

文章编号:0254-0096(2018)06-1688-08

牛粪及其半焦的热解动力学特性比较研究

刘玉龙¹, 辛 娅¹, 刘 虎¹, 何 涛³, 曹红亮^{1,2}, 袁巧霞^{1,2}

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 生猪健康养殖协同创新中心, 武汉 430070;
3. 武汉光谷蓝焰新能源股份有限公司, 武汉 430072)

摘 要: 基于热重实验和多伪组分平行反应模型,采用多峰高斯拟合与 Coats-Redfern 分析相结合的方法,比较研究牛粪及其热解半焦的热解动力学特性,重点分析制焦温度(300~600 °C)和升温模式(慢速和快速)的影响。结果表明:随着热解温度的升高,牛粪热解反应表现为脂溶性物质、半纤维素、纤维素、木质素以及灰分5大伪组分先后发生异化、分解,脱挥发分的过程,相互耦合,但具有各自的热分解主导区间;5大伪组分的活化能依次为33.34、98.27、176.51、31.34和63.27 kJ/mol,热分解主导区间分别为120~400 °C、250~380 °C、310~370 °C、250~530 °C和600~700 °C;随着制焦温度的升高,残余半焦中木质素伪组分的活化能逐渐增大,且随制焦温度的升高而升高,灰分伪组分的活化能也较牛粪原样中灰分伪组分的活化能有不同程度的增加,但并非线性递增关系;慢速和快速制焦模式对半焦中伪组分的活化能影响显著,但对其热分解主导区间的影响较小。

关键词: 生物质; 生物炭; 活化能; 牛粪; 伪组分

中图分类号: S216

文献标识码: A

0 引 言

近年来,我国规模化、集约化养牛业发展迅猛,导致的环境污染问题日益突出^[1-4]。热解、气化等热化学转化是有效的处理处置途径,不仅具有高温灭菌、处理速度快、周期短、避免重金属和抗生素再污染等优点,还可获得生物炭、生物油和可燃气等高附加值产品,是当前国内外的研究热点^[5-9]。现有的热解、气化装置结构主要为一体式结构,即物料的干燥脱水、裂解脱挥发分及其半焦的深度热解、气化重整等反应过程在同一个反应器内完成^[7,10-12]。然而,一体式工艺结构不利于各反应阶段的精确控制,难以完成目标产物的改性提质与定向调控,并且脱挥发分过程抑制半焦的反应活性,不利于系统效率提升。此外,气化反应的目标产物可燃气中焦油含量过高,增加了下游净化系统的复杂程度和运行成本。因此,国内外研究者们正在大力发展分段式热解气化技术^[13-16]。

分段式热解气化技术可在时间和空间上将物料的干燥脱水、初步热解、深度热解或气化重整等

反应阶段分离,从而便于各反应阶段的精确调控、目标产物的改性提质以及系统优化和节能降耗。其中,热解气化反应过程中半焦的热解动力学特性是分段式热解气化工艺及其装置的设计与优化必不可少的理论依据^[9,13,17,18]。在此背景下,本研究针对低温放料慢速升温 and 高温放料快速升温 2 种模式下不同热解温度点制得的牛粪热解半焦,基于热重实验,利用多伪组分平行反应模型,采用 Coats-Redfern 分析与多峰高斯相结合的方法对牛粪及其半焦的热分解过程进行深入研究,重点分析升温模式及制焦温度对牛粪热解半焦中各种组分的热解动力学行为的影响,明确焦样中各组分的热解动力学参数及其分布,为牛粪热解气化装置的优化设计提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 牛粪原料

本实验使用的牛粪取自湖北省武汉市江夏区东征畜牧养殖有限公司,经干燥研磨成粉并过 100 目(0.154 mm)筛,再密封保存备用。元素分析(全为

收稿日期: 2016-03-25

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费(201303091); 中央高校基本科研业务费专项资金(2662015QC002; 2015PY077)

通信作者: 曹红亮(1982—), 男, 博士、副教授, 主要从事农业生物环境与能源工程研究方面的研究。hongliangcao@mail.hzau.edu.cn

质量分数):C 41.1%,H 5.89%,N 2.69%,S 0.37%,O 49.92%;工业分析:挥发分 69.51%,灰分 15.37%,固定碳 15.12%;主要成分半纤维素、纤维素、木质素及脂溶性物质质量分数分别为 20.71%、16.06%、3.42%和 44.44%(基于 ANKOM 2000i 全自动纤维分析仪,采用范氏分析法测得)。

1.2 牛粪半焦制备

牛粪半焦制备实验在固定床管式炉(SLG1200-100,上海升利测试仪器有限公司)上完成。每次按干物质 10 g 取样,采用慢速升温 and 快速升温 2 种不同模式制焦:慢速升温是样品低温放料,以 10 °C/min 的升温速率从室温升至目标温度,恒温热解 30 min;快速升温是样品高温放料,即当管式炉温度达到目标温度后,迅速将牛粪原料从冷端推送至高温区,恒温热解 30 min。制焦目标温度分别设为 300、350、400、500、600 °C。

1.3 热重测试

利用美国 TA 公司的 SDT Q600 型综合热分析仪对牛粪样品以及牛粪半焦进行热重分析。试验样品用量取(10±0.5) mg,以 20 °C/min 的升温速率由室温升至 1000 °C,以纯度为 99.99%的 N₂为载气(100 mL/min)。

1.4 分析方法

1.4.1 高斯多峰拟合法

多峰拟合法能简单有效地分离复杂曲线中的重叠子峰^[19],其工作原理是先将每个子峰的峰高、峰位置及半高宽(峰值高度一半时的峰宽度)组成一个 3 因子矩阵 P ,并选用适当的函数描述子峰;然后利用 Levenberg-Marquardt 算法求解矩阵 P 使实验数据与拟合数据之差的平方和 SS 最小^[20], SS 定义为:

$$SS = \sum_{i=1}^n w_i [y_i - f_i(t_i; P)]^2 \quad (1)$$

式中, n ——迭代次数; w_i ——权重因子。

理论上,简单热解反应峰应为对称峰^[20],但受升温速率波动、物料受热不均匀等实际因素的影响,热反应峰并非完全对称。因此,本研究采用非对称高斯函数(Bi-Gauss 函数)来描述牛粪热解 DTG 曲线中的重叠峰。Bi-Gauss 函数定义为:

$$f_i = \begin{cases} H \exp[-(t_i - t_c)/2\sigma_1^2], & t_i < t_c \\ H \exp[-(t_i - t_c)/2\sigma_2^2], & t_i > t_c \end{cases} \quad (2)$$

式中, H ——峰高; t_c ——峰位置对应的温度; σ_1 ——左半高宽; σ_2 ——右半高宽,且 $\sigma_1 \neq \sigma_2$ 。

1.4.2 多伪组分平行反应模型

虽然生物质的热分解过程非常复杂,但其脱挥发分过程能用一组平行的伪组分来描述。其中,伪组分是由一个或多个热解动力学参数相同或相近的物质组分共同组成的整体^[21-23]。总反应为伪组分的权重和:

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{i=1}^N w_i \frac{dx_i}{dt}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (4)$$

式中, N ——伪组分数; w_i ——由该伪组分的失重量与总体失重量的比值表示,满足式(4); x ——总体反应的转化率; x_i ——伪组分的转化率。

伪组分的热解反应速率可表示为:

$$\frac{dx_i}{dT} = \frac{A_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) f_i(x_i) \quad (5)$$

式中, A_i ——第 i 伪组分的指前因子, s^{-1} ; β ——升温速率, °C/min; E_i ——第 i 伪组分的活化能, kJ/mol; R ——气体常数, 8.314 J/(mol·K); T ——温度, K; $f_i(x_i)$ ——平行反应机理函数,通常采用一阶反应模型^[24,25]。

$$f_i(x_i) = 1 - x_i \quad (6)$$

将式(6)代入式(5)得:

$$\frac{dx_i}{dT} = \frac{A_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - x_i) \quad (7)$$

1.4.3 Coats-Redfern 法求解动力学参数

Coats-Redfern 法被广泛应用于处理恒定升温速率下生物质热解反应动力学中活化能、指前因子、反应级数等动力学参数的求取。基于 Coats-Redfern 法,式(7)可转换为^[25]:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1 - \alpha_i)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{A_i R}{\beta E_i} \left(1 - \frac{2RT}{E_i}\right)\right] - \frac{E_i}{RT} \quad (8)$$

以 $\frac{1}{T}$ 为横坐标, $\ln\left[\frac{-\ln(1 - x_i)}{T^2}\right]$ 为纵坐标,作散

点图。对散点图进行线性拟合得到一条拟合直线,由该直线的斜率 $-\frac{E_i}{R}$ 即可得出活化能 E_i 。由于

$\frac{2RT}{E_i} \ll 1$, $\ln\left[\frac{A_i R}{\beta E_i} \left(1 - \frac{2RT}{E_i}\right)\right]$ 可看作常数。由该拟合直线的截距即可求出指前因子 A_i 。

2 结果与讨论

2.1 牛粪原样热解特性

牛粪原样的热重分析(TG)和微分热重分析(DTG)曲线如图1所示。随着反应温度的升高,牛粪原样的热解过程整体上可分为3个阶段:脱水阶段:室温~105℃,TG曲线下落较快,DTG曲线出现一个较小的波峰,这是牛粪原样中自由水随温度的升高迅速挥发的过程,而105~190℃,TG曲线几乎呈水平,DTG曲线略有升高,这是牛粪原样中少量的结合水受热析出以及少量易挥发的脂溶性物质受热挥发的过程;主要挥发分热解阶段:从190~600℃,TG曲线下落速率由慢变快再变慢,DTG曲线呈现一个大的反应峰,该阶段牛粪原样中脂溶性物质、半纤维素、纤维素、木质素等4种主要挥发分将先后发生分解反应^[26],且在一定的温度区间内同时反应,相互叠加;缓慢热解及炭化阶段:从600℃到反应结束,TG曲线下落缓慢,DTG曲线在620~750℃

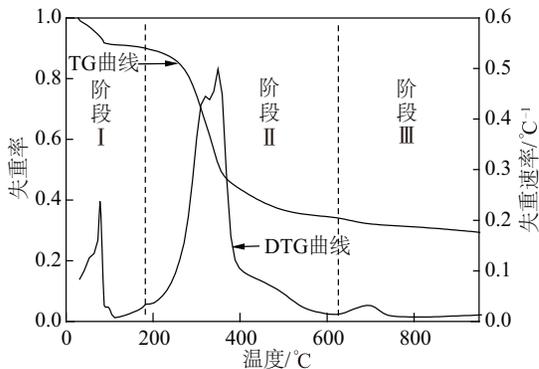


图1 牛粪原样热解TG和DTG曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of cattle manures

温度区间出现一个较小的反应峰,该峰主要是牛粪中部分矿物质的分解反应以及部分热解产物的炭化反应^[26,27]。

根据上述脱挥发分过程的分析,第2阶段和第3阶段的分解过程可由脂溶性物质、半纤维素、纤维素、木质素以及灰分5大伪组分来表征(第1阶段主要为脱水过程,在此不做深入讨论)。基于各伪组分的峰值温度范围,得到相应的高斯多峰拟合如图2所示,相关特征参数见表1。其中,多峰拟合系数为0.9994,表明基于5大伪组分的高斯多峰表征,能准确地描述牛粪在脱水阶段之后的热分解过程;同时各伪组分的直线拟合系数 R^2 均在0.97以上,也表明采用Coats-Redfern法求得的各伪组分动力学参数活化能准确可靠。5大伪组分的活化能 E_i 分别为33.34、98.27、176.51、31.34和63.27 kJ/mol,对应的热分解主导区间依次为对应的热分解主导区间依次为120~400、250~380、310~370、250~530、600~700℃,所得动力学参数的大小和分布与

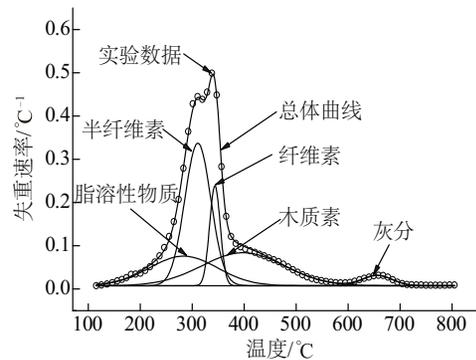


图2 牛粪原样DTG曲线的高斯多峰拟合

Fig. 2 Bi-Gauss multi-peak fitting of the DTG curve of cattle manures

表1 牛粪5大伪组分的动力学特征参数

Table 1 Kinetic parameters for the five pseudo-components of cattle manures

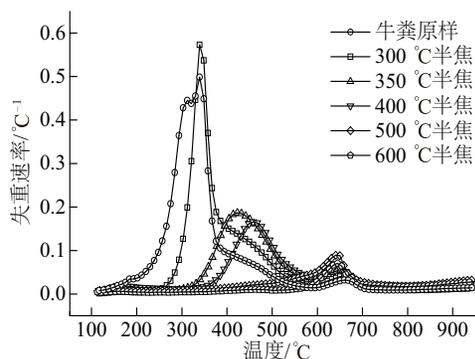
特征参数	脂溶性物质	半纤维素	纤维素	木质素	灰分
峰值温度/°C	283.13	310.66	343.51	397.68	656.00
半高宽/°C	153.62	59.12	24.23	186.38	67.86
百分比/%	21.89	37.36	11.36	26.24	3.14
活化能 E_i /kJ·mol ⁻¹	33.34	98.27	176.51	31.34	63.27
指前因子 A_i /s ⁻¹	1.73×10^2	2.46×10^8	5.38×10^{14}	2.83×10^1	8.06×10^2
决定系数 R^2	0.9899	0.9773	0.9846	0.9901	0.9842

注:°为峰值高度一半时的温度范围。

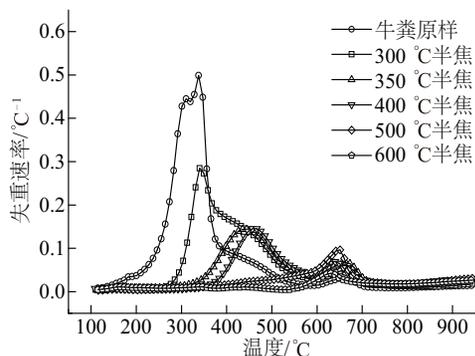
文献[19,28,29]的研究结果基本一致。不同于草料、秸秆类生物质,牛粪中脂溶性物质构成的伪组分所占比例更高,其产生的挥发分百分比达到21.89%,这是饲料经消化代谢后蛋白质、淀粉、糖、脂质等小分子脂溶性物质增加的结果。整体上,随着热解温度的逐渐升高,牛粪内各组分从较短链的低聚合物到长链高聚合物逐渐异化、分解,转化为小分子的挥发分和固定碳,各组分有各自的热分解主导区间,且各热分解区间相互叠加、相互耦合,无明确的分界线。

2.2 牛粪半焦热解动力学行为

不同升温模式和制焦温度下牛粪半焦的DTG曲线如图3所示。正如上所述,随着温度的升高,脂溶性物质、半纤维素、纤维素、木质素以及灰分5大伪组分各自先后异化、分解,导致不同的制焦温度点下获得的牛粪半焦的组分及其特性各异。如图4所示,300℃下牛粪半焦中还残余纤维素、木质素和灰分3大伪组分(脂溶性物质和半纤维素在300℃以前基本全部分解),在350和400℃下牛粪半焦中还残余木质素和灰分两大伪组分;当制焦温度继续升高到500℃和600℃时,牛粪半焦中仅残余灰分伪组分。各伪组分相应的动力学参数如表2所示。



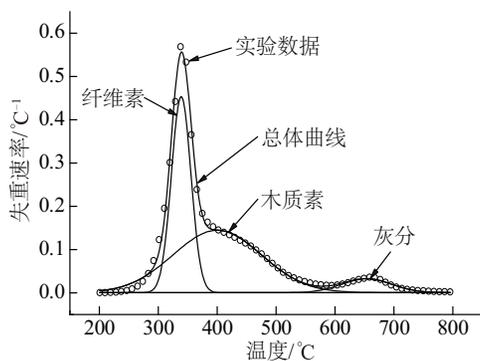
a. 慢速升温模式



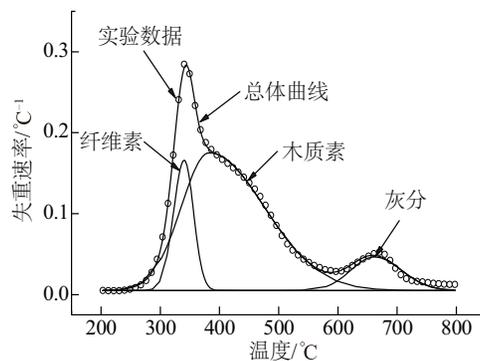
b. 快速升温模式

图3 牛粪原样及其半焦的DTG曲线

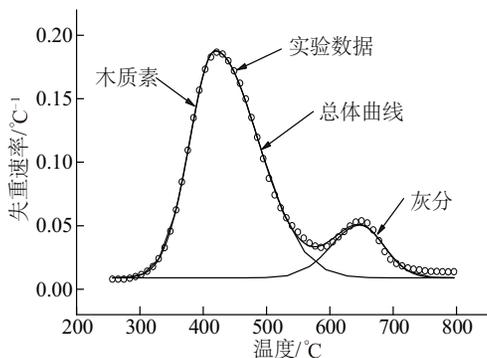
Fig. 3 DTG curves of cattle manure and pyrolyzed cattle manure char



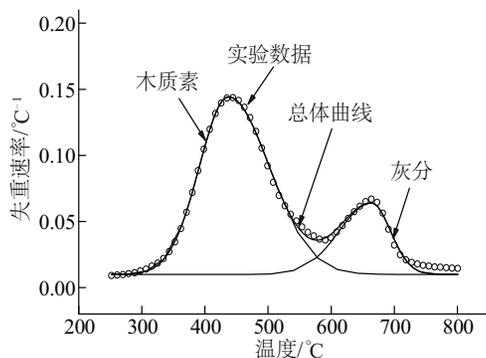
a. 慢速升温模式下300℃半焦



b. 快速升温模式下300℃半焦



c. 慢速升温模式下350℃半焦



d. 快速升温模式下350℃半焦

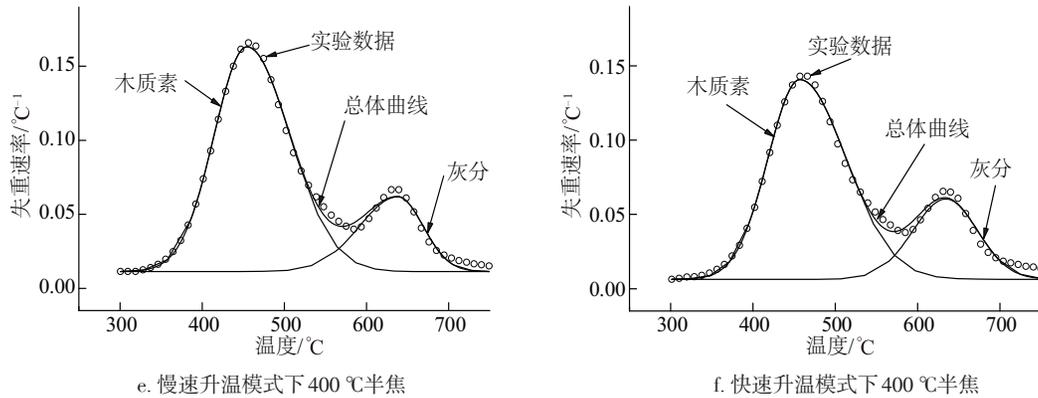


图4 牛粪半焦DTG曲线多峰拟合

Fig. 4 Bi-Gauss multi-peak fitting of the DTG curves of the pyrolyzed cattle manure chars

表2 不同升温模式和制焦温度下牛粪半焦热解动力学参数分布

Table 2 Pyrolysis kinetic parameters of pyrolyzed cattle manure char derived from different heating modes and temperatures

制焦 温度/°C	伪组分	慢速升温模式				快速升温模式			
		峰值 温度/°C	活化能 $E_i/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	指前因 A_i/s^{-1}	决定 系数 R^2	峰值 温度/°C	活化能 $E_i/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	指前因 A_i/s^{-1}	决定 系数 R^2
300	纤维素	338.90	230.80	4.43×10^{19}	0.9531	340.41	135.93	1.77×10^{11}	0.9512
	木质素	400.14	48.88	1.06×10^3	0.9872	382.42	61.49	1.02×10^4	0.9633
	灰分	654.00	136.85	1.41×10^7	0.9744	661.39	97.52	6.81×10^4	0.9937
350	木质素	441.21	77.22	1.10×10^5	0.972	437.21	69.21	1.98×10^4	0.9835
	灰分	641.56	74.62	3.74×10^3	0.9892	663.65	81.00	8.61×10^3	0.9876
400	木质素	454.54	87.71	4.07×10^5	0.9821	457.01	98.69	2.46×10^6	0.9832
	灰分	638.00	89.71	4.14×10^4	0.995	634.47	111.41	7.54×10^5	0.9971
500	灰分	639.00	69.51	2.15×10^3	0.9906	651.00	67.24	1.57×10^3	0.9870
600	灰分	643.00	101.85	1.41×10^5	0.9798	631.00	102.35	1.43×10^5	0.9859

对比图 4a 和图 4b 发现,在慢速和快速 2 种升温模式下 300 °C 半焦中纤维素伪组分的峰值温度基本一致,分别为 338.90 和 340.41 °C,且均接近于牛粪原样中纤维素伪组分的峰值温度(343.51 °C),说明无论是慢速升温还是快速升温,低温段先分解的脂溶性物质和半纤维素伪组分的脱挥发分过程均不会显著改变纤维素伪组分的热解峰值温度点;并且纤维素伪组分的热分解主导区间也未发生显著改变,牛粪原样中纤维素伪组分的热分解主导区间是 310~370 °C,300 °C 半焦中为 300~390 °C。但从热失重的峰值速率和活化能参数 E_i 的变化来看,慢速和快速升温模式影响显著,热失重峰值速率从 0.23 °C^{-1} 分别变为 0.45 、 0.16 °C^{-1} ,活化能 E_i 从 176.51 kJ/mol 分别变为 230.80 、 135.93 kJ/mol 。导

致热失重峰值速率和活化能 E_i 的显著不同,不仅因为半焦中纤维素伪组分的具体化学物质组成不同于牛粪原样中纤维素伪组分的具体化学物质组成,对应物质的化学结构也因升温速率的快慢程度不同发生了不同的变化。

木质素伪组分不同于纤维素伪组分,其脱挥发分范围较宽,为 250~600 °C(图 2),当制焦温度从 300 到 350 °C,再到 400 °C 时,其热分解起始温度点和峰值温度点随之升高(图 4),但结束温度点均约为 600 °C,说明木质素伪组分的热分解主导区间随制焦温度的升高而逐渐变小。在慢速升温模式下热分解峰值温度点分别为 400.14、441.21、454.54 °C,快速升温模式下分别为 382.42、437.21、457.01 °C,2 种升温模式下均较牛粪原样中木质素

伪组分的峰值温度点(397.68 ℃)逐渐升高,但制焦温度相同时,升温模式影响不大。对比牛粪原样中木质素伪组分的活化能 31.34 kJ/mol(表 1),随着制焦温度的升高,慢速升温模式下半焦中木质素伪组分的活化能依次为 48.88、77.22、87.71 kJ/mol,快速升温模式下依次为 61.49、69.21、98.69 kJ/mol。整体上,2种升温模式下木质素伪组分的活化能均有所增大,且随制焦温度的升高而升高。同纤维素伪组分类似,不同制焦条件下半焦中木质素伪组分的化学组成、结构不同,导致相应的活化能也不同。对比牛粪原样中灰分伪组分的活化能 63.27 kJ/mol(表 1),随着制焦温度的升高,慢速升温模式下半焦中灰分伪组分的活化能依次为 136.85、74.62、89.71、69.51、101.85 kJ/mol,快速升温模式下依次为 97.52、81.00、111.41、67.24、102.35 kJ/mol。与木质素伪组分类似,2种升温模式下半焦中灰分伪组分的活化能均较牛粪原样中灰分伪组分的活化能有不同程度的增加。升温模式的不同,对应半焦中灰分伪组分的活化能也存在较大差异,但当半焦中仅残留灰分伪组分时(500和600 ℃半焦),升温模式的影响不明显。此外,灰分伪组分的热分解主导区间亦不随升温模式和制焦温度的变化而变化。

综上所述,随着热解温度的升高,脂溶性物质、半纤维素、纤维素、木质素以及灰分5大伪组分各自先后发生异化、分解脱挥发分反应,且随着反应的进行,各伪组分的活化能变化显著;在牛粪半焦热分解过程中,慢速和快速两种升温模式对各伪组分的动力学参数活化能的影响较为显著,但对其热分解主导区间的影响不大。本研究初步揭示了牛粪热分解过程中温度及升温速率的快慢程度对各化学组成的动力学特性的影响;但因只在300~600 ℃选取5个制焦温度点,只定性分析纤维素、木质素和灰分3大伪组分的动力学特性。在后续研究中,还将继续扩大制焦温度范围(比如120~700 ℃),并增加制焦温度点数,系统研究5大伪组分之间的互作关系以及各伪组分的动力学参数随热解温度的变化规律。

3 结 论

1)随着热解温度的升高,牛粪中脂溶性物质、半纤维素、纤维素、木质素以及灰分5大伪组分各自先后发生异化、分解脱挥发分反应,基于多伪组

分平行反应模型,采用多峰高斯拟合与 Coats-Redfern 分析相结合的方法,能有效地辨识出伪组分的热分解主导区和动力学参数分布。

2)在牛粪半焦热分解过程中,慢速和快速两种升温模式对各伪组分的动力学参数活化能的影响较为显著,但对其热分解主导区间的影响较小。

3)随着制焦温度的升高,半焦中木质素伪组分的活化能逐渐增大,且随制焦温度的升高而升高,灰分伪组分的活化能也较牛粪原样中灰分伪组分的活化能有不同程度的增加,但不呈现线性递进关系。

[参考文献]

- [1] 国辉,耿兵,刘雪,等.牛粪便资源化利用的研究进展[J].环境科学与技术,2013,36(5):68—75.
- [1] Guo Hui, Geng Bing, Liu Xue, et al. Research progress in resource utilization of cattle manure[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(5): 68—75.
- [2] 赵洪颜,李杰,刘晶晶,等.沼液堆肥化与牛粪堆肥化的发酵特性及腐熟进程[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2272—2276.
- [2] Zhao Hongyan, Li Jie, Liu Jingjing, et al. Fermentation process and maturation characteristics for biogas slurry and cattle manure compost[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(11): 2272—2276.
- [3] 邵义萍,罗晓栋,莫测辉,等.广东省畜牧粪便中喹诺酮类和磺胺类抗生素的含量与分布特征研究[J].环境科学,2011,32(4):1188—1193.
- [3] Tai Yiping, Luo Xiaodong, Mo Cehui, et al. Occurrence of quinolone and sulfonamide antibiotics in swine and cattle manures from large-scale feeding operations of Guangdong province[J]. Environment Science, 2011, 32(4): 1188—1193.
- [4] 王飞,赵立欣,沈玉君,等.华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析[J].农业工程学报,2013,29(19):202—208.
- [4] Wang Fei, Zhao Lixin, Shen Yujun, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(19): 202—208.
- [5] Cao Hongliang, Xin Ya, Wang Dianlong, et al.

- Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 172: 219—225.
- [6] Fernandez-Lopez M, Puig-Gamero M, Lopez-Gonzalez D, et al. Life cycle assessment of swine and dairy manure: Pyrolysis and combustion processes[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 184—192.
- [7] 秦恒飞, 周建斌, 王筠祥, 等. 牛粪固定床气化多联产工艺[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(6): 288—293.
- [7] Qin Hengfei, Zhou Jianbin, Wang Junxiang, et al. Poly-generation process for gasification of dairy manure with fixed beds[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(6): 288—293.
- [8] Shen Xiuli, Huang Guangqun, Yang Zengling, et al. Compositional characteristics and energy potential of Chinese animal manure by type and as a whole[J]. *Applied Energy*, 2015, 160: 108—119.
- [9] Cao Hongliang, Xin Ya, Yuan Qiaoxiao. Prediction of biochar yield from cattle manure pyrolysis via least squares support vector machine intelligent approach[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 202: 158—164.
- [10] Sharma A, Pareek V, Zhang D. ChemInform abstract: biomass pyrolysis-A review of modelling, process parameters and catalytic studies[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50(9): 1081—1096.
- [11] Thanapal S S, Annamalai K, Sweeten J M, et al. Fixed bed gasification of dairy biomass with enriched air mixture[J]. *Applied Energy*, 2012, 97(9): 525—531.
- [12] Patra T K, Sheth P N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50: 583—593.
- [13] Heidenreich S, Foscolo P U. New concepts in biomass gasification[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2014, 46: 72—95.
- [14] Zhou Qi, Zou Tao, Zhong Mei, et al. Lignite upgrading by multi-stage fluidized bed pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116(12): 35—43.
- [15] Gómez-Barea A, Bo L, Perales A V, et al. Improving the performance of fluidized bed biomass/waste gasifiers for distributed electricity: A new three-stage gasification system[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 50(2): 1453—1462.
- [16] Kitipong J, Sompop J, Gratuito M K B, et al. Experimental study of wood downdraft gasification for an improved producer gas quality through an innovative two-stage air and premixed air/gas supply approach[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7): 4834—4840.
- [17] Xu Yiliang, Chen Baoliang. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146(10): 485—493.
- [18] Zhang Shou-Yu, Hong Ruo-Yu, Cao Jing-Pei, et al. Influence of manure types and pyrolysis conditions on the oxidation behavior of manure char[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18): 4278—4283.
- [19] 李睿, 金保昇, 仲兆平, 等. 高斯多峰拟合用于生物质热解三组分模型的研究[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(7): 806—810.
- [19] Li Rui, Jin Baosheng, Zhong Zhaoping, et al. Research on biomass pyrolysis three-pseudocomponent model by Gaussian multi-peaks fitting[J]. *Acta Energetica Sinica*, 2010, 31(7): 806—810.
- [20] Wang Qing, Jia Chunxia, Jiang Qianqian, et al. Pyrolysis model of oil sand using thermogravimetric analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 116(1): 499—509.
- [21] Várhegyi G, Bobály B, Jakab E, et al. Thermogravimetric study of biomass pyrolysis kinetics-A distributed activation energy model with prediction tests[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 25(1): 24—32.
- [22] Jiang Haiyun, Wang Jigang, Wu Shenqing, et al. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry[J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 352—358.
- [23] Trick K A, Saliba T E, Sandhu S S. A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite[J]. *Carbon*, 1997, 35(3): 393—401.
- [24] Friedman H L. Kinetics and gaseous products of thermal decomposition of polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*, 1967, 1(1): 57—79.
- [25] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 等. DAEM和Coats-Redfern积分法研究煤半焦燃烧动力学的比较[J]. *化工学报*, 2003, 54(11): 1598—1602.
- [25] Sun Qinglei, Li Wen, Chen Haokan, et al. Comparison between DAEM and Coats-Redfern method for combustion kinetics of coal char[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2003, 54(11): 1598—1602.

- [26] 曹红亮, 李国强, 黄思涵, 等. 基于等转化率法的牛粪热解动力学特性研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(7): 1773—1778.
- [26] Cao Hongliang, Li Guoqiang, Huang Sihan, et al. Research on kinetic characteristics of cattle manure pyrolysis using isoconversional methods[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2015, 36(7): 1773—1778.
- [27] Hu Zhiqian, Chen Zhihua, Li Genbao, et al. Characteristics and kinetic studies of *Hydrilla verticillata* pyrolysis via thermogravimetric analysis [J]. Bioresource Technology, 2015, 194: 364—372.
- [28] Wang Gang, Li Wen, Li Baoqing, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas[J]. Fuel, 2008, 87(4): 552—558.
- [29] 谭洪, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(1): 61—65.
- [29] Tan Hong, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Pyrolysis behavior of cellulose, xylan and lignin [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(1): 61—65.

COMPARISON STUDY OF PYROLYSIS KINETIC CHARACTERISTICS OF CATTLE MANURE AND ITS SEMI-CHAR

Liu Yulong¹, Xin Ya¹, Liu Hu¹, He Tao³, Cao Hongliang^{1,2}, Yuan Qiaoxia^{1,2}

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. The Cooperative Innovation Center for Sustainable Pig Production, Wuhan 430070, China;

3. Wuhan Optics Valley Bluefire New Energy Incorporated Company, Wuhan 430072, China)

Abstract: Based on thermogravimetric (TG) experiments and multi-pseudo-component parallel reaction model, combining multimodal Gaussian fitting with Coats-Redfern analysis, the pyrolysis kinetic characteristics of cattle manure and its pyrolyzed semi-char are compared and studied. The effect of making char temperature (300-600 °C) and temperature increase mode (slow and fast) is specially analyzed. The results show that with the rise of pyrolysis temperature, the pyrolysis reaction of cattle manures expresses as the processes of fat-soluble substances, hemicellulose, cellulose, lignin and ash five major pseudo components which have undergone dissimilation, decomposition and devolatilization, coupling each other, but with their own thermal decomposition dominant range. The activation energies of five large pseudo-components are 33.34, 98.27, 176.51, 31.34 and 63.27 kJ/mol, respectively; the corresponding pyrolysis dominating ranges are 120-400 °C, 250-380 °C, 310-370 °C, 250-530 °C and 600-700 °C, respectively. With the increase of the making-char temperature, the activation energy of the lignin pseudo component in remaining semi-char gradually increases. Similarly, the activation energy of ash pseudo component also has different degree of increase than the activation energy of the ash pseudo-component in the original cattle manure, but it is not a linear increasing relationship. The effect of slow and rapid making char modes on the activation energy of pseudo components in semi-char is significant, but the effect on the thermal decomposition dominating ranges is smaller.

Keywords: biomass; biochar; activation energy; cattle manure; pseudo-component