

碳化温度对 2 种畜禽粪便水热炭热重特性的影响

张余婷¹, 宋成芳^{1*}, 单胜道², 吴胜春¹

(1. 浙江农林大学环境与资源学院, 浙江临安 311300; 2. 浙江科技学院浙江省生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江杭州 310023)

摘要 [目的]考察碳化温度对水热炭热解特性的影响。[方法]采用热重法对不同碳化温度下的猪粪和牛粪水热炭的热解特性及反应动力学进行研究。[结果]水热碳化温度达到 180 ℃ 时, 猪粪水热炭热解 DTG 曲线出现 2 个峰, 特性参数也发生显著变化, 且 180 ℃ 的猪粪水热炭的热解残留率最低。猪粪水热炭热解反应活化能(E)和指前因子(A)均随水热碳化温度的升高而降低, 牛粪水热炭热解特性参数和动力学方程中的 E 和 A 随碳化温度的增大而增大。[结论]该研究可为猪粪水热炭的制备条件化及应用提供科学依据。

关键词 猪粪水热炭; 牛粪水热炭; 热重特性; 热解动力学

中图分类号 S181 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)28-0061-04

Effect of Carbonization Temperature on Thermogravimetric Characteristics of Hydrochar of Two Kinds of Livestock Manures

ZHANG Yu-ting¹, SONG Cheng-fang^{1*}, SHAN Sheng-dao² et al (1. School of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Lin'an, Zhejiang 311300; 2. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023)

Abstract [Abstract] To investigate the influence of carbonization temperature on pyrolysis properties of hydrothermal carbon. [Method] The pyrolysis characteristics and reaction kinetics of swine manure and cow dung hydrochar at different carbonization temperatures were studied by thermal gravimetric analysis. [Result] DTG curves of swine manure hydrochar showed two peaks when carbonization temperature was higher than 180 ℃, and the characteristic parameters also changed significantly, the char yield of biochar at 180 ℃ was the lowest. The reaction activation energy and pre-exponential factors of the pyrolysis of swine manure hydrochar were decreased with the increase of the temperature of hydrothermal carbonization, however that of the cow hydrochar were increased with the increase of the carbonization temperature. [Conclusion] The study can provide scientific basis for the preparation and application of pig manure hydrothermal carbon.

Key words Swine manure hydrochar; Cow dung hydrochar; Thermogravimetry characteristic; Pyrolytic kinetics

畜禽粪便水热炭是以畜禽粪便为原料, 在较低的温度、一定的反应时间和压力下进行的水热反应所获得的固体炭材料, 主要用于土壤改良, 也可以用于储能和制备活性炭等。我国是畜禽养殖大国, 全国每年产生畜禽粪污 38 × 10⁸ 亿 t, 综合利用率不到 60%, 最少有 15.2 亿 t 粪污浪费, 据估算, 2020 年全国畜禽粪便的产生量将达到 42.44 × 10⁸ t, 畜禽粪便引发的环境问题日益严重^[1]。对于高含水率的畜禽粪便, 水热碳化法可实现将其快速处理转化为碳肥。目前水热碳化法已广泛用于处理废弃物生物质^[2-5]。Parshetti 等^[6]采用水热碳化的方式将厨余垃圾制备成吸附性炭材料; 赵丹等^[7]采用水热碳化技术将剩余污泥泥制作成污泥炭。有关畜禽粪便水热碳化技术及水热炭特性与应用方面的研究较少^[8-9]。

热重法是在程序控制温度下, 测量物质质量与温度关系的一种技术。它广泛应用于无机化学和有机化学、高聚物、冶金、地质、石油、煤焦和生物化学等领域^[10-11]。然而, 目前关于畜禽粪便水热炭热重的研究鲜见报道。笔者通过热重法分析猪粪水热炭热解失重规律, 研究不同碳化温度对猪粪水热炭热解特性的影响, 评价不同碳化温度下制备的猪粪水热炭的热稳定性、生物质组成结构差异、挥发分含量差异等特性, 旨在为猪粪水热炭的制备条件优化和应用提供理论

支持。

1 材料与方法

1.1 试验原料 取自杭州某养殖场的猪粪和牛粪, 放入 100 mL 的水热碳化釜中, 将碳化釜置于油浴锅中, 设置不同碳化温度(140、160、180、200 和 220 ℃), 停留时间 1 h, 进行水热碳化, 所得到的猪粪水热炭样品依次取名为 PHC-140、PHC-160、PHC-180、PHC-200、PHC-220 和原料 PHC-0, 牛粪水热炭样品依次取名为 CHC-140、CHC-160、CHC-180、CHC-200、CHC-220 和原料 CHC-0。反应结束后, 真空抽滤, 得到的固体置于烘箱中, 于 105 ℃ 干燥, 备用。所有水热炭的主要元素含量见表 1。

表 1 猪粪和牛粪水热炭主要元素含量

Table 1 The main elements of hydrochars of pig and cow manure %

水热炭 Hydrochar	C	N	H	S
PHC-0	38.93	4.28	5.75	0.61
PHC-140	38.86	4.38	5.74	0.59
PHC-160	39.43	4.23	5.71	0.69
PHC-180	41.99	4.29	5.77	0.72
PHC-200	45.43	4.69	5.65	0.82
PHC-220	48.88	4.51	5.76	0.97
CHC-0	35.64	2.15	4.85	0.30
CHC-140	36.79	2.16	5.02	0.28
CHC-160	36.10	2.01	4.82	0.27
CHC-180	38.25	2.00	4.87	0.27
CHC-200	37.46	2.11	4.39	0.28
CHC-220	38.89	2.15	4.27	0.27

基金项目 国家国际科技合作专项(2014DFE90040); 浙江省重点科技创新团队项目(2013TD12); 国家自然科学基金项目(41501341); 浙江农林大学学生科研训练项目(2013200050)。

作者简介 张余婷(1997—), 女, 浙江台州人, 本科生, 专业: 环境工程。
* 通讯作者, 副教授, 硕士生导师, 博士, 从事农林废弃物资源化研究。

收稿日期 2017-08-11

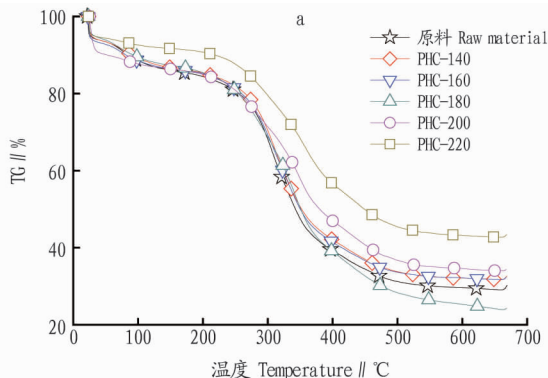
1.2 试验方法 试验采用 STA409C 综合热分析仪。取

10 mg左右样品在热重分析仪上,于 100 mL/min 氮气气氛中以 20 °C/min 加热速率进行程序升温热重试验。温度由室温升至 670 °C,系统自动采集数据。

2 结果与分析

2.1 畜禽粪便水热炭热解特性

2.1.1 猪粪水热炭热解特性。根据 TG 曲线拐点(图 1a)可见,猪粪水热炭的热解分为 3 个阶段,第 1 阶段质量变化较



小,先出现失水峰,在 50 ~ 120 °C,然后曲线比较平稳;第 2 阶段为热解峰所对应的温度段,为主要失重阶段;第 3 阶段,质量变化很小,是缓慢的热解阶段。从 DTG 曲线(图 1b)可见,PHC - 0、PHC - 140 和 PHC - 160 3 个原料的热解只有 1 个峰,而 PHC - 180、PHC - 200、PHC - 220 得到的猪粪水热炭热解过程出现了 2 个失重峰,第 1 个失重峰不明显,说明水热炭的主要成分从碳化温度 180 °C 起发生了变化。

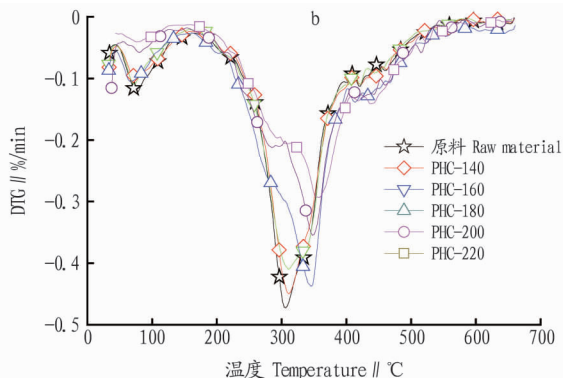


图 1 猪粪水热炭热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of pyrolysis of hydrochars of pig manure

由表 2 可知,猪粪水热炭热解失重区间在 243 ~ 396 °C, PHC - 0、PHC - 140、PHC - 160 3 种原料的热解峰对应的温度比较接近,在 307 ~ 310 °C,而 PHC - 180、PHC - 200、PHC - 220 的水热炭热解峰出现在 343 ~ 356 °C,比前 3 种原料的峰发生了后移;前 3 种原料的最大热解速率随原料的碳化温度升高而减小,从 10.6%/min 降到 9.2%/min,后 3 种原料也有同样的趋势,从 9.6%/min 降到 6.4%/min;热解温度升到 670 °C 时,残留率差别较大,PHC - 0、PHC - 140、PHC - 160 3 种原料的热解残留率较接近,而 PHC - 180、PHC - 200、

PHC - 220 的残留率则随水热碳化温度升高而明显升高,残留率最低的是 180 °C 水热炭。由于最后残留固体主要由固定碳和无机金属组成,从残留率的特征推测,当水热碳化温度达到 180 °C 时,猪粪热解过程中出现了大量的无机金属损失,然后随着碳化温度升高,水热炭中的挥发分减少,残留率升高。碳化温度在 160 °C 之前,水热炭热解性质较接近原料,而当碳化温度到达 180 °C 时,碳化反应激烈,水热炭产物热解特性出现不同于猪粪的特性。

表 2 猪粪水热炭热解特性参数

Table 2 Characteristic parameters of pyrolysis of pig manure hydrochars

水热炭 Hydrochar	主要失重区间 Main weightlessness interval//°C	重大失重温度 Maximum weight loss temperature//°C	最大热解速率 Maximum weight loss rates//%/min	残留率 Residual rate//wt/%
PHC - 0	249 ~ 367	307	10.6	30.3
PHC - 140	251 ~ 368	310	10.1	32.6
PHC - 160	245 ~ 370	308	9.2	32.3
PHC - 180	243 ~ 383	343	9.6	24.3
PHC - 200	243 ~ 378	348	7.8	34.3
PHC - 220	248 ~ 396	356	6.4	43.4

2.1.2 牛粪水热炭热解特性。由图 2 可见,牛粪水热炭热解的 TG 和 DTG 曲线分为 3 个阶段,第 1 个阶段约有 10% 失重,主要是失水产生的,质量损失主要发生在 50 ~ 120 °C,然后曲线变得平稳,失重很小;第 2 阶段是主要失重阶段,约发生在 200 ~ 415 °C,热解峰在此阶段出现;第 3 阶段质量变化较小,为缓慢的热分解阶段。从 TG 曲线(图 2a)可见,固体残留率随水热炭制备温度的升高而增大,从 DTG 曲线(图 2b)可见,牛粪水热炭的 DTG 曲线均只有 1 个热解峰,且热解峰值随着水热炭制备温度的升高而减小。

由表 3 可知,牛粪水热炭的主要失重区间在 256 ~ 395 °C,热解峰所对应的温度随着水热炭制备温度的升高而

略有升高,在 336 ~ 345 °C 变化不大;CHC - 0、CHC - 140、CHC - 160、CHC - 180 4 种物料的最大热解速率较接近,在 9.1 ~ 9.5%/min,而 CHC - 200 时降到 7.0%/min,CHC - 220 时降到 5.6%/min;残留率随着水热炭制备温度的升高而升高,从 CHC - 0 的 32.88wt/% 升到 CHC - 220 的 56.8wt/%,总体残留率均较高。

2.2 畜禽粪便水热炭热解动力学分析

2.2.1 动力学参数求解方法。假设在热重分析仪中热裂解反应是一步反应, $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ 作为热裂解方程,式中, $A(s)$ 为反应物原固体生物质原料; $B(s)$ 为热裂解的固体剩余物——焦炭; $C(g)$ 为热解的气体产物 C , 水蒸气、 CO 、

CO₂、H₂ 和一些碳氢化合物等都包括在内。简化反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

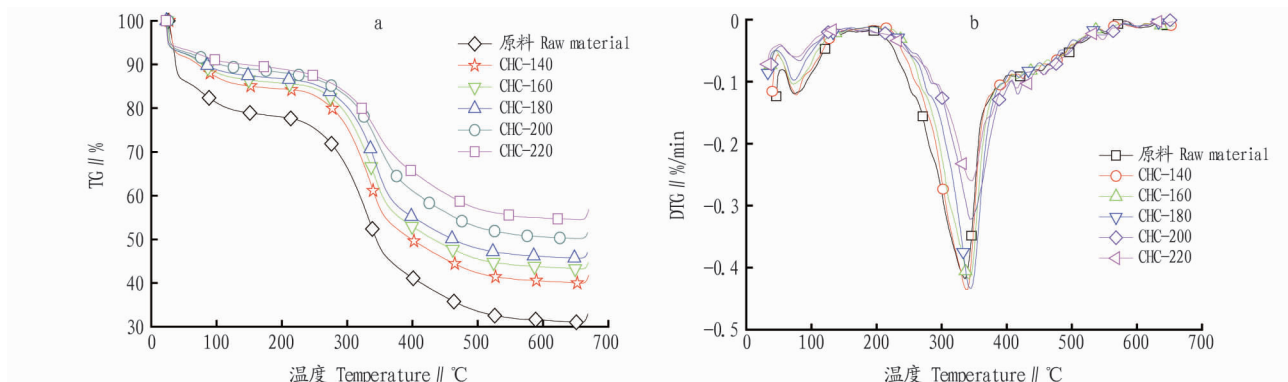


图 2 牛粪水热炭热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of pyrolysis of hydrochars of cow manure

表 3 牛粪水热炭热解特性参数

Table 3 Characteristic parameters of pyrolysis of cow manure hydrochars

水热炭 Hydrochar	主要失重区间 Main weightlessness interval//°C	Tmax//°C	最大热解速率 Maximum weight loss rates//%/min	残留率 Residual rate//wt%
CHC-0	256~381	336	9.1	32.88
CHC-140	262~387	337	9.5	41.80
CHC-160	272~387	342	9.2	44.70
CHC-180	273~391	343	9.5	47.00
CHC-200	288~391	346	7.0	51.50
CHC-220	287~395	345	5.6	56.80

式(1)依据阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程可以转化为

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(\alpha) \quad (\text{等温}) \quad (2)$$

式中, $f(\alpha)$ 为反应机理函数; E 和 A 分别为热裂解反应的活化能和指前因子; R 为理想气体常数(8.314 J/mol); α 为生物质的转化率, 记为 $\alpha = (w_0 - w)/(w_0 - w_\infty)$, w 为 t 时刻生物质样品的量; w_0 和 w_∞ 分别为样品的初始量和剩余量。

反应的升温速率为 β , 对非等温反应而言, $\beta = \frac{dT}{dt}$,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(\alpha) \quad (3)$$

对“动力学三因子” E 、 A 和 $f(\alpha)$ 求解, 是描述某反应的式(3)作为动力学研究的目的。

对反应中测得的同一条 TG 曲线上的数据点进行动力学分析的方法称为单个扫描速率法, 分析生物质热解动力学参数经常用到该方法。Coats - Redfern 法和 Freeman - Carroll 法等比较常见, 该研究采用 Coats - Redfern 法。

反应类型或反应机制决定 $f(\alpha)$ 的函数形式, 一般假设温度 T 和时间 t 与函数 $f(\alpha)$ 无关, 仅跟反应程度 α 有关。简单反应 $f(\alpha)$ 取 $(1 - \alpha)^n$, 假设反应为一级动力学, $n = 1$, 因此

$$\ln\left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中, $\frac{E}{RT} \geq 1$, $1 - \frac{2RT}{E} \approx 1$, 对一般的反应区和大多数的 E 值

都适用, 因此右端的第 1 项几乎都是常数式, 则对作图, 能得到一条直线, 根据直线的斜率 $-\frac{E}{R}$ 和截距 \ln

$\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] E$ 和 A 。

2.2.2 猪粪和牛粪水热炭热解动力学分析。采用一级动力学模型求解热解主要阶段温度区间内猪粪水热炭和牛粪水热炭热动力学参数, 获得了较好的线性拟合直线(图 3), 线性相关性均大于 0.98, 再由图 3 的拟合直线方程结合(4)式计算出 2 种粪便水热炭热解反应动力学参数(表 4)。

表 4 猪粪和牛粪水热炭热解反应动力学参数

Table 4 The kinetic parameters of pyrolysis of pig manure hydrochars

水热炭 Hydrochar	E //kJ/mol ⁻¹	A_0 //S ⁻¹	拟合系数 Fitting coefficient(r)
PHC-0	106.00	1.28E+6	0.99
PHC-140	105.42	1.06E+6	0.99
PHC-160	97.64	2.10E+5	0.99
PHC-180	80.41	4.44E+3	0.99
PHC-200	77.10	2.22E+3	0.98
PHC-220	74.69	9.56E+2	0.98

由表 4 可见, 碳化温度升高猪粪水热炭热解反应的 E 、 A_0 均降低。由表 5 可见, 牛粪水热碳化温度升高, 牛粪水热炭的 E 升高, A_0 也升高。比较表 4、5 可见, 牛粪水热炭热解动

力学参数大于猪粪,碳化温度对猪粪和牛粪水热炭热解反应动力学参数的影响相反。与肖瑞瑞等^[12]采用同样方法得到的稻草、木屑和树叶的动力学参数比较,该研究中2种粪便

水热炭的 E 和 A 均偏大,与花生壳、松木屑和谷壳等^[13]的动力学参数较接近。

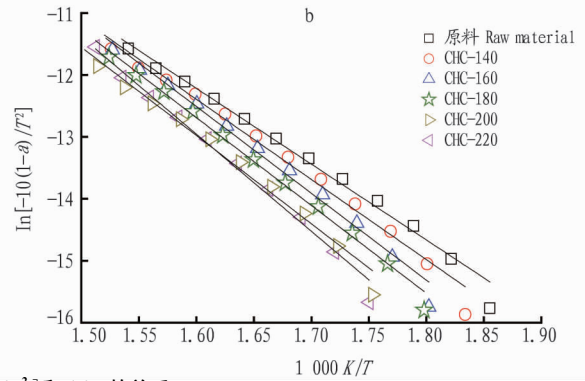
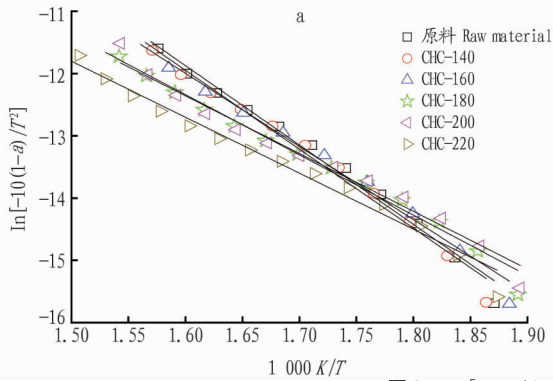


图3 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 和 $1/T$ 的关系

Fig.3 The relations of $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ and $1/T$

表5 牛粪水热炭热解反应动力学参数

Table 5 The kinetic parameters of pyrolysis of cow manure hydrochars

水热炭 Hydrochar	$E//\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_0//\text{S}^{-1}$	拟合系数 Fitting coefficient (r)
CHC-0	101.80	$3.91\text{E}+5$	0.99
CHC-140	107.68	$1.08\text{E}+6$	0.99
CHC-160	116.59	$5.75\text{E}+6$	0.99
CHC-180	117.94	$6.31\text{E}+6$	0.99
CHC-200	118.56	$5.35\text{E}+6$	0.99
CHC-220	130.47	$5.96\text{E}+7$	0.99

3 结论

该研究采用热重法对畜禽粪便水热炭热解特性及反应动力学进行研究,考察了碳化温度对水热炭热解特性的影响,得到以下结论:

(1)不同碳化温度所制备的猪粪水热炭的DTG曲线可分2类,较低碳化温度(0、140和160℃)的猪粪水热炭有1个热解峰,而较高碳化温度(180、200和220℃)的猪粪水热炭有2个热解峰,说明碳化温度对猪粪水热炭组成有重要影响;而牛粪水热炭均只有1个热解峰。

(2)碳化温度对猪粪水热炭的热重特性参数影响不同,140和160℃水热炭与原料的接近,碳化温度的影响较小,而较高的碳化温度(180、200和220℃)对猪粪水热炭的热解特性产生影响较大,再结合热重曲线可知,当碳化温度到达180℃后,猪粪发生了显著的碳化反应。而牛粪水热炭随着制备温度的升高呈规律变化。牛粪水热炭的热解温度高于猪粪水热炭,说明牛粪水热炭比猪粪水热炭更加稳定。

(3)猪粪水热炭热解的活化能和指前因子随制备温度的升高而降低,而牛粪的相反。牛粪水热炭的热解动力学活化

能大于猪粪水热炭。

参考文献

- [1] 中华人民共和国农业部. 关于推进农业废弃物资源化利用试点的方案[A]. 2016.
- [2] DAI L C, WU B, TAN F R, et al. Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw[J]. Bioresource technology, 2014, 161: 327-332.
- [3] NONAKA H, FUNAOKA M. Decomposition characteristics of softwood lignin under hydrothermal conditions[J]. Biomass and bioenergy, 2011, 35(4): 1607-1611.
- [4] REZA M T, ROTTLER E, HERKLOTZ L, et al. Hydrothermal carbonization (hydrochar) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide[J]. Bioresource technology, 2015, 182: 336-344.
- [5] ZHANG J H, LIN Q M, ZHAO X R. The Hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations[J]. Journal of integrative agriculture, 2014, 13(3): 471-482.
- [6] PARSHETTI G K, CHOWDHURY S, BALASUBRAMANIAN R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters[J]. Bioresource technology, 2014, 161(11): 310-319.
- [7] 赵丹, 张琳, 郭亮, 等. 水热碳化与干法碳化对剩余污泥的处理比较[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(10): 78-83.
- [8] DAI L C, TAN F R, WU B, et al. Immobilization of phosphorus in cow manure during hydrothermal carbonization[J]. Journal of environmental management, 2015, 157: 49-53.
- [9] GHANIM B M, PANDEY D S, KWAPINSKI W, et al. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars[J]. Bioresource technology, 2016, 216: 373-380.
- [10] EISENREICH N, SCHULZ O, KOLECZKO A, et al. Comparison of kinetics, oxide crystal growth and diffusivities of nano- and micrometer-sized copper particles on oxidation in air[J]. Thermochimica acta, 2017, 65(4): 93-100.
- [11] RUEDA-PRDÓ ÑEZ Y J, TANNOUS K. Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air[J]. Bioresource technology, 2010, 211: 231-239.
- [12] 肖瑞瑞, 杨伟, 陈雪莉, 等. 三种常见生物质热解动力学特性的研究[J]. 化学世界, 2012, 53(11): 663-668.
- [13] 米铁, 陈汉平, 杨国来, 等. 农林生物质废弃物的热重实验研究[J]. 太阳能学报, 2008, 29(1): 109-113.