

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.04.007

生物质高温热还原金属氧化物热分析研究

马婷婷^{1,2}, 李 森¹, 唐 波¹, 任天麒², 朱跃钊²

(1. 常州大学 江苏省绿色过程装备重点实验室, 江苏 常州 213016; 2. 南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要:采用同步热分析仪对金属氧化物(ZnO, MgO 和 TiO₂)和生物质的混合物分别在 N₂ 气氛和 Ar 气氛中进行了实验研究, 发现 3 种样品的热分析曲线虽略有不同, 但反应机理基本一致, 可以分为生物质的热解反应和金属氧化物的热还原反应两部分。同时结果表明, 采用生物质直接作为碳质原料来还原金属氧化物是可行的; ZnO/生物质混合物在 1 100 ℃ 左右基本能完全反应, 为太阳能高温热化学转化的一个方向。

关键词:生物质; 太阳能热化学转化; 金属氧化物; 碳热还原; 热分析

中图分类号:TK 512.3; TK 6

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)04-0041-05

Thermal Analysis of Biomass High Temperature Thermal Reduction of Metal Oxides

MA Tingting^{1,2}, LI Sen¹, TANG Bo¹, REN Tianqi², ZHU Yuezhao²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Green Process Equipment, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The mixture of metal oxides (ZnO, MgO and TiO₂) and biomass were investigated using TG/DSC simultaneous thermal analyzer in N₂ atmosphere and Ar atmosphere respectively. It was found that the thermal analysis curves of the three samples were slightly different, but the reaction mechanism was basically the same, which could be divided into two steps: the pyrolysis of biomass and the thermal reduction of metal oxides. At the same time, the results show that it is feasible to reduce the metal oxide by using biomass directly as carbon material, and the ZnO/ biomass mixture can completely react at about 1 100 ℃, which is a direction for the solar thermochemical conversion.

Key words: biomass; solar thermochemical conversion; metal oxides; carbothermal reduction;

收稿日期:2018-05-04。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51276086); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20150266)。

作者简介:马婷婷(1987—), 女, 湖北枣阳人, 博士, 讲师。E-mail: matt@cczu.edu.cn

引用本文:马婷婷, 李森, 唐波, 等. 生物质高温热还原金属氧化物热分析研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(4): 41-45.

thermal analysis

随着传统能源危机的加剧和环境恶化,清洁能源的高效利用是实现环境、资源和能源可持续发展的必由之路^[1]。太阳能高温热化学过程^[2]如图1所示,是利用聚光太阳能产生的高温驱动热化学反应(或循环),将太阳能和化石资源(水、二氧化碳和生物质等清洁、可再生资源)的化学能进行改性和提质,转化为可大规模储运的清洁化学能,或者一氧化碳和氢等基础化工原料,同时实现太阳能的存储和化石燃料的清洁利用。瑞士 Paul Sherrer 研究所的 Steinfeld 团队成功搭建了 100

kW 太阳能 Zn/ZnO 热化学循环制取氢气的中试实验系统^[3],并连续运行 13 d;实验中反应温度高达 2 000 K 以上,太阳能—化学能转化效率达到 3%。研究人员预计通过延长实验时间、增大反应物进料速度和安装有效的产物分离装置可以将转化效率提高至 10%,以逐步实现商业应用。因此,太阳能高温热化学过程是解决化石资源短缺、环境污染和温室效应等问题的长远途径之一。

目前国内外不少学者对此方向展开了研究。德国宇航局研制出 100 kW 的太阳能中试制氢系统^[4],利用基于铁氧化物工质对体系制取氢气,水蒸气的转化率达到了 30%;美国和瑞士研究人员^[5]以 H₂O 和 CO₂ 为原料,利用二氧化铈在加热和冷却过程中结合氧原子能力的差异,将太阳能转化为“可储存”和“可移动”的能量(CO 和 H₂)。法国国家科学研究院^[6]通过 CH₄ 裂解制取氢气和纳米炭黑,热化学转化效率能达到 15.2%。巴西的米纳斯吉拉斯州联邦大学将纤维素和 ZnO 耦合进行挥发分的催化重整制氢,实验发现反应生成的生物氢有助于 ZnO 的还原^[7]。浙江大学对采用煤作为还原剂的基于 Zn/ZnO 的两步式热化学准循环制氢系统^[8]做了一系列的基础研究,并构建了一种新型煤气化产氢系统以及一种近零排放洁净煤能源利用系统。

将太阳能转换成可储存和可运输的化学燃料的太阳能高温热化学转化技术对于能源及环境的可持续发展来说是很有前景的一个技术。通过水直接分解制氢需要高温(>2 500 K)和分离产物气体,而基于金属氧化物氧化还原反应的两步水解反应绕开了氢气和氧气的分离问题。ZnO/Zn 氧化还原对特别适合这样的循环过程,并且理论上焓效率最大约为 30%。但是该转化过程需通过太阳能高温腔式接收器吸收高辐射通量的太阳能来启动腔内的强吸热反应,并将气体产物快速冷却以避免 Zn-O₂ 的再次氧化来实现的。通过用碳质材料作为还原剂可以显著的降低 ZnO 的还原温度并且也避免了 Zn-O₂ 的再次结合。已有文献采用碳(如石墨)和 CH₄ 作为还原剂实验验证了太阳能碳热还原 ZnO 的可行性^[9]。此外,锌本身就是一种很有吸引力的固体燃料,可用于移动式发电上具有可再充性的 Zn-空气燃料电池。

通过文献调研,发现采用木炭、焦炭和煤等碳含量较高的物质作为碳质原料(或还原剂)的研究^[2, 10]较多,而将生物质原料直接作为碳质还原剂的较少。生物质作为一次能源且来源丰富,采用其作为碳质原料可彻底摆脱对化石能源的依赖,进而实现太阳能的绿色存储和生物质的优化利用。因此,本文对生物质高温热还原 ZnO, MgO 和 TiO₂ 进行热分析,探讨利用高温太阳能进行生物质热还原金属氧化物的可行性,为进一步深入研究提供参考。

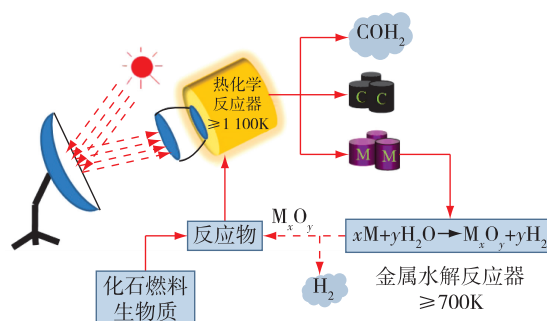


图1 太阳能高温热化学转化过程示意图

1 实验部分

1.1 实验样品

实验采用南京市松树枝为实验的生物质材料,分析结果见表 1。实验前将生物质原料在自然条件下风干,然后用粉碎机反复粉碎,过 180 μm 孔径的筛子,取筛下物作为实验生物质样品。采用的 ZnO 、 MgO 和 TiO_2 (最小纯度分别为 99%,98%和 99%)粉末均为汕头市西陇化工厂有限公司所生产。

表 1 松树枝的元素分析与工业分析 %

工业分析 ¹⁾				元素分析 ²⁾				
水分	灰分	挥发分	固定炭	C	H	O	N	S
9.60	0.39	73.81	16.20	50.94	6.08	42.80	0.05	0.00

1)为收到基;2)为干燥无灰基。

1.2 实验设备与实验方法

本实验是为了探讨利用生物质热还原金属氧化物的可行性及粗定反应的温度范围。采用德国耐驰公司的 STA449F3 热分析仪对样品进行测试。具体实验方法如下:

1)实验一:氮气气氛下的热分析

样品: ZnO /生物质(约 9.6 mg)、 MgO /生物质(约 9.8 mg)和褐煤(约 10.8 mg,含水率约为 30%,作为热重分析的参考物),金属氧化物与碳的物质的量比为 1:2。

实验条件:采用 Al_2O_3 坩埚;载气为高纯 N_2 ,流量为 50 mL/min;从 25 $^\circ\text{C}$ 加热到1 000 $^\circ\text{C}$,升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2)实验二:氩气气氛下的热分析

样品: ZnO /生物质(约 4.5 mg)、 MgO /生物质(约 4.5 mg)和 TiO_2 /生物质(约 11.2 mg),金属氧化物与碳的物质的量比为 1:2。

实验条件:采用 Al_2O_3 坩埚;载气为高纯 Ar ,流量为 100 mL/min;从 35 $^\circ\text{C}$ 加热到1 500 $^\circ\text{C}$,升温速率为 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氮气气氛下的反应

图 2 为样品 ZnO /生物质和 MgO /生物质以及参比物褐煤(含水率约为 20%)在氮气气氛条件下所得到的 TG 和 DTA 曲线。图 2(a)中褐煤在 100 $^\circ\text{C}$ 左右有一个明显的失重台阶,为其本身所含的水脱水所致,而后在 400 $^\circ\text{C}$ 左右亦有一个较之前较缓的台阶,此次为褐煤发生部分热解反应,随后热解加快,直至最终加热温度时,曲线仍保持一样的坡度,最后有 53% 残留,说明其热解不完全。 ZnO /生物质和 MgO /生物质 TG 曲线相似,均有两次明显的失重台阶,因与褐煤组成略有不同而有些差异,在 800 $^\circ\text{C}$ 后 ZnO /生物质曲线出现第 3

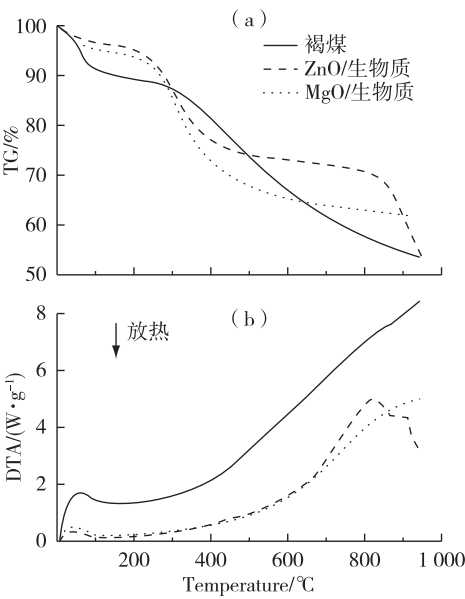


图 2 TG/DTA 曲线

个大台阶,质量损失率高达 20%,说明 ZnO 参与了反应。

图 2(b)中 3 个样品的曲线在 800 °C 前比较相似,在接近 100 °C 有 1 个吸热峰,为样品中含有的水蒸发,而在 800 °C 后褐煤和 MgO/生物质曲线走势仍然一致,而 ZnO/生物质曲线则出现 2 个吸热峰,可能分别是 ZnO 参与反应和生成的 Zn 气化吸热的结果(锌的沸点为 907 °C)。

2.2 氩气气氛下的反应

图 3 为样品 ZnO/生物质、MgO/生物质和 TiO₂/生物质在氩气气氛条件下所得到的 TG, DTG 和 DTA 曲线。从图 3 中可以看出 MgO/生物质和 TiO₂/生物质这 2 个样品在整个实验中具有非常相似的热行为,并且 700 °C 后质量变化很小,有至少 60% 的残留物。唯一的不同的是 MgO/生物质的 DTA 在 1 418 °C 出现了一个小的吸热峰,同时 DTG 在此也开始出现坡度,可能是部分 MgO 参与了反应。在 800 °C 前, ZnO/生物质和其他 2 个样品的曲线是相似的,但在 1 100 °C 时其 TG 和 DTG 曲线出现了明显的峰,曲线发生了很大的变化,损失率达到 70%,表明 ZnO 参与了反应,并且由于生成的 Zn 挥发导致质量严重下降。

图 3(a)和图 3(b)曲线所有的样品在 360 °C 左右都有一个明显的峰,这主要是由于生物质的部分组成如其所含的纤维素在此温度段发生了热解,生成了 CO 和 H₂ 等气体,以及碳和一些难以裂解的焦油类物质。图 3(c)曲线可以看出在 675 °C 左右 3 个曲线均出现放热峰,这是由于剩余的焦油类物质裂解。最后,生物质灰分(可能包含部分未参与还原反应的碳)则留在了炉内。实验后坩埚内均发现有黑色物质残留,证明生物质生成的碳过量。TiO₂/生物质在实验中基本没有金属氧化物的还原反应, MgO/生物质在实验中还原反应很少, ZnO/生物质在实验中发生了反应,有金属单质生成,且反应基本趋于完全。

2.3 不同气氛下反应的比较分析

将图 2 和图 3 中的曲线进行比较可以发现,热分析曲线走势不大相同,可能是由于实验时的载气气氛和升温速率及加热终温不同而产生的生物质热解过程(机理)不同所致。但生物质热还原金属氧化物的机理是一致的,可以分为两部分:①生物质的热解反应,分为低温下的脱水(N₂ 气氛下有, Ar 气氛下不明显)和脱挥发分(生物质的一次热解和二次热解);②金属氧化物的热还原反应,还原剂为生物质热解产生的还原气氛和固体碳。

表 2 为 Ar 和 N₂ 气氛下不同氧化物体系的热分析转变温度和相应的质量损失率,受限于炉体加热的最高温度, TiO₂/生物和 MgO/生物质在 1 500 °C 后的反应转变温度无法确定。

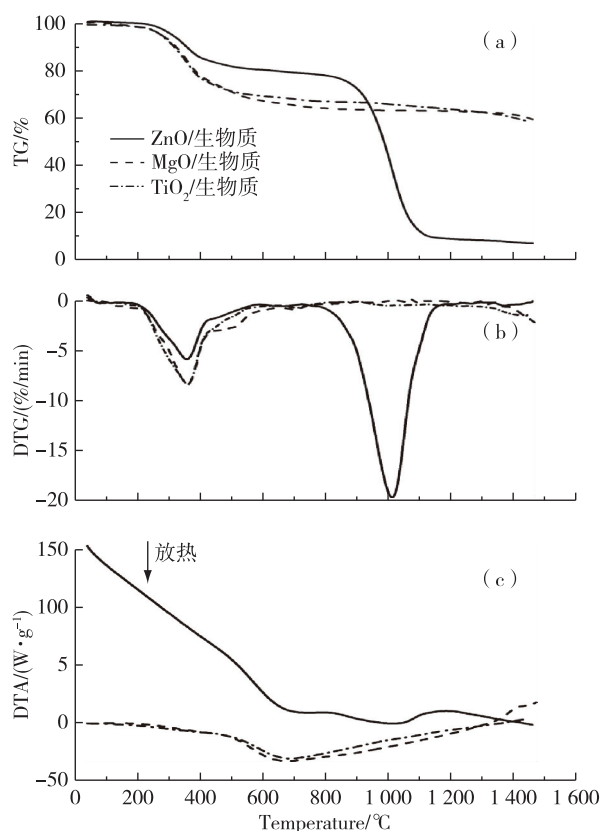


图 3 TG,DTG 和 DTA 曲线

3 结 论

1)热分析曲线形态虽略有不同,但反应机理基本一致,可以分为两部分:①生物质的热解反应,分为低温下的脱水(N_2 气氛下有, Ar 气氛下不明显)、脱挥发分(生物质的一次热解和二次热解);②金属氧化物的热还原反应,还原剂为生物质热解产生的还原气氛和固体碳。

2)受限于热天平的加热温度,得到: ZnO /生物质混合物在 $1\ 100\ ^\circ C$ 左右基本完全反应; MgO /生物质混合物在 $1\ 400\ ^\circ C$ 左右开始金属氧化物的还原反应,但反应缓慢; TiO_2 /生物质混合物在 $1\ 500\ ^\circ C$ 基本没有反应。

3)采用生物质直接作为碳质原料来还原金属氧化物是可行的,对反应条件的最优化和反应的机理有待后续进一步深入研究。

4)塔式或者碟式集热系统能达到 $1\ 000\ ^\circ C$ 以上的高温,采用高温腔式集热器(或反应器)可实现生物质高温热还原金属氧化物的反应(特别是 ZnO /生物质),是太阳能高温热化学转化的一个方向。

参考文献:

[1]高世宪. 推动能源生产和消费革命研究[J]. 当代石油石化,2014,22(7):1-4.

[2]YADAV D,BANERJEE R. A review of solar thermochemical processes[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews,2016,54:497-532.

[3]KOEPPF E,VILLASMIL W,MEIER A,et al. Pilot-scale solar reactor operation and characterization for fuel production via the Zn/ZnO thermochemical cycle[J]. Applied Energy,2016,165:1004-1023.

[4]ROEB M,SÄCK J P,RIETBROCK P,et al. Test operation of a 100 kW pilot plant for solar hydrogen production from water on a solar tower[J]. Solar Energy,2011,85(4):634-644.

[5]CHUEH W C,FALTER C,ABBOTT M,et al. High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO_2 and H_2O using nonstoichiometric ceria[J]. Science,2010,330(6012):1797-1801.

[6]RODAT S,SANS J,FLAMANT G. A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2010,35(15):7748-7758.

[7]MACIEL A V,JOB A E,MUSSEL W D N,et al. Bio-hydrogen production based on catalytic reforming of volatiles generated by cellulose pyrolysis: An integrated process for ZnO reduction and zinc nanostructures fabrication[J]. Bio-mass & Bioenergy,2011,35(3):1121-1129.

[8]吕明. 基于 Zn/ZnO 的两步式热化学准循环制氢系统基础性研究[D]. 杭州:浙江大学,2009.

[9]WIECKERT C,FROMMHERZ U,KRAUPL S,et al. A 300 kW solar chemical pilot plant for the carbothermic production of zinc[J]. Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME,2007,129(2):190-196.

[10]BEHAR O,KHELLAF A,MOHAMMEDI K. A review of studies on central receiver solar thermal power plants[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews,2013,23:12-39.

(责任编辑:殷丽莉)