); 黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z15199)

第一作者简介: 高亚冰(1963-), 男, 山东省莱州市人, 高级农艺师, 从事生物炭的制备和利用研究。E-mail: 13351003922@163.com。

通讯作者: 刘杰(1974-), 男, 博士, 研究员, 从事生物质能源的生产与利用研究。E-mail: Liujie@163.com。

即为着火点 T 。按照该法求出玉米秸秆生物炭的

着火点为 $303.89\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

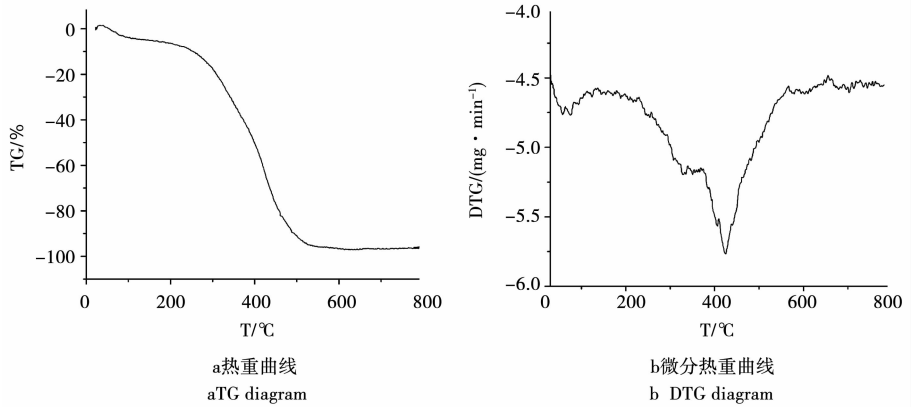


图 1 玉米秸秆生物炭样品的热重曲线(a)和微分热重曲线(b)
Fig. 1 TG (a) and DTG (b) diagram of maize stalk biochar

2.3 玉米秸秆生物炭燃烧动力学分析

该燃烧试验的升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 可认为是缓慢加热的燃烧过程, 燃烧速率和温度的关系符合 Arrhenius 方程, 因此玉米秸秆生物炭的燃烧活化能可由 Arrhenius 方程求得。

燃烧速率方程可表示为^[14]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \tag{1}$$

式中: T 为绝对温度, K ; A 为指前因子; E 为活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为通用气体常数, $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; α 为转化率, α 可按计算公式^[15]:

$$\alpha = \frac{(W_T - W_0)}{(W_1 - W_2)} \tag{2}$$

式中: W_0 , W_T 和 W_1 分别为燃烧初始、温度 T 和燃烧结束时的质量, kg 。

$f(\alpha)$ 为燃烧反应机理函数, 可依据下面的公式进行计算^[15]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{3}$$

式中: n 为反应级数。

$$\ln G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{da}{f(\alpha)} \tag{4}$$

联立方程(1)和(4)则有^[14,16]:

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \tag{5}$$

对起始温度到着火点的实验数据进行处理, 作 $\ln(\frac{G(\alpha)}{T^2}) \sim \frac{1}{T}$ 图可得到动力学参数 A 和燃烧活化能参数 E 。分别选取 n 为 1.0 、 1.5 、 2.0 和 3.0 时的 $\ln(\frac{G(\alpha)}{T^2}) \sim \frac{1}{T}$ (见图 2), 由图 2 得到的指前因子 A 和燃烧活化能 E 见表 1。

由图 2 可知, 轻度炭化的玉米秸秆生物炭的 $\ln(\frac{G(\alpha)}{T^2}) \sim \frac{1}{T}$ 线性随反应级数从 1.0 到 3.0 逐渐变差, 燃烧点以前的 $\ln(\frac{G(\alpha)}{T^2}) \sim \frac{1}{T}$ 线性较好。因此, 就本试验所用玉米秸秆生物炭而言, 当反应级数 n 为 1.0 时, 其线性最好。

表 1 轻度炭化的玉米秸秆生物炭的燃烧参数
Table 1 Combustion parameters of maize stalk biochar

反应级数 Reaction order	燃点以前 Before flash point			燃点以后 After flash point			总燃烧过程 Total combustion		
	指前因子 A	活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) E	决定因子 R^2	指前因子 A	活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) E	决定因子 R^2	指前因子 A	活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) E	决定因 子 R^2
1.0	4.26	26.98	0.978	386.18	46.49	0.999	43.74	35.45	0.975
1.5	5.09	27.58	0.978	193457.9	76.65	0.939	448.38	44.20	0.913
2.0	6.01	28.11	0.976	6.15×10^8	117.60	0.903	7191.836	54.89	0.834
3.0	8.44	29.2	0.973	1.51×10^{16}	204.94	0.843	3.7×10^6	79.40	0.717

表 1 中玉米秸秆生物炭在高温阶段的燃烧活化能较低温阶段的高, 且随着反应级数的增加而

增加。研究表明, 生物质的燃烧分为三个过程: 生物质在加热的过程中, 先失水, 然后分解出易挥发

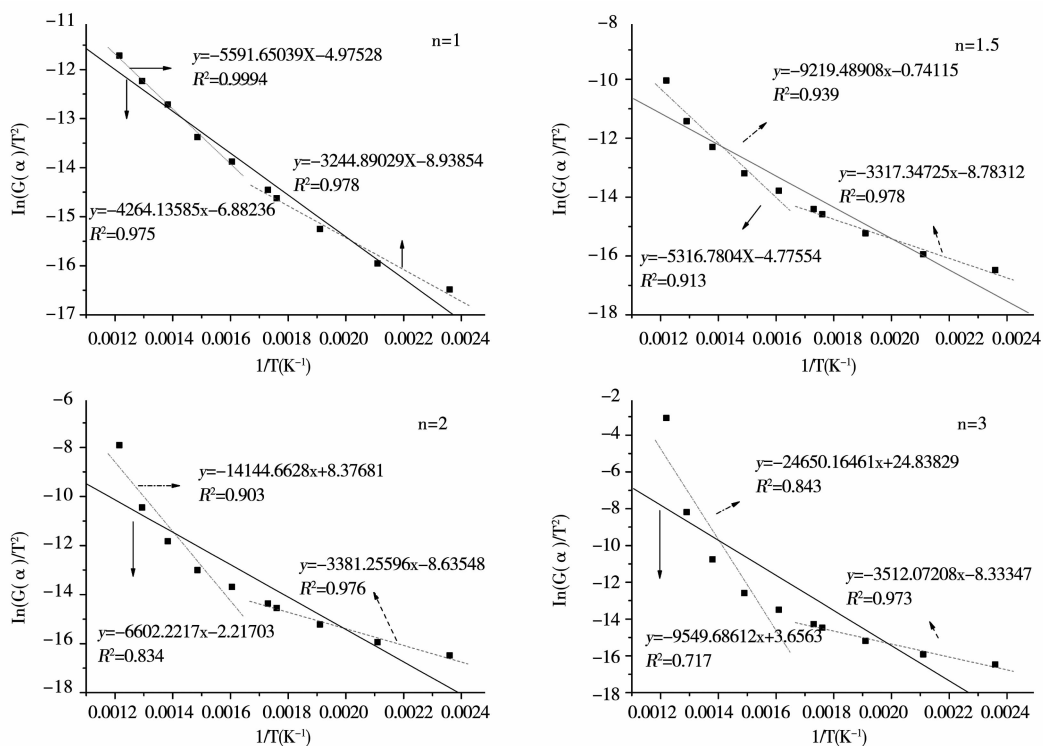


图2 不同反应级数的 $\ln(\frac{G(\alpha)}{T^2}) \sim \frac{1}{T}$

Fig. 2 $\ln(\frac{G(\alpha)}{T^2}) \sim \frac{1}{T}$ diagram with different reaction order

的物质,易挥发的小分子物质最先分解燃烧,而剩下的难挥发性物质则需要较高的温度才能达到燃烧点^[14]。因此,表1中玉米秸秆生物炭在高温阶段的燃烧活化能是比较高的。

3 结论

通过微分热重法对轻度炭化的玉米秸秆生物炭的燃烧性能进行了分析。采用 TG-DTG 三点法得到生物炭的燃烧点为 303.89 °C;利用 Arrhenius 方程,得到玉米秸秆生物炭的燃烧为一级反应,活化能为 35.45 kJ·mol⁻¹。

参考文献:

- [1] 黑龙江省统计局,国家统计局黑龙江调查总队. 黑龙江省统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2014.
- [2] 孙彬,张楠,崔昌龙,等. 黑龙江省作物秸秆综合利用现状、存在问题与发展建议[J]. 安徽农业科学,2015,43(6): 238-239.
- [3] 迟德龙,刘波. 黑龙江玉米秸秆综合利用情况概述[J]. 农机科技推广,2015(8): 35-36.
- [4] Zhang Hefeng, Ye Xingnan, Cheng Tiantao, et al. A laboratory study of agricultural crop residue combustion in China: Emission factor and emission inventory[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(36): 8432-8441.
- [5] 孔丝纺,姚兴成,张江勇,等. 生物炭的特性及其应用的研究进展[J]. 生态环境学报,2015,24(4): 716-723.

- [6] 袁艳文,田宜水,赵立欣,等. 生物炭应用研究进展[J]. 可再生能源,2012, 30(9): 45-49.
- [7] Azargohar R, Dalai A K. The direct oxidation of hydrogen sulphide over activated carbons prepared from lignite coal and biochar[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2011, 89(4): 844-853.
- [8] 余有芳,盛奎川, Hassan Gomaa. 生物质成型燃料的热解燃烧特性试验研究[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版, 2005, 31(5): 663-667.
- [9] 崔昌龙,王伟,张楠. 轻度炭化法制生物质成型燃料技术概述[J]. 黑龙江农业科学,2010(7): 139-140.
- [10] 崔昌龙,王凡,刘杰,等. 催化轻度炭化法制作生物质固化成型燃料的方法:中国,200910072514[P]. 2009-12-23.
- [11] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review[J]. Bioresour. Technol., 2002, 83: 1-11.
- [12] 王永佳. 生物质炭化及其燃料燃烧特性研究[D]. 济南:山东大学,2014.
- [13] 肖军,段青春,王华,等. 生物质与煤共燃研究(II)燃烧特性分析[J]. 煤炭转化,2003, 26(2): 44-46.
- [14] 卢洪波,戴惠玉,马玉鑫. 生物质三组分燃烧特性及动力学分析[J]. 农业工程学报,2012, 28(17): 186-191.
- [15] 胡松,付鹏,向军,等. 生物质热反应机理特性研究[J]. 太阳能学报,2009, 30(4): 509-514.
- [16] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(1): 68-69.

松嫩平原南部土壤营养元素缺乏治理措施

孙江军,崔玉军,杨 文

(黑龙江省地质调查研究总院,黑龙江 哈尔滨 150036)

摘要:为探究土壤营养元素含量的丰缺特征,以利促进其合理施肥,以黑龙江省松嫩平原南部农业地质调查总体综合评价项目采集 8.29 万 km² 的土壤样品分析测试获得大量的高质量、高精度数据为主,对土壤植物营养元素含量特征进行了系统分析、研究,对丰、缺程度进行分区评价,提出了土壤植物营养元素缺乏区治理措施。

关键词:松嫩平原南部;土壤;营养元素缺乏;治理措施

中图分类号:S158.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)07-0035-03 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.07.0035

松嫩平原南部位于黑龙江省西南部,面积 8.29 万 km² 分布哈尔滨、大庆、齐齐哈尔、绥化市和龙江、泰来、富裕、甘南、肇东、肇源、林甸、杜尔伯特蒙古族自治县、安达、兰西、青冈、明水、庆安、望奎、巴彦、五常、宾县等市、县,在黑龙江省农、牧业发展中占有重要地位。土壤营养元素主要包括大量元素(N、P、K),中量元素(Ca、Mg、S),微量元素(Cu、Zn、Mo、B、Fe、Mn、Cl 等),这些元素为植物生长提供物质保障。当土壤中某些元素缺乏时,将导致植物出现病状,甚至出现死亡。了解该区表层土壤营养元素含量特征及丰缺状况,提出合理

的施肥措施,为农、牧业的可持续发展提供依据。

1 土壤营养元素丰缺程度

1.1 土壤大量元素

氮(N),土壤全氮量大于 2 000 mg·kg⁻¹ 的面积占 24.5%,1 500~2 000 mg·kg⁻¹ 的占 32.6%,1 000~1 500 mg·kg⁻¹ 的占 24.4%,小于 1 000 mg·kg⁻¹ 的占 18.5%,主要分布在齐齐哈尔-大庆一线及其以南的草地和沙化土地分布区。

磷(P),土壤全磷含量高于 1 000 mg·kg⁻¹ 以上的面积占 5.2%,主要分布在五常-哈尔滨-绥化一线的黑土区。低于 1 000 mg·kg⁻¹ 的占 94.8%,分布面积大。松嫩平原南部土壤全磷含量过低,后备磷不足。

钾(K),土壤速效钾含量大于 200 mg·kg⁻¹ 的面积占 14%,150~200 mg·kg⁻¹ 的占 54.8%,100~150 mg·kg⁻¹ 占 31.2%。钾在松嫩平原南部较充足,很少有缺钾地区。

收稿日期:2016-06-08

第一作者简介:孙江军(1970-),男,黑龙江省虎林市人,学士,工程师,从事地质矿产勘查、农业地质调查工作研究。E-mail:ddzyyw@163.com。

通讯作者:杨文(1968-),男,黑龙江省庆安县人,学士,高级工程师,从事环境地质研究。E-mail:sunjiangjun3000@163.com。

Combustion Dynamic Analysis of Incompletely Carbonized Maize Stalk Biochar

GAO Ya-bing,SHI Feng-mei,PEI Zhan-jiang,WANG Su,SUN Bin,LIU Jie

(Rural Energy Institute of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract: The comprehensive utilization of maize stalk efficiently has been more and more attention, It is costly to collect, store and transport maize stalk because of its high water content, low density and perishable properties. Incompletely carbonization method was invented to produce biochar in order to solve above problems. The combustion behavior was studied by a thermal gravimetric analyzer (DTG). The results showed that the combustion point was obtained by TG-DTG curve which was 303.89 °C. According to Arrhenius equation, combustion process of biochar followed the first-order kinetic equation and the activation energy of combustion was 35.45 kJ·mol⁻¹.

Keywords: incompletely carbonization; maize stalk; combustion; biochar