第41卷 第8期 太 阳 能 学 报 Vol. 41, No. 8
2020年8月 ACTA ENERGIAE SOLARIS SINICA Aug., 2020

文章编号:0254-0096(2020)08-0357-07

添加剂对棉秆成型颗粒热解特性影响

桑会英[1,2]，徐勇庆[1]，杨 伟[1]，邵敬爱[1,3]，杨海平[1]，陈汉平[1]

（1. 华中科技大学能源与动力工程学院煤燃烧国家重点实验室，武汉 430074；
2. 华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院，武汉 430074；3. 深圳华中科技大学研究院，深圳 523000）

摘 要：以棉秆为原料，探究木质素磺酸钙、羧甲基纤维素、$Ca(OH)_2$、膨润土、硅藻土和高岭土对成型颗粒热解特性的影响。结果表明：无机添加剂的加入使挥发分的析出变难，而羧甲基纤维素可促进棉秆的低温热解，同时成型颗粒的热解机理函数满足扩散模型中的Zhuravlev等式，且加入木质素磺酸钙有利于降低棉秆成型颗粒热解的活化能。利用小型石英反应装置对成型颗粒进行500 ℃的快速热解，发现$Ca(OH)_2$可减少13%的乙酸生成，高岭土的加入使气体产物中H_2、CO_2、CH_4、CO的总含量减少约21%，膨润土则可促进热解生物油中烃类物质的生成。

关键词：热解特性；成型颗粒；添加剂；液态产物；气态产物；棉秆

中图分类号：TK6 **文献标志码**：A

0 引 言

生物质成型燃料是以农林废弃物为原料，经过粉碎、烘干、混合、加压成型等流程，制成的高能量密度颗粒状的新型燃料，成功克服了生物质密度低、不便于运输的缺点[1]，并且燃烧性能明显提高，温室气体、NO_x、SO_2的排放量均低于煤炭[2]，因而在世界范围内引起了广泛重视[3]。有报道[4]称在棉秆中加入1.5%的羧甲基纤维素可使成型颗粒的密度达到1137 kg/m^3，并且耐久性能更好，而$Ca(OH)_2$和木质素的加入可增加木屑焦炭的成型过程中的结合力[5]。另一方面，热解作为生物质燃烧必不可少的初始阶段[6]是研究生物质热转化规律的基础，是很有前景的生物质利用技术之一。但热解的气态和液态产物存在高含氧量、高酸度[7]问题。而杨华[8]采用小型固定床对加入CaO和K_2CO_3的木屑棒状成型颗粒进行热解实验，发现K_2CO_3可增加生物油中主要成分——酚类含量，并且2种添加剂都可促进H_2的生成，说明添加剂对于生物质成型颗粒的热解利用意义重大。

鉴于目前对于加入添加剂的生物质成型颗粒研究更多地侧重于物理特性（如耐久性、吸水性和松弛密度等）与成型的深层机理[6]，以及燃烧利用过程中积灰结渣[9]等方面，对生物质成型燃料的热解研究尚鲜见报道。本文以棉秆为样品，对加入添加剂的生物质成型颗粒热解失重行为以及速热解产物特性进行深入研究，以期对生物质成型颗粒的清洁高效利用提供帮助。

1 实 验

1.1 样 品

原料选用典型的湖北鄂州农业废弃物棉秆（CS），自然风干以后，经粉碎、筛分（小于178 μm）、烘干（105 ℃）。棉秆的工业分析参照固体生物质燃料工业分析方法（GB/T 2873—2012），元素分析采用德国Vario有限公司EL-2型元素分析仪，其分析结果见表1。由表1可见干燥后棉秆中挥发分含量较高（80.54%），是典型的生物质资源，并且N和S含量很低（<0.60%），但O含量较高（42.72%）。

表1 棉秆的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of cotton stalk

工业分析$_d$/%，wt			元素分析/%，wt				
A	*FC*	*V*	[C]	[H]	[N]	[S]	[O]
3.14	16.32	80.54	47.12	6.25	0.57	0.20	42.72

注：[O]和*FC*为差减所得；d指干燥基。

收稿日期：2018-01-30
基金项目：国家自然科学基金（51876077）
通信作者：邵敬爱（1979—），女，博士、副教授，主要从事固体废弃物的资源化利用方面的研究。jashao@hust.edu.cn

1.2 装置与方法

1.2.1 成型颗粒的制备

按棉秆与水的质量比为85∶15以及棉秆、水、添加剂的质量比为80∶15∶5的比例搅拌均匀(其中水为超纯水),在玻璃瓶中密封放置24 h后备用。利用万能材料成型机(CMT5205,MTS,中国)制备成型颗粒,每次样品质量为1.00±0.01 g,最大压力为120 MPa,保载时间为180 s。制得的成型颗粒直径约10 mm,密度约1000 kg/m^3。

添加剂种类和主要成分见表2,其中CMC代表羧甲基纤维素;CL代表木质素磺酸钙;硅藻土、高岭土和膨润土在后文图中分别表示为D、K和B。

表2 添加剂的类别和主要成分

Table 2 Main components of additives

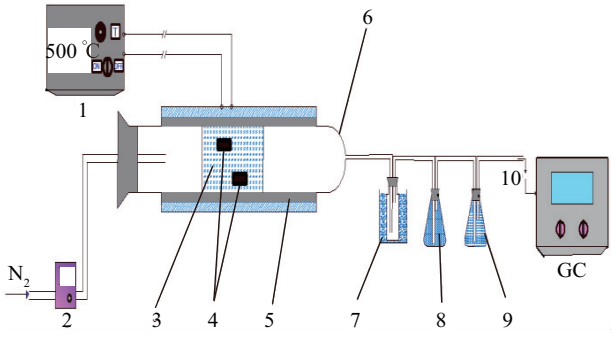
CMC	CL	$Ca(OH)_2$
$C_8H_{16}NaO_8$	$C_{20}H_{24}CaO_{10}S_2$	$Ca(OH)_2$
硅藻土	高岭土	膨润土
SiO_2	$Al_2Si_2O_7$	$Al_2O_3\cdot4(SiO_2)\cdot H_2O$

1.2.2 热重实验

采用同步热分析仪(NETZSCH,STA2500)对样品的热解失重特性进行分析。每次实验样品质量为(20±2) mg,吹扫气流量为80 mL/min的高纯N_2,以10 ℃/min的升温速率从环境温度(25 ℃)升温到850 ℃。

1.2.3 快速热解实验

成型颗粒快速热解在实验室小规模的固定床热解系统上进行,具体如图1所示。该系统包括供气系统、热解反应系统和产物收集系统。实验时依次放入石英棉、2粒成型颗粒(共约2 g)和石英棉于石英反应器(直径25 mm,长150 mm)中,通入N_2(流量为100 mL/min)保持系统的惰性氛围,然后迅速升温(200 ℃/min),达到设定目标温度500 ℃并保温30 min,实验结束。生物质热解挥发分经冰水混合物冷凝以及干燥除尘后采用气袋收集;冷凝的挥发分即为液体产物,其质量为反应前后冷凝管的差值,最后用4 mL丙酮洗出生物油收集于样品瓶中,用做后续分析。



1. 温度控制器 2. 流量计 3. 石英棉 4. 生物质成型颗粒 5. 电炉 6. 石英反应器 7. 冰水混合物 8. 变色硅胶 9. 棉花 10. 气袋

图1 成型颗粒快速热解的系统示意图

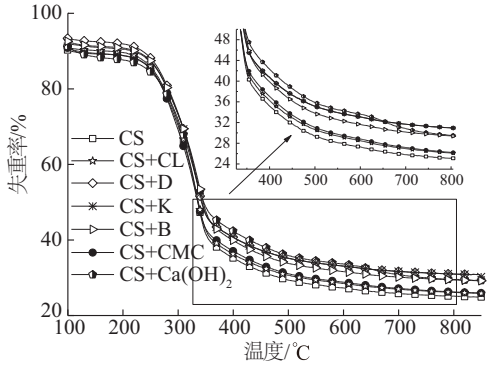
Fig. 1 System of biomass pellets fast pyrolysis

热解气采用四通道气相色谱仪(GC,Agilent 3000A micro-GC)分析其主要组分,利用A(5 A分子筛色谱柱)和B(聚苯乙烯色谱柱)2个通道即可实现对主要气体成分的测定;液体油的组成采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,Agilent7890A/5975C)进行分析,采用HP-5型标准色谱柱,试样在GC中通过色谱柱分离后进入质谱仪中进行质谱分析。

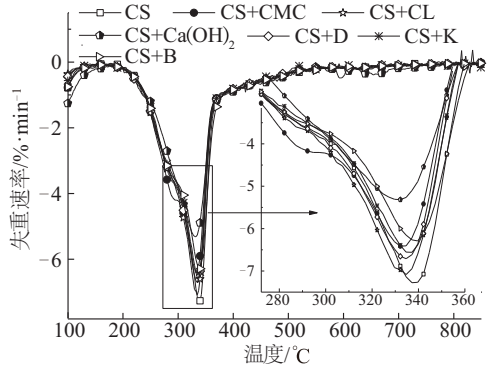
2 结果与分析

2.1 不同添加剂对热解过程的影响

图2是棉秆成型颗粒的热解失重曲线(TG曲线)和失重速率曲线(DTG曲线)。表3列出了热解过程中的特征值和特征参数。由图2和表3可看出,棉秆成型颗粒主要热解温度范围为180~370 ℃,在此区间主要是挥发分的逸出[10]。棉秆的热解过程可明显分为2个阶段:



a. TG曲线



b. DTG曲线

图2 棉秆的热解失重的TG-DTG曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of cotton stalk pyrolysis with different additives

表3　热解的特征值及特征参数

Table 3　Pyrolysis characteristic values and characteristic parameters

样品	T_s/℃	T_{max}/℃	m_1/%	m_2/%	V_∞/%	$(dw/dt)_{max}$/%·min^{-1}	$(dw/dt)_{mean}$/%·min^{-1}	$D\times10^{-4}$
CS	187	335	18.61	33.13	75.13	7.34	2.72	2.09
CS+CMC	187	332	19.76	29.64	74.03	6.46	2.67	2.08
CS+CL	187	335	18.65	32.92	74.14	7.18	2.60	2.07
CS+$Ca(OH)_2$	182	330	15.94	27.84	70.72	5.47	2.22	1.27
CS+D	185	335	18.48	30.50	69.18	6.71	2.60	1.77
CS+K	185	337	17.33	30.72	69.76	6.91	2.50	1.64
CS+B	187	337	17.64	32.33	70.80	6.35	2.50	1.71

注：m_1—第1阶段的失重率，%；m_2—第2阶段的失重率，%。

从180 ℃开始热解失重变得明显，且随温度的升高失重速率逐渐增大，热解迅速，但在270~300 ℃之间，失重速率逐渐变缓；在300~370 ℃内，随着失重率的进一步增大，在约335 ℃处出现大的失重峰，失重速率达到最大。这2个阶段分别是半纤维素和纤维素发生分解，释放出大量挥发分，造成成型颗粒的明显失重[11]。加入CMC后，第1阶段的失重速率明显增大，这主要是因为CMC的加入促进了棉秆的低温热解。同样是有机物，木质素磺酸钙的加入对热解速率和热解失重率的影响并不大。$Ca(OH)_2$的加入使第1阶段和第2阶段的分界不再明显，同时最大失重速率（最大值为5.47%/min）降低约1.87%/min，2个阶段的失重率以及最终的失重率都明显减小，这可能是由于$Ca(OH)_2$对生物质的热解起到抑制作用，也可能是由于$Ca(OH)_2$对CO_2的吸附作用引起的[12]。

由表3可看出，加入$Ca(OH)_2$后最大峰值温度向低温区有所偏移，说明挥发分析出强度增大。加入硅藻土和高岭土后，热解的第2阶段失重率明显减小，可能是抑制了纤维素的分解。无机添加剂硅藻土、高岭土以及膨润土的棉秆热解过程中最终的失重率较少，尤其是加入硅藻土后，失重率减小5.59%。另外，所有添加剂的加入都使失重率、最大失重速率和平均失重速率有所减小。挥发分析出的难易程度可由综合特性指数D来表征，其表达式可见式(1)，D越大说明挥发分越容易析出。由表3可知，所有添加剂的加入都使棉秆成型颗粒中的挥发分较难析出，尤其是无机添加剂。添加剂的加入固然会起到一定的特殊作用，而有机添加剂优于无机添加剂。

$$D=\frac{(dw/dt)_{max}\cdot(dw/dt)_{mean}\cdot V_\infty}{T_s\cdot T_{max}\cdot\Delta T_{1/2}} \tag{1}$$

式中，$(dw/dt)_{max}$——最大失重速率，即DTG曲线的峰值，%/min；$(dw/dt)_{mean}$——挥发分析出阶段的平均失重速率，%/min；V_∞——热解最终的失重率，%；T_s——挥发分开始析出的温度，K；T_{max}——最大失重速率对应的温度，K；$\Delta T_{1/2}$——对应$\frac{dw}{dt}\Big/\left(\frac{dw}{dt}\right)_{max}=\frac{1}{2}$的温度区间，K。

2.2　热解反应的动力学参数确定

依据Coats-Redfern积分法，生物质成型颗粒的热解反应可简单总结为[13]：

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2}=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT} \tag{2}$$

式中，$g(\alpha)$——热解反应机理函数$f(\alpha)$的积分形式；α——反应物的转化率；T——反应温度，K；A——指前因子，min^{-1}；R——摩尔气体常数，8.314 J/(mol·K)；β——升温速率，K/min；E——活化能，kJ/mol。

依据常见的非等温传热的反应机理[14]，并经过计算拟合，发现扩散模型中的Zhuravlev等式的拟合相关系数均大于等于0.99，说明$f(\alpha)=(2/3)(1-\alpha)^{5/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$为该热解反应最相符的机理函数。可知，生物质成型颗粒的热解是内扩散过程，即随着温度的升高，生物质的结构发生变化，裂解产生的挥发分在逐渐向外逸出的过程中会填充其内部空隙，使空隙率变小，同时也可能会使挥发分逸出到生物质外部的阻力变大[15]。由此得到的热解动力学参数如表4所示。反应的活化能越小，热解反应能力越强[16]。可看出，木质素磺酸钙的加入可降低棉秆成型颗粒热解的活化能，高岭土对热解的活化能影响不大，其他添加剂，特别是硅藻土和膨润土的加入则均使反应的活化能变大，热解反应能力减弱。

表4 热解动力学参数

Table 4 Kinetic characteristics of pellets pyrolysis

样品	拟合方程	E_a/kJ·mol^{-1}	A/min^{-1}	相关系数
CS	y=−9.7002X+0.4456	80.65	1.51×10^5	0.9951
CS+CMC	y=−11.805X+15.776	98.15	8.38×10^{11}	0.9983
CS+CL	y=−8.5275X+12.739	70.90	2.91×10^{10}	0.9959
CS+Ca(OH)$_2$	y=−10.848X+13.983	90.19	1.28×10^{11}	0.9964
CS+D	y=−12.789X+17.309	106.33	4.21×10^{12}	0.9979
CS+K	y=−9.9749X+0.8397	82.93	2.31×10^5	0.9965
CS+B	y=−12.128X+16.137	100.83	1.24×10^{12}	0.9985

2.3 添加剂对成型颗粒快速热解产物的影响

2.3.1 成型颗粒快速热解三态产物产率

图3为棉秆成型颗粒快速热解的产物产率分布。从图3可知,未加入添加剂时棉秆成型颗粒快速热解的固态产物、液态产物和气态产物产率分别为25%、37%、38%;加入CMC和木质素磺酸钙,三态产物的产率并未见明显变化;而无机添加剂Ca(OH)$_2$、硅藻土和高岭土使固体产率增加了约4%。另外Ca(OH)$_2$使生物油的产率有所降低(约3%),膨润土则明显增加了液体产物的产率(增加了约5%)。

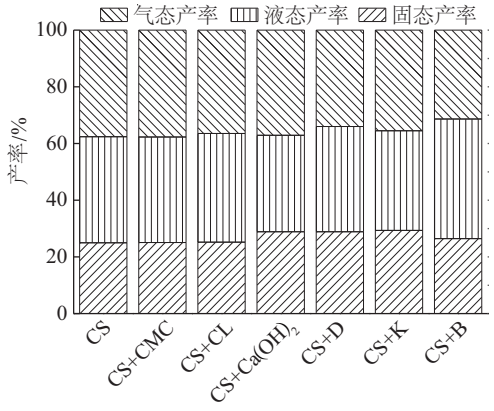


图3 棉秆成型颗粒热解产物分布特性

Fig. 3 Yield distribution of pellets pyrolysis with different additives

2.3.2 热解气体产物

棉秆成型颗粒快速热解的气体产物中主要组分分布见图4。由图4可知,不加添加剂的棉秆成型颗粒快速热解产生的气体中H$_2$、CO$_2$、CH$_4$、CO的体积分数分别为20%、27%、12%、31%。而有机添加剂CMC和木质素磺酸钙的加入对于4种主要气体组分的影响不大;Ca(OH)$_2$加入后,热解气中CO的体积分数降低约4%;硅藻土对主要气体组分析出有很大的促进作用,使其总量增加约11%,CO含量增长约3%;高岭土则对所研究气体有一定的抑制作用,H$_2$、CO$_2$、CH$_4$、CO的总量减少约21%,其中CO$_2$和CO分别减少8%和7%;膨润土对H$_2$的影响较明显,加入膨润土的棉秆成型颗粒快速热解的气体产物中H$_2$的体积分数减少了约6%。CO主要来源于半纤维素的分解[17],同时结合表3,推测可能是Ca(OH)$_2$和高岭土抑制了半纤维素的分解。

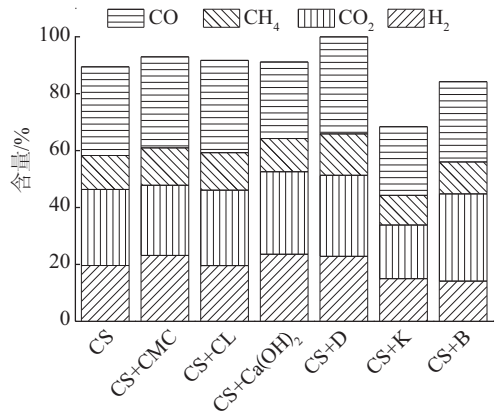


图4 添加剂对成型颗粒热解主要气体产物的影响

Fig. 4 Accumulated amount of main gas released during fast pyrolysis

2.3.3 热解液态产物

表5给出了加入不同添加剂的棉秆成型颗粒快速热解生成生物油的主要组分。可以看出,棉秆成型颗粒在500 ℃快速热解生成的生物油中主要是含氧化合物(98%),并且主要是乙酸(31%)。生物质热解生成的乙酸主要来自于半纤维素的乙酰裂解反应[18],过高的乙酸含量会引起生物油pH值降低,进而增强腐蚀性[19]。所选有机添加剂以及高岭土的加入对于含氧化合物总量无太大影响,但木质素磺酸钙的加入使乙酸含量增长了近10%。加入Ca(OH)$_2$、硅藻土和高岭土的棉秆成型颗粒热解产物生物油中几乎不含醛类物质,

且 $Ca(OH)_2$ 对于乙酸(18.54%)有一定抑制作用,可大大降低生物油的酸度,对于生物油的稳定性有较大改善作用,生成的含氧物质的总量(80%)也有所减低。膨润土的加入有利于成型颗粒烯烃(3.68%)和烷烃(2.3%)类物质的生成,同时酚含量大幅下降(约 14%),可能是因为膨润土促进了酸、酚等含氧物质发生裂解、脱氧、脱羧等脱除反应形成小分子烃类,然后通过齐聚反应、芳构化反应以及聚合反应生成芳香烃等[20]。

表5　添加剂对棉秆成型颗粒热解生物油组分的影响

Table 5　Effect of additives on liquid product compositions from fast pyrolysis cotton stalk pellets

样品	热解生物油主要组分含量/%									
	酸	醇	酮	醛	酚	其他	合计	苯	烷烃	烯烃
CS	33.30	3.29	5.16	5.76	41.61	8.84	89.11	—	—	—
CS+CMC	28.90	2.19	10.26	1.68	47.82	5.19	97.31	—	—	—
CS+CL	43.61	6.19	7.08	2.82	31.60	7.11	98.41	—	—	—
CS+$Ca(OH)_2$	19.89	1.68	5.44	—	24.04	29.00	80.05	—	—	—
CS+D	35.42	3.07	5.52	—	38.09	11.75	93.85	—	—	—
CS+K	33.62	2.96	5.64	—	43.39	9.83	95.45	—	—	—
CS+B	26.90	3.17	2.56	8.65	28.10	4.98	80.82	0.48	2.30	3.68

3　结　论

本文研究了不同添加剂对棉秆成型颗粒热解的影响,主要结论如下:

1)棉秆的主要热解过程可明显分为 2 个阶段,并在约 335 ℃处出现明显的失重峰,失重速率达到最大。相比不加添加剂的棉秆成型颗粒,所选添加剂的加入均可使热解的最大失重速率和最大失重率有所减小。

2)棉秆成型颗粒的热解机理函数满足扩散模型中的 Zhuravlev 等式,且木质素磺酸钙可降低棉秆成型颗粒的热解活化能,使反应更易进行,高岭土对于热解活化能的影响甚小,其他添加剂的加入均使热解的活化能有所增加。

3)所选添加剂对于热解产物的产率影响水大;高岭土使主要的气体组分总量减少了约 21%;膨润土则可明显促进成型颗粒热解的生物油中烃类物质的生成。

[参考文献]

[1] 杨帅, 甘云华, 杨泽亮, 等. 生物质成型燃料热解与燃烧特性研究[J]. 电站系统工程, 2010, 26(6): 45-48.
YANG S, GAN Y H, YANG Z L, et al. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass moulding fuel[J]. Power system engineering, 2010, 26(6): 45-48.

[2] 霍丽丽, 田宜水, 孟海波, 等. 生物质固体成型燃料全生命周期评价[J]. 太阳能学报, 2011, 33(12): 1875-1880.
HUO L L, TIAN Y S, MENG H B, et al. Life cycle assessment analysis for densified biofuel[J]. Acta energiae solaris sinica, 2011, 33(12): 1875-1880.

[3] 杨帅, 杨树斌, 甘云华, 等. 生物质成型燃料热解特性及动力学研究[J]. 节能技术, 2010(3): 199-201, 205.
YANG S, YANG S B, GAN Y H, et al. Study on the pyrolysis characteristics and kinetices of biomass moulding fuel[J]. Energy conservation technology, 2010(3): 199-201, 205.

[4] SI Y, HU J, WANG X, et al. Effect of carboxymethyl cellulose binder on the quality of biomass pellets[J]. Energy & fuels, 2016, 30(7): 5799-5808.

[5] KONG L, TIAN S H, LI Z, et al. Conversion of recycled sawdust into high *HHV* and low NO_x emission bio-char pellets using lignin and calcium hydroxide blended binders[J]. Renewable energy, 2013, 60: 559-565.

[6] 杨海平, 陈汉平, 王贤华, 等. 生物质热解研究的进展[J]. 煤气与热力, 2006, 26(5): 18-22.
YANG H P, CHEN H P, WANG X H, et al. Progress of study on biomass pyrolysis[J]. Gas & heat, 2006, 26(5): 18-22.

[7] STEPHANIDIS S, NITSOS C, KALOGIANNIS K, et al. Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: effect of hydrothermal pre-treatment

of biomass[J]. Catalysis today, 2011, 167(1): 37-45.

[8] 杨华. 生物质棒状成型燃料热解过程和产物特性研究[D]. 南京: 中国林业科学研究院, 2016.
YANG H. Study of pyrolysis process and characteristics of products from biomass bar briquette[D]. Nanjing: Chinese Academy of Forestry Sciences, 2016.

[9] ÖHMAN M, BOMANA C, HEDMANB H, et al. Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners[J]. Biomass and bioenergy, 2004, 27(6): 585-596.

[10] 黄睿, 胡建杭, 王华, 等. 升温速率对成型生物质热解过程的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(12): 91-96, 110.
HUANG R, HU J H, WANG H, et al. Effects of heating rate on pyrolysis process of biomass briquette[J]. Jouranl of Northwest A&F University (natural science edition), 2014, 42(12): 91-96, 110.

[11] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12): 1781-1788.

[12] RIDHA F N, WU Y, MANOVIC V, et al. Enhanced CO_2 capture by biomass-templated $Ca(OH)_2$-based pellets[J]. Chemical engineering journal, 2015, 274: 69-75.

[13] 肖军, 沈来宏, 王泽明, 等. 生物质加压热重分析研究[J]. 燃烧科学与技术, 2005, 11(5): 31-36.
XIAO J, SHEN L H, WANG Z M, et al. Pressurized thermogravimetric analysis of pyrolysis of biomass[J]. Journal of combustion science and technology, 2005, 11(5): 31-36.

[14] VLAEV L T, MARKOVSKA I G, LYUBCHEV L A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk[J]. Thermochimica acta, 2003, 406(1-2): 1-7.

[15] NAKTIYOK J, BAYRAKCEKEN H, OZER K, et al. Kinetics of thermal decomposition of phospholipids obtained from phosphate rock[J]. Fuel processing technology, 2013, 116: 158-164.

[16] 马培勇, 孙亚栋, 邢献军, 等. 粒径对棉秆成型颗粒热解动力学特性的影响[J]. 太阳能学报, 2016, 38(5): 1308-1314.
MA P Y, SUN Y D, XING X J, et al. Effect of particle size on pyrolysis kinetics characteristics of cotton stalk briquette[J]. Acta energiae solaris sinica, 2016, 38(5): 1308-1314.

[17] 张杨, 梅艳阳, 杨晴, 等. 烘焙与HZSM-5催化剂联用改善柏木热解产物品质[J]. 农业工程学报, 2015, 31(23): 208-213.
ZHANG Y, MEI Y Y, YANG Q, et al. Torrefaction and HZSM- 5 Catalyst combination improving pyrolytic products of cedarwood[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricutural Engineering, 2015, 31(23): 208-213.

[18] CHEN Y, YANG H, WANG X, et al. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature[J]. Bioresource technology, 2012, 107: 411-418.

[19] 王树荣, 骆仲泱, 谭洪, 等. 生物质热裂解生物油特性的分析研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(6): 1049-1052.
WANG S R, LUO Z Y, TAN H, et al. The analyses of characteristics of bio-oil produced from biomass flash pyrolysis[J]. Journal of engineering thermophysics, 2004, 25(6): 1049-1052.

[20] 鲁长波, 杨昌炎, 林伟刚, 等. 生物质催化热解的TG-FTIR研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(6): 638-643.
LU C B, YANG C Y, LIN W G, et al. TG-FTIR research of biomass catalytic pyrolysis[J]. Acta energiae solaris sinica, 2007, 28(6): 638-643.

INFLUENCE OF ADDITIVES ON PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF COTTON STALK PELLETS

Sang Huiying[1,2], Xu Yongqing[1], Yang Wei[1], Shao Jing'ai[1,3], Yang Haiping[1], Chen Hanping[1]

(1. *State Key Laboratory of Coal Combustion*, *Huazhong University of Science and Technology*, *Wuhan* 430074, *China*;
2. *China-EU Institute for Clean and Renewable Energy*, *Huazhong University of Science and Technology*, *Wuhan* 430074, *China*;
3. *Shenzhen Huazhong University of Science and Technology Research Institute*, *Shenzhen* 523000, *China*)

Abstract: The pyrolysis characteristics of cotton stalk pellets is investigated by choosing binders, calcium lignosulphonate, carboxymethyl cellulose, $Ca(OH)_2$, bentonitediatomite and kaolin as additives. Results show that all inorganic additives inhibit the weight loss of cotton stalk, while carboxymethyl cellulose enhances the degradation of cotton stalk at lower temperature. At the same time, the thermal decomposition mechanism of the biomass pellets satisfies the Zhuravlev equation, which is included in the diffusion model. Also, adding calcium lignosulphonate is beneficial for decreasing the pyrolysis activation energy of cotton stalk pellets. Fast pyrolysis is conducted at 500 ℃ with fixed bed reactor. It is found that $Ca(OH)_2$ reduces (about 13%) the production of acetic acid, and the addition of kaolin reduces the content of gaseous product greatly (about 21%), while bentonite addition promotes the production of hydrocarbons.

Keywords: pyrolysis characteristics; biomass pellets; additives; liquid products; gaseous products; cotton stalk