

# Pyrolysis of Low Quality Biomass

Dingmao Peng, Shouyu Zhang\*, Xiujun Wang, Jian Wang

School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, China

Email: peng-dm@hotmail.com, zhangshouyu1971@hotmail.com

**Abstract:** The disposal of low quality biomass has been becoming a problem due to its increasing production and potential pollution. Low quality biomass can be converted quickly by low temperature catalytic gasification process into hydrogen or syn-gas ( $H_2$  and  $CO$ ). The low quality biomass waste, including hen manure and pig manure, were pretreated with dilute acid washing methods. The pyrolysis behavior of the biomass waste before and after acid washing was investigated using TG analyzer. The results indicate that the pyrolysis of the manure samples mainly occurs in 473~653 K. During the main pyrolysis stage, pig manure samples experienced two distinct weight-loss stages and only one peak was observed in the DTG curve of hen manure sample. It can be inferred that the main organic components in pig manure include hemicelluloses, celluloses and lignins, but hen manure is mainly composed of celluloses. Hen manure includes lots of  $CaCO_3$ . The gasification reaction between hen manure char and  $CO_2$ , which is from  $CaCO_3$  decomposition, occurs at high pyrolysis temperature. The mineral matters in the manures have catalytic effect on their pyrolysis process and the activation energy of the demineralized manure sample increases.

**Keywords:** biomass; pyrolysis; mineral; low temperature catalytic gasification

## 低品质生物质热解特性研究

彭定茂, 张守玉\*, 王秀军, 王健

上海理工大学能源与动力工程学院, 上海, 中国, 200093

Email: peng-dm@hotmail.com, zhangshouyu1971@hotmail.com

**摘要:** 低温催化气化工艺可以将低品质生物质废物快速地转化为氢或合成气等洁净能源, 同时避免了这些废物的大量积聚对环境造成的危害。本研究利用 TG 对酸洗前后低品质生物质废物——禽畜粪便样品的热解行为进行了研究。结果表明: 禽畜粪便的主要热解温度区间为 473~653 K; 在禽畜粪便的主要热解区间内, 猪粪热解经历两个明显的失重过程, 而鸡粪仅经历一个明显的热解失重过程, 表明猪粪中的有机组成包括半纤维素、纤维素及木质素, 鸡粪则仅含有纤维素组分; 鸡粪中含有大量的  $CaCO_3$ , 其在 900 K 后分解产生  $CO_2$ , 并与半焦发生气化反应; 酸洗后农林废物的热解 DTG 曲线向高温区偏移, 与原样相比, 酸洗样品的热解活化能增加。

**关键词:** 生物质; 热解; 矿物质组分; 低温催化气化

### 1 引言

生物质具有产量巨大、可储存和碳循环等优点。生物质能的利用, 将极大地缓解目前地球上能源紧张的现状, 对于我国能源结构的转变、 $CO_2$  减排及环境保护具有积极的作用。世界各国均已把高效利用生物质能摆在优先地位, 列为能源利用中的重要研究与开发方向<sup>[1]</sup>。我国是生物质能源大国, 年资源总量不低

于 30 亿吨干物质, 相当于 10 亿多吨石油当量, 约为我国目前石油消耗量的 3 倍。在农林牧业生产加工过程中会产生大量的、品种繁多的生物质废物, 其中可以作为能源加以利用的生物质废物, 主要包括树木、农作物、水生植物、农林等产品加工过程中产生的残余物、有机废弃物以及禽畜粪便等。我国生物质废物产量巨大, 例如, 目前中国秸秆资源量已超过 7.2 亿吨。再如, 我国畜牧业每年产生的禽畜粪便约 26 亿吨, 约折合 1.12 亿吨标准煤。由于缺乏有效的管理和处理利用技术, 这些生物质废物已经成为我国的主要污染

作者简介: 彭定茂, 男, 硕士研究生;

\*通讯作者: 张守玉, 男, 副研究员, 硕士生导师, 研究领域: 煤炭热解、气化、燃烧; 褐煤干燥脱氧提质; 生物质能源转化利用。

源之一，直接或间接造成我国水体富营养化、污染大气、疾病传播、污染土壤、毒害农作物，也造成了能源的极大浪费<sup>[2]</sup>。通过热转化可快速地将生物质废物转换成高品位的氢气或者合成气，在促进经济效益及生态效益的提高、实现农林牧业可持续发展、缓解日益严重的温室效应等方面有着非常特殊的意义<sup>[3]</sup>。

气化是生物质热转化利用的一种重要工艺，在化石燃料、生物质及其它固体废弃物处理领域得到了广泛的应用<sup>[4]</sup>。通过高温下空气或者水蒸气气化，可将生物质转化为低热值或中热值可燃气体，用作制氢或合成气的原料，还可以通过锅炉或内燃机等转化为热能或电能，因此，生物质气化工艺是一种很有发展前途的热化学转化技术。传统气化过程一般在 800 °C 以上的温度下进行以保证足够高的气化速率。但是，一些生物质废物品质很差，如禽畜粪便热值低，氧及灰分含量高，特别是碱性灰份含量较高，在温度较高的热转化过程中容易造成结渣等问题<sup>[3, 5]</sup>。同时，气化过程中焦油的产生是制约生物质气化技术工业化的主要问题之一，产气中焦油的存在不但降低了气化效率，而且焦油在燃气输送过程中冷凝下来形成的粘稠液体会引起后续设备的堵塞、腐蚀等，对气化系统及用气设备非常不利<sup>[6, 7]</sup>。

本研究以禽畜粪便这一具有代表性的低品质生物质废物作为研究对象。由于规模化养殖场粪便排放集中，所以禽畜粪便不存在着植物类生物质供应季节性的问题，在能源化利用过程中可以保持原料供应稳定。目前其主要利用方式是生化转换方式——沼气利用，但处理比例较小，仅为 5%~10%，而热化学处理较生化处理其能量转换效率更高<sup>[2, 5, 8]</sup>。禽畜粪便中碱性灰份含量较高，在温度较高的气化过程中容易造成结渣等问题。因此，我们采用低温催化气化工艺将禽畜粪便等低品质生物质废物转化为合成气或者氢气，以实现其能源化利用。图 1 为该处理过程的工艺流程图。

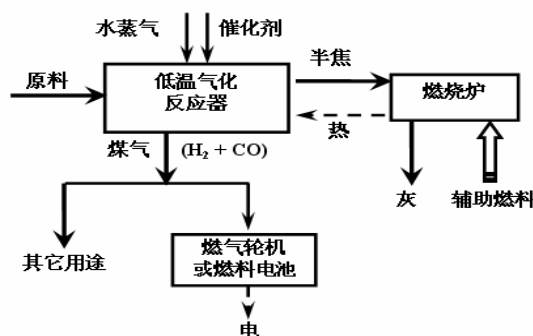


Figure 1. Schematic diagram of the low temperature catalytic

#### gasification process for low quality biomass

图 1. 低品质生物质低温催化气化过程示意图

该低温催化气化系统是由两个并行的流化床反应器组成，一个为低温催化气化反应器，另一个为热解半焦燃烧反应器。两个流化床反应器均以石英砂或河砂作为床料，该床料作为载热体通过特定装置和适宜的工艺条件在两个反应器间进行交换。在催化气化反应器中，低品质生物质废物首先热解转化为热解气及半焦，热解气在催化剂的作用下发生催化裂解、重整、水煤气转换等反应转化为 H<sub>2</sub>、CO 等小分子化合物。热解半焦则通过床料交换进入燃烧器燃烧加热床料，然后床料返回气化反应器为禽畜粪便的低温催化气化过程提供所需的热量。

我们通过实验发现，生物质废物低温催化气化过程产气量大，氢气产率高<sup>[9]</sup>，且产气中无焦油，避免了传统气化过程中由于产气中含有焦油所带来的问题。而且，与传统生物质气化工艺相比，低温催化气化工艺反应条件比较温和，反应温度为 500~600 °C 左右，而传统生物质气化过程反应温度为 800~900 °C 左右。因此，在较低的温度下反应能耗低，对反应器的材质要求低，转化过程冷煤气效率高。与热解工艺相比，低温催化气化工艺过程简单，没有焦油生成，不需要热解油收集装置以及后续的焦油改性等工序，综合工艺成本降低，工艺规模可大可小，适用性强，非常适合生物质废物的热转化过程。因此，通过生物质废物的低温催化气化制氢，既可以获得洁净的能源，又可以保护环境，符合工艺简单、投资低廉的原则，适合我国能源利用与环境保护的要求。

生物质废物低温催化气化技术的开发应用，需要解决许多关键性的应用基础理论问题。首先，由于生物质废物的热解是其低温催化气化转化过程的龙头，因此，生物质废物的热解特性是该工艺过程研究的一个重点所在。不同类别生物质废物中的有机组分及灰份差异使得其热解行为有所不同，进而导致了低温催化气化转化过程的差异。因此，对于生物质废物热解特性的认识对于整个低温催化气化转化过程研究至关重要。有关学者对生物质热解的研究表明，生物质中的矿物质组份对生物质中有机组分的裂解特性及热解产物分布影响很大<sup>[10-12]</sup>。

因此，本工作以低品质生物质废物——禽畜粪便为研究对象，在热重分析仪上考察其酸洗脱灰前后样品的热解行为，以研究酸洗脱灰过程对其热解行为的影响。

Table 1. Pretreatment processes for 100g manure  
表 1. 100g HM 及 PM 酸洗过程

样品	酸洗介质	酸洗温度 /K	酸洗时间/h	酸洗液量 /ml
HM-1	5MHCl	室温	2	4800
	3%HF		2	4800
PM-1	5MHCl	室温	2	4800
	3%HF		2	4800

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料及制备

实验样品为两种禽畜粪便——鸡粪和猪粪(hen manure---HM 和 pig manure---PM)。其酸洗样经酸洗脱

灰制得，酸洗过程见表 1。将六种样品干燥后磨碎至粒径小于 100 目（小于 0.154 mm），并储存于干燥箱内备用。样品的工业分析及元素分析见表 2，灰分分析见表 3。

### 2.2 热解实验

利用北京恒久科学仪器厂的微机差热天平进行两种生物质原样及酸洗样的热解实验，保护气为高纯氮气，氮气流量为 50 ml/min，分别以 10 K/min 的升温速率升温至样品重量无明显变化时停止加热，然后在氮气气氛下冷却至室温。

Table 2. The proximate and ultimate analyses of samples  
表 2. 样品的工业分析和元素分析

样品	工业分析 wt/%				元素分析 wt/%				
	M <sub>ar</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>d</sub>	FC <sub>d</sub>	C <sub>d</sub>	H <sub>d</sub>	O <sub>d</sub>	N <sub>d</sub>	S <sub>d</sub>
HM	18.00	38.86	55.24	5.9	25.56	2.94	29.76	2.39	0.49
HM-1	2.98	0.36	80.55	19.09	54.93	7.27	32.7	4.00	0.74
PM	4.41	23.62	67.10	9.28	37.95	5.07	28.65	3.98	0.73
PM-1	3.16	0.23	78.61	21.16	55.57	7.06	31.18	5.27	0.69

Table 3. The ash analyses of the samples  
表 3. 样品的灰分分析

样品	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MnO	CuO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Undetermined
HM	2.05	0.67	76.89	10.61	none	none	none	5.45	3.04	0.77
HM-1	8.35	1.24	7.17	none	none	none	none	5.72	76.21	1.31
PM	3.43	3.49	54.39	17.41	0.70	0.41	0.34	12.79	6.78	0.24
PM-1	8.56	2.02	6.32	none	none	none	1.51	7.20	72.08	2.31

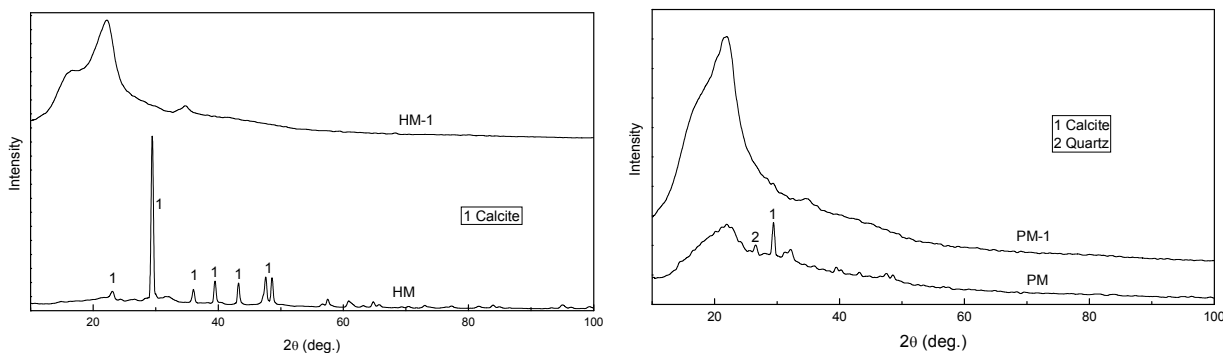


Figure 2. XRD patterns of samples  
图 2. 样品的 XRD 谱图

### 2.3 XRD 测定

使用 Mac Science 公司生产的 M03XHF<sup>22</sup> 型粉末 X 射线衍射仪进行样品的矿物质晶相分析。该分析使用 CuK<sub>α</sub> 辐射，管电压 40.0 kV，管电流 30.0 mA，扫描范围 2θ=10~100°。

## 3 实验结果及讨论

表 2 表明禽畜粪便中矿物质含量很高，其中鸡粪高达 38.86%，猪粪为 23.62%。表 3 表明 Ca 为禽畜粪便矿物质中的主要组分，其次为 K，其中 HM 矿物质组分中 Ca 达 76.89%。图 2 为 4 种样品的 XRD 谱图，

图中峰 1 和峰 2 分别为禽畜粪便中无机组分  $\text{CaCO}_3$  与石英的特征峰。由图中可以看出，原料中  $\text{CaCO}_3$  的特征峰非常明显。由该图可知，HM 的  $\text{CaCO}_3$  特征峰比 PM 明显得多，表明 HM 中的矿物质主要组分是  $\text{CaCO}_3$ 。由表 2、表 3 及图 2 可知，禽畜粪便经过酸洗后，PM 与 HM 中的大部分矿物质均被脱除。

图 3 为鸡粪原样和猪粪原样的失重图，可以看出，猪粪与鸡粪中有机物质的热解主要发生于 473~653 K 的温度区间内。在主要热解区间内，猪粪的热解 DTG 曲线呈现两个明显的失重峰，而鸡粪则为一个明显的失重峰，文丽华<sup>[13]</sup>认为这是生物质中半纤维素与纤维素组分含量不同造成的，半纤维素相比纤维素含量越高，就越容易出现峰分离的情况。由该图分析可知，猪粪中的主要有机组分为半纤维素、纤维素和木质素。而鸡粪在主要热解失重区间只呈现一个热解峰，而且该热解峰所对应的热解温度在猪粪两个热解峰之间，表明鸡粪中的有机组分主要为纤维素。鸡粪在 900 K 以后继续有明显的失重，这是由于高温下鸡粪中  $\text{CaCO}_3$  分解及分解产物  $\text{CO}_2$  与半焦发生气化反应造成的失重，鸡粪热解后残渣呈白色灰状且在空气气氛下加热至高温没有发现有失重，说明了该热解残渣主要为  $\text{CaO}$ 。

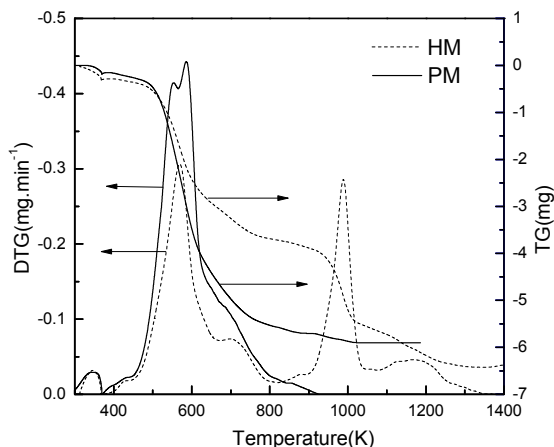


Figure 3. TG-DTG curves of HM and PM  
图 3. HM、PM 热解 TG/DTG 曲线

生物质原料中含有 K、Na、Ca、Mg 等金属元素，在生物质的热解过程中起着重要的催化作用<sup>[14]</sup>。表 4 为原样及酸洗样的主要热解过程特性参数。由表 4 可知，酸洗得到的 HM-1 样品的热解轨迹向高温区偏移，酸洗后鸡粪热解最大失重速率及对应温度均变大。由表 4 还可以看出，酸洗后猪粪的热解曲线变化与鸡粪相似，酸洗使热解 DTG 曲线向高温区偏移，表明由于酸洗后半纤维素含量减小及而纤维素含量的增高导致的<sup>[13]</sup>。

多数研究者认为生物质热解为一级反应<sup>[15, 16]</sup>，因此，本研究采用一级反应动力学模型求取样品的动力学参数，动力学参数的计算采用积分法(coats-redfern)，求得的动力学参数见表 5，其相关系数 R 都接近于 1，协方差 SD 都在 0.1 以下，说明一级反应模型能够用来

Table 4. The main pyrolytic characteristics of six samples  
表 4. 6 种样品的主要热解过程特性参数

样品	$\beta/\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_0/\text{K}$	$(dx/dt)_{\text{max}}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{\text{max}}/\text{K}$
HM	10	470	4.77	569
HM-1	10	480	12.83	591
PM	10	470	7.2	554
			7.69	585
PM-1	10	480	6.46	558
			8.38	593

注： $\beta$  为升温速率； $T_0$  为起始热解温度； $(dx/dt)_{\text{max}}$  为失重速率峰值； $T_{\text{max}}$  为峰值对应温度。

模拟禽畜粪便的热解失重过程。由表 5 可知，HM 活化能为  $55.54 \text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ，在不同的主要热解阶段 PM 的活化能分别为  $66.24 \text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$  与  $42.70 \text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ，与相关文献研究<sup>[5]</sup>结果相近。酸洗脱灰后得到的 HM-1、PM-1 样品活化能均增大，表明禽畜粪便中的矿物质组分对其热解具有一定的催化作用。

Table 5. The pyrolytic kinetics parameters of six samples  
表 5. 6 种样品的热解动力学参数

样品	升温速率 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	计算温度范围 K	活化能 $\text{E}/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	指前因子 $\text{A}/\text{min}^{-1}$	R	SD
HM	10	510~602	55.54	13624	0.998	0.036
HM-1	10	473~634	62.44	44526	0.998	0.065
PM	10	489~565	66.23	151422	0.999	0.022
		565~611	42.70	638	0.997	0.015
PM-1	10	473~560	84.14	9282081	0.995	0.100
		560~626	46.09	1218	0.996	0.024

## 4 结论

(1) 禽畜粪便的主要热解温度区间为 473~653 K。



在禽畜粪便的主要热解区间内，猪粪热解经历两个明显的失重过程，而鸡粪仅经历一个明显的热解失重过程，表明猪粪中的有机组成包括半纤维素、纤维素及木质素，鸡粪可能仅含有纤维素组分；

- (2) 鸡粪中含有大量的  $\text{CaCO}_3$ ，其在 900 K 后分解产生  $\text{CO}_2$ ，并与半焦发生气化反应；
- (3) 酸洗使农林废物热解 DTG 曲线向高温区偏移，酸洗对  $\text{CaCO}_3$  含量高的鸡粪的热解行为影响较大；
- (4) 利用一级反应动力学模型拟合禽畜粪便的热解行为，相关系数 R 都接近 1，协方差 SD 在 0.1 以下，表明禽畜粪便的热解过程符合一级反应动力学模型。

## References (参考文献)

- [1] Gao Yang, Xiao Jun, Shen Laihong. Performance investigation of biomass gasification-molten carbonate fuel cell combined cycle power generation system[J]. Proceeding of the CSEE, 2009, 29(20): 112-118(Ch).  
高扬, 肖军, 沈来宏. 生物质气化—熔融碳酸盐燃料电池联合循环发电系统性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(20): 112-118.
- [2] Kong Yuan, Han Lujia. Environmental contamination from animal faeces in China and control countermeasures [J]. Journal of China Agricultural University, 2002, 7 (6): 92-96(Ch).  
孔源, 韩鲁佳. 我国畜牧业粪便废弃物的污染及其治理对策的探讨[J]. 中国农业大学学报, 2002, 7(6): 92-96.
- [3] Huang Yefei, Dong Hongmin, Zhu Zhiping, et al. A review on thermo-chemistry conversion of Animal manure[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2008, 10(4):22-27(Ch).  
黄叶飞, 董红敏, 朱志平, 等. 畜禽粪便热化学转换技术的研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2008, 10(4):22-27.
- [4] Xu G, Murakami T, Suda T, Matsuzaw Y, Tani H. Two-stage dual fluidized bed gasification: its conception and application to biomass [J]. Fuel Proc. Technol., 2009, 90: 137-144.
- [5] Tu Deyu, Dong Hongmin, Ding Weimin, Shang Bin. The characteristic and feasible analysis of animal manure utilization by thermo-chemical conversion technology [J]. Review of China Agricultural Science and Technology, 2007, 9 (1): 59~63(Ch).  
涂德浴, 董红敏, 丁为民. 等. 畜禽粪便热化学转换特性和可行性分析研究[J]. 中国农业科技导报, 2007, 9(1): 59-63.
- [6] Kuhn, J. N., Zhao, Z., Felix, L. G., Slimane, R. B., Choi, C. W. and Ozkan, U. S. Appl. Catal. B: Environ. 81 (2008), pp 14-26.
- [7] Nishikawa, J., Miyazawa, T., Nakamura, K., Asadullah, M., Kunimori, K. and Tomishige, K. Catal. Commun. 9 (2008), pp 195-201.
- [8] Shi Yuanchun. Special Reports about Chinese Academy of Engineering Renewable Resources Strategic Research Project “Bimass Energy Technology” [R]. Chinese Academy of Engineering, 2007(Ch).  
石元春. 中国工程院可再生能源战略研究项目“生物质能技术”专题报告[R]. 中国工程院, 2007.
- [9] Zhang Shouyu, Huang Fengbao, Peng Dingmao, et al. Pyrolysis and low temperature catalytic gasification of manure[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009,37(6): 673-678(Ch).  
张守玉, 黄凤豹, 彭定茂等. 低品质生物质的热解及低温催化气化研究[J]. 燃料化学学报, 2009,37(6): 673-678.
- [10] Brito, J.O., Silva, F.G., Leao, M.M., Almeida, G., 2008. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. Bioresource Technology 99, 8545-8548.
- [11] Raveendran K., Ganesh A., Khilar K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components [J]. Fuel, 1996, 75(8): 987-998.
- [12] Raveendran K., Ganesh A., Khilar K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics [J]. Fuel, 1995, 74(12): 1812-1822.
- [13] Wen Lihua, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Multicomponent kinetic model of biomass pyrolysis.[J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Science), 2005,39(2): 247-252(Ch).  
文丽华, 王树荣, 骆仲泱, 等. 生物质的多组分热裂解动力学模型[J]. 浙江大学学报, 2005,39(2): 247-252.
- [14] Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.-J., et al. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: Predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction[J]. Fuel, 2001, 80(10): 1489-1502.
- [15] Haykiri-Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S. Effect of heating rate on the pyrolysis of rapeseed[J]. Renewable Energy, 2006, 31(6): 803-810.
- [16] Guo J, Lua A C. Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model[J]. Biomass and Bioenergy,2001, 20(3): 223-233.