

农业生物质燃烧特性及燃烧动力学

田红, 廖正祝

(广东石油化工学院机电工程学院, 茂名525000)

摘要: 为了充分燃烧利用农业生物质, 采用TG-DTG-DSC (thermogravimetric-differential thermogravimetric-differential scanning calorimetry) 联用技术对玉米秆、玉米芯、稻草、龙眼枝、荔枝条及其混合燃料进行了热重试验, 考察了其可燃特性、着火特性、燃尽特性及综合燃烧特性, 计算了燃烧动力学参数。结果表明, 玉米秆及玉米芯燃烧前期DTG曲线分别出现2、3个峰值, 而稻草、龙眼枝及荔枝条燃烧前期DTG曲线均只出现一个峰值; 玉米秆及稻草燃烧中后期出现DSC曲线的吸热峰; 玉米秆的可燃特性指数及着火特性指数均最大, 且着火温度最低, 荔枝条的燃尽特性指数最大, 玉米芯的综合燃烧特性最好; 低温阶段反应级数约为1.0~1.2, 高温阶段反应级数约为0.5~0.8, 低温阶段活化能大于高温阶段的活化能; 生物质燃烧前期属于均相着火, 后期属于多相着火。秸秆类生物质纯烧的后期稳定性较差, 在木质类生物质中适当加入秸秆类生物质有利于混合燃料的前期燃烧, 研究结果可为农业生物质的燃烧利用提供指导。

0引言

生物质是世界上第四大能源, 其储量非常丰富且可再生。生物质生长时吸收二氧化碳, 在燃烧时释放出二氧化碳, 因此, 生物质燃烧利用时对环境几乎没有污染, 而且还可以减轻因燃烧化石燃料对环境的污染, 同时, 对于缓解能源危机, 增加农民收入, 促进社会和谐发展具有重要意义。生物质的燃烧利用主要是指农业秸秆、林业及其废弃物的燃烧利用。生物质主要由纤维素、半纤维素及木质素组成^[1], 各组分的含量对生物质的燃烧有很大的影响, 而生物质燃烧是从其热分解开始的, 其中纤维素及半纤维素热分解后主要产物是挥发分, 而木质素热解后主要产物是焦炭^[2-3], 而且纤维素及半纤维素较木质素更易热分解, 因此, 生物质的燃烧是一个非常复杂的过程。

文献[4]对秸秆、稻草、玉米秆、玉米芯成分分析显示, 纤维素含量最多, 半纤维素次之, 木质素最少, 同时指出, 半纤维素最容易热解, 纤维素较难热解, 木质素最难热解而且持续的时间最长, 半纤维素、纤维素热裂解后主要生成挥发物, 而木质素热分解后主要生成碳。文献[5]研究指出, 玉米芯的纤维素及半纤维素含量相对较高, 同时半纤维及素纤维素更易热解, 因此玉米芯燃烧时挥发分更容易析出着火。文献[6]研究指出, DTG曲线出现肩状峰可能是半纤维素及纤维素含量较低的结果, 同时指出芦苇的热解稳定性较芒属的高。文献[7]对生物质挥发分析出和焦炭燃烧分段进行观活化能和频率因子的动力学研究指出, 木屑燃烧特性优于玉米秆与木屑的混合燃料特性, 同时指出纤维素结构含量对生物质的着火及燃尽特性有较大的影响。文献[8]对生物质燃料的物理品质及成型机理进行过研究。

文献[9]研究指出, 农作物秸秆活化能随升温速率的增加而降低, 而燃烧特性指数随升温速率的增大而增大。文献[10]研究指出, 玉米秸秆的致密成型燃料燃烧过程可分为水分失去, 挥发分的析出及着火燃烧以及固定碳的燃烧。文献[11]将生物质与污泥的混合燃料进行混烧研究指出, 燃料着火点较低, 燃烧性能较好, 可以作为替代燃料使用。文献[12]研究指出, 对生物质颗粒燃料的软化温度越高则其越容易结渣, 碱土金属含量越高, 则结渣性能越低。

众多文献对生物质燃烧特性进行过研究, 但是, 对于生物质在各个燃烧阶段活化能变化的解释还不够完全, 对秸秆类与木质类生物质的混烧特性也鲜有研究, 同时, 为了更有效地燃烧利用农业生物质, 本文采用TG-DTG-DSC联用技术对常见的农业生物质玉米秆、玉米芯、稻草、龙眼枝以及荔枝条及其混合燃料进行了燃烧特性试验及其动力学研究, 以期得出其燃烧特性, 为农业生物质的规模化燃烧利用提供理论指导。

1材料与方法

1.1试验材料

试验所用燃料为广东粤西茂名地区的不同农业生物质, 玉米芯、玉米秆、稻草、龙眼枝以及荔枝条。燃料的工业分析及元素分析如表1所示。

表 1 燃料的工业分析及元素分析
Table 1 Ultimate and proximate analysis of fuels

样品 Sample	工业分析 Ultimate analysis of fuels					元素分析 Proximate analysis of fuels				
	水分 Moisture/%	挥发分 Volatile/%	固定碳 Fixed carbon/%	灰分 Ash/%	收到基的低位发热量 $Q_{ar.net}$ Received basis net calorific/(MJ·kg ⁻¹)	C/%	H/%	O/%	N/%	S/%
玉米秆 S1 Corn stalks	9.38	70.81	13.46	6.35	16.071	42.71	4.87	35.29	1.12	0.28
玉米芯 S2 Corn cobs	9.86	72.59	13.73	3.82	16.216	43.05	5.18	37.42	0.59	0.08
稻草 S3 Straw	7.14	65.71	12.30	14.85	14.753	38.54	4.83	33.65	0.87	0.12
龙眼枝 S4 Longan sticks	7.25	78.27	11.80	2.98	17.428	45.71	6.63	36.73	0.43	0.27
荔枝条 S5 Lychee bar	8.82	77.86	11.45	2.87	16.959	43.59	5.82	38.13	0.56	0.21

注：表中数据均空气干燥基的百分数。

Notes: The data in the table are the percentage of air dried basis.

1.2 试验设备、样品的制备及试验条件

试验采用NETZSCH公司的STA409PC热分析仪，该仪器可进行TG、DTG以及DSC的同步热分析。将各试验样品通过磨煤机研磨，再经过筛分分离，得到粒度小于200目的试验样品，然后放在恒温干燥箱中，在105℃时干燥2h，取出放在干燥器皿中冷却后装入密封袋备用。S1、S2、S3、S4及S5分别表示试验样品玉米秆、玉米芯、稻草、龙眼枝及荔枝条；S6、S7及S8分别表示玉米秆、稻草及荔枝条的质量比分别为1:2:3、2:2:2及3:2:1的混合燃料。

农业生物质燃烧试验采用气氛为空气，气体流量为80mL/min，采用非等温法进行加热，升温速率为20K/min，从室温升温，终止温度为1173K，试验样品质量约为10mg左右。

1.3 可燃特性指数、着火特性指数、燃尽特性指数及综合燃烧特性指数的计算方法

1.3.1 可燃特性指数

生物质的可燃特性指数^[13]可采用下面公式进行描述及求解。

$$C_r = \frac{(dw/d\tau)_{\max}}{T_i^2} \quad (1)$$

式中, $(dw/d\tau)_{\max}$ 为燃烧反应的最大速率, %/min; T_i 为着火温度, K; 着火温度的确定采用常用的 TG-DTG 方法确定^[14-15]。

1.3.2 着火特性指数

生物质的着火特性指数采用下面的公式进行描述^[16]。

$$C_i = \frac{V_{ad} \cdot (dw/d\tau)_{\max}}{T_i} \quad (2)$$

1.3.3 燃尽特性指数

燃料的燃尽特性指数采用公式 (3) 公式进行计算, 式中 f_1 表示初始燃尽率, %; f_2 表示后期燃尽率, %; τ_0 表示燃尽时间, min; 公式中参数的具体意义及计算方法见文献[14], 燃尽特性指数综合考虑了燃料的着火和燃烧稳定性等因素对燃尽的影响。

$$C_b = \frac{f_1 \cdot f_2}{\tau_0} \quad (3)$$

1.3.4 综合燃烧特性指数

为了全面的评价生物质的燃烧特性, 采用文献中^[14-15]的描述燃料综合燃烧特性指数 S_N 来对生物质的燃烧特性进行描述

$$S_N = \frac{(dw/d\tau)_{\max} (dw/d\tau)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \quad (4)$$

式中, $(dw/d\tau)_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速度, %/min, τ 表示时间, min; T_i 为着火温度, K; T_h 为燃尽温度, K; 燃烧特性指数 S_N 是反应生物质着火和燃尽的综合特性指标, 其值越大, 燃烧特性越好。

2 燃烧反应动力学分析

2.1 燃烧机理

生物质的燃烧机理需要分析挥发分的热解析出及着火燃烧和挥发分析出后形成的少量多孔焦炭的燃烧，生物质的热分解是燃烧必须首先要经历的过程。由于生物质主要是由纤维素、半纤维素及木质素组成3大组分组成，半纤维素及纤维素在热解过程中主要析出成分是挥发分，而木质素热解主要生成物是碳、少量挥发分及其它物质，而且木材的半纤维素开始热解温度是423~623K，纤维素是548~623K，木质素是523~773K^[17]

，可知，在本试验中各样品挥发析出的着火温度范围均在文献[17]指出的半纤维素及纤维素热解析出挥发分的温度范围内。生物质3大组分热分解过程是相互叠加混合在一起的过程，在燃烧前期主要体现的是挥发分的析出着火燃烧过程，而后期主要体现的是焦炭的生成及其着火燃烧过程，因此，对生物质燃烧机理的分析需要分段进行。

在低温段，生物质半纤维素及纤维素热解析出挥发分的同时在温度及氧气达到了一定程度时挥发分便着火燃烧，挥发分燃烧释放的热量为后续挥发分的析出及着火提供了条件，同时，生物质析出挥发分之后形成少量多孔状的焦炭，此时温度还没有达到其着火点，而且在挥发分析出的同时阻碍了氧气向焦炭表面的渗透扩散，所以，前期体现的主要是生物质挥发分的析出及着火的剧烈燃烧反应；在此阶段，由于着火燃烧发生在挥发分析出后形成的多孔状颗粒周围的气体边界层中，是挥发分与氧气混合达到一定浓度及温度时的气相着火燃烧，因此，此阶段是属于典型的均相着火燃烧模型，反应速度主要由挥发分的析出速度与浓度来决定的。随着温度继续升高，主要是剩余木质素的高温热分解生成焦炭的量相对较少且跨越温度区间（时间）较长，加之前期纤维素热分解生成的少量焦炭的燃烧生成的灰包裹着剩余木质素，阻碍了氧气与焦炭的接触，虽然温度达到了焦炭的着火点，但是其燃烧速度相对来说较为缓慢，因此，生物质燃烧后期主要是少量焦炭的缓慢燃烧过程，此阶段，是固体焦炭与氧气在碳表面接触发生的多相反应，是属于多相着火燃烧模型^[18]

，反应的速度主要决定于氧气的浓度。所以，对生物质的燃烧过程分段进行动力学特性参数的研究是合理的。

2.2 动力学的计算方法

生物质燃烧反应动力学参数的计算采用

常用的差减微分法Freeman-Carroll^[19-20]

进行求解，该方法是从热重曲线求解动力学参数的方法中较为常用的方法，该方法适用于直接测定因发生质量变化及其变化率的反应。生物质的燃烧是属于固体分解的失重反应，对于生物质燃烧采用的是非等温热重试验，燃烧反应是在程序升温速率下进行的，升温速率为20/K/min。在生物质的燃烧非等温热重试验中，试样温度与炉温偏差小，非常接近，适宜采用微分法进行动力学参数的计算。

生物质燃烧过程中的热分解反应符合: A (固体) $\rightarrow B$ (固体) + C (气体), 是失重反应。热分解的变化率 (失重率) $\alpha = (W_0 - W) / (W_0 - W_\infty)$, 其中 W_0 为生物质样品反应前的初始质量; W 为生物质样品发生热分解 τ 时刻的质量; W_∞ 为生物质燃烧后的残余质量, 则生物质热分解速率为

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Kf(\alpha) \quad (5)$$

式中, K 为速率常数; 函数 $f(\alpha)$ 取决于生物质燃烧过程的反应机理; $f(\alpha)$ 可用下式表示

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

式中, n 为反应级数, 根据 Arrhenius 定律有

$$K = Ae^{-E/RT} \quad (7)$$

式中, A 为频率因子, min^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。将式 (6)、式 (7) 带入式 (5) 可得

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Ae^{-E/RT} (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

对方程 (8) 两边取对数, 并对 $d\alpha/d\tau$, $1 - \alpha$, T 进行微分, 可得

$$d \log\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) = -\frac{E}{2.303R} d(1/T) + n d \log(1 - \alpha) \quad (9)$$

以差减形式表示

$$\Delta \log\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) = -\frac{E}{2.303R} \Delta(1/T) + n \Delta \log(1 - \alpha) \quad (10)$$

将等式 (10) 两边除以 $\Delta \log(1 - \alpha)$, 可得

$$\frac{\Delta \log(d\alpha/d\tau)}{\Delta \log(1 - \alpha)} = -\frac{E}{2.303R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1 - \alpha)} + n \quad (11)$$

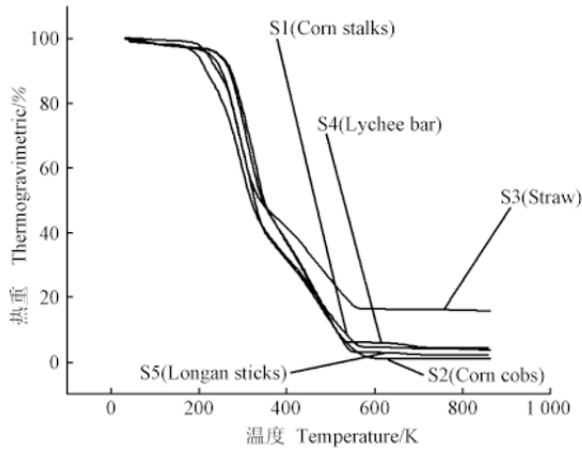
对等式 (11) 左边与右边 $(\Delta \log(d\alpha/d\tau)) / (\Delta \log(1 - \alpha))$ 作图为一一直线, 其斜率为 $-E/(2.303R)$, 截距为反应级数 n , 然后将所得活化能 E 和反应级数 n 带入等式 (8) 可得频率因子 A 。各试验样品的燃烧动力学参数见表 4, 其中 r 为线性相关系数。

3试验结果与分析

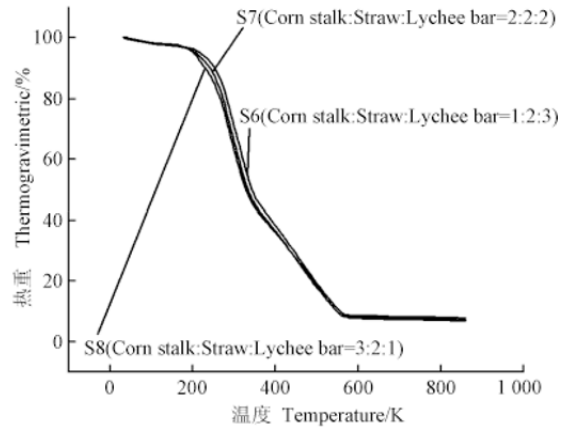
3.1燃烧特性分析

3.1.1燃烧特性的TG、DTG曲线分析

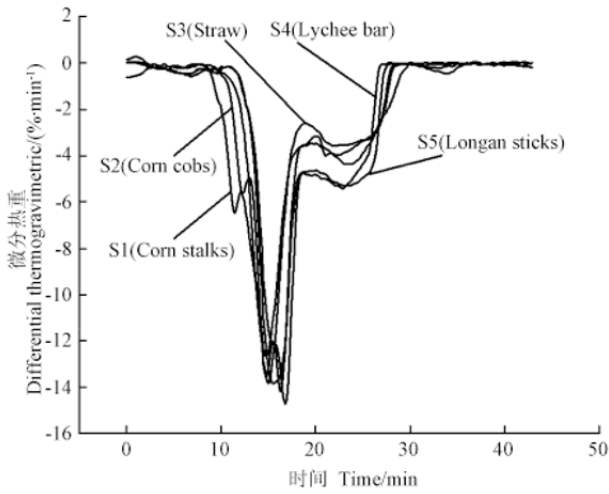
农业生物质燃烧的TG、DTG曲线的总体变化特性如图1。热重曲线TG的变化大致分为4个阶段，首先是TG曲线缓慢下降，随后TG曲线变化异常陡峭，当其达到最大变化值时，DTG曲线上出现不同的峰，最后，TG及DTG曲线变化趋于平缓。



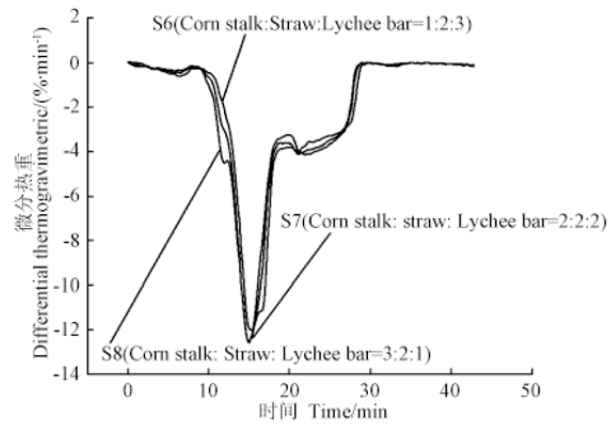
a. S1~S5 燃烧的 TG 曲线
a. TG curves of S1~S5 combustion



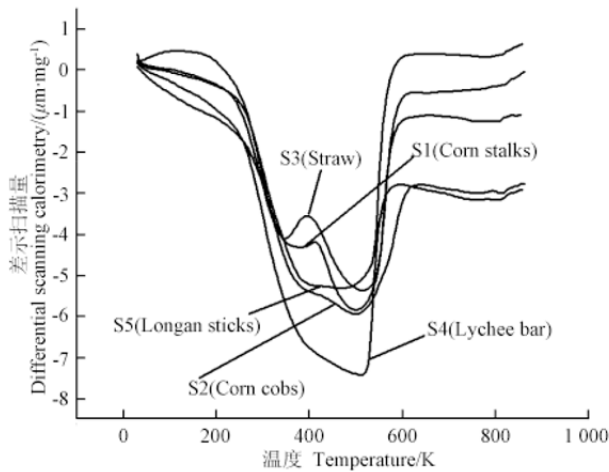
b. S6~S8 燃烧的 TG 曲线
b. TG curves of S6~S8 combustion



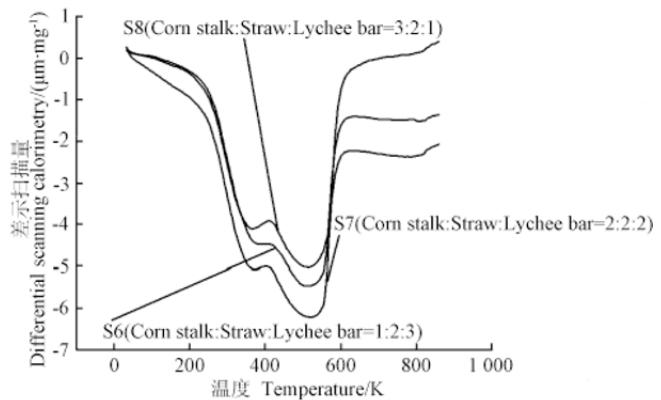
c. S1~S5 燃烧的 DTG 曲线
c. DTG curves of S1~S5 combustion



d. S6~S8 燃烧的 DTG 曲线
d. DTG curves of S6~S8 combustion



e. S1~S5 燃烧的 DSC 曲线
e. DSC curves of S1~S5 combustion



f. S6~S8 燃烧的 DSC 曲线
f. DSC curves of S6~S8 combustion

图 1 不同生物质燃烧特性

Fig.1 Combustion characteristics of different biomass

由于生物质在燃烧过程中，最先主要是半纤维素及纤维素的热解主要生成挥发分物质析出来，当其温度达到其着火点之后便着火燃烧，然后主要才是木质素热解

生成焦炭的着火燃烧过程^[2-3]

。从图1c可知, 燃烧前期, 玉米杆S1的DTG曲线出现2个峰, 温度为486K第1个峰, 主要是玉米杆中半纤维素热分解析出挥发分的燃烧; 温度为562K出现的DTG曲线的第2个峰, 主要是玉米杆中纤维素大量热分解析出大量挥发分的燃烧过程; 燃烧后期, DTG曲线峰值变化平缓, 主要是属于剩余木质素高温热分解生成焦炭的燃烧过程。从图1c可知, 玉米芯S2的燃烧DTG曲线出现3个峰的特性, 后面是2个相邻峰; 第1个峰的峰值温度为500K, 该峰的出现主要是玉米芯中半纤维素热分解析出挥发分的燃烧所致, 第2峰的峰值温度为558K, 该峰的出现主要是半纤维素前期热分解不完全的剩余部分与部分纤维素提前共同叠加热分解析出挥发分的燃烧过程, 第3峰的峰值温度为594K, 该峰的出现主要是剩余纤维素的热分解析出挥发分的燃烧过程。从图1c可知, 稻草S3的DTG曲线前期只出现1个光滑尖状的峰, 这主要是由于稻草中半纤维素和纤维素的热分解过程共同叠加析出挥发分着火燃烧的结果, 后期的木质素热解生成碳及碳燃烧的DTG曲线较为平缓, 表明该过程反应速率不大。

从图1c可知龙眼枝S4及荔枝条S5前期燃烧的DTG曲线都出现1个明显峰值, 另外荔枝条S5还出现1个不太明显的肩状峰, 这是因为龙眼枝S4和荔枝条S5属于木质类生物质, 半纤维素含量相对较少, 因此, 在低温燃烧阶段, 半纤维素及纤维素热分解析出挥发分的

燃烧过程叠加在一起, DTG曲线主要出现一个速率较大峰值^[4-6]

, 其中荔枝条S5的DTG曲线在最大峰值前还出现的一个肩状峰, 这是因为很少部分半纤维提前热分解析出挥发分着火燃烧的原因, 正是因为很少部分半纤维素提前热分解消耗了部分热量, 从图1f中可知, 荔枝条的DTG曲线出现最大峰的峰值温度为607K, 是所有试验样品中最迟出现DTG曲线最大峰值的, 可见肩状峰的出现, 推迟了生物质大部分挥发分析出着火燃烧的时间。

对于玉米杆: 稻草: 荔枝条的比例分别为1:2:3, 2:2:2, 3:2:1的混合燃料S6、S7、S8, 从图1d可以看出, 随着玉米杆含量的增加, 混合燃料中半纤维素含量逐渐增多, 由于半纤维素的热解析出挥发分的温度较低, 于是在温度约为493K的DTG曲线上逐渐出现1个较小的峰值, 然后, 其余半纤维素与纤维素的共同热解析出挥发分的迅速剧烈燃烧叠加在一起共同体现为1个光滑陡峭的DTG峰值; 3种混合燃料S6、S7及S8的DTG峰值出现的位置及反应速率几乎相等, 分别约为565、565、568K及-12.01、-12.51、-12.58%/min, 说明混合燃料前期的燃烧特性相似, 燃烧过程不会引起过大的热量释放及温度的变化, 3种生物质适宜混合燃烧。

3.1.2 燃烧特性的DSC曲线分析

从图1e, f的样品燃烧的DSC曲线可知, 该曲线向上凸起表示吸收热量, 曲线向下凹表示放出热量。随着温度逐渐升高, DSC曲线逐渐下降, 开始是属于样品少量水分的受热蒸发析出过程, 在453至653K之间, 主要是由于生物质中半纤维素及纤维素的热解析出挥发分及其燃烧的阶段, DSC曲线变化趋势是向下凹表示热量的释放过程, 该阶段DSC曲线变化呈向下陡峭变化, 燃烧反应速率大, 热量释放速度快; 然后, 随着温度升高逐渐进入673至873K高温燃烧阶段, 图1e玉米杆S1及稻草S3的DSC曲线出现向上的吸热峰, 说明木质素的高温热解生成碳的过程是一个吸热过程, 而且前期挥发分燃烧释放出的热量不足以满足后期木质素的热解生成碳及碳的前期着火燃烧需要的热量, 需要额外提供更多的热量才能维持正常的燃烧过程, 但是, 由于玉米杆及稻草中的木质素含量相对较少, 因此吸热峰的面积不大。玉米杆S1吸热峰值出现在温度为688K点, 稻草S3吸热峰值出现在温度为665K点。

从图1e可知玉米芯S2, 龙眼枝S4, 荔枝条S5的DSC曲线均整个表现为向下凹且光滑变化的放热过程, 这是因为半纤维素、纤维素及部分木质素的热解析出挥发分的燃烧以及生成碳的燃烧放热过程的叠加在一起的整体表现, 同时表明该3种生物质燃烧稳定, 不需要吸收额外的热量就能维持后期木质素热解生成碳及碳前期着火燃烧需要的热量。

从图1f可知, 随着玉米杆在混合燃料中所占质量比例逐渐增加, DSC曲线逐渐出现更加明显的吸热峰, 3种混合燃料S6、S7、S8的吸热峰峰值分别出现在温度为675、676及685K点, 并随着玉米杆含量的逐渐增加其峰值点向右移动并逐渐靠近玉米杆的吸热峰峰值点, 表明混合燃料需要吸收更多额外的热量才能维持后期燃烧所需的热量, 由此可知混合燃料中玉米杆S1质量含量过多, 不利于混合燃料的后期燃烧, 混合燃料的燃烧稳定性逐渐降低, 因此, 需要控制木质类生物质中添加草本类生物质的质量。

从生物质燃烧的DCS曲线分析可知, 木质类生物质的后期燃烧稳定性较高, 草本类生物质后期燃烧稳定性较差些, 因此, 像玉米杆、稻草类的农业生物质在实际燃烧应用过程中不适宜单独燃烧, 需要与其它木质类生物质混合燃烧才有利于提高燃烧的稳定性。

3.2 燃烧特性指数分析

3.2.1可燃特性指数的分析

从表2可以看出，玉米杆S1的可燃特性指数最大，混合燃料S6的可燃特性指数最小。玉米杆的着火温度在所有试验样品中是最低的，而且其最大反应速率也是最大，因此，其可燃特性指数最大，生物质的前期可燃性能最好。混合燃料S6的着火温度较大为521K，最大燃烧反应速率最小，所以其可燃特性指数最小，可燃性特性最差。

3.2.2着火特性指数的分析

从表2可以得知，玉米杆S1的着火特性指数最大，最容易着火，着火特性越好表明可在较低温度下着火燃烧，从表3可知其玉米杆S1的着火温度最低也体现了这一点。混合燃料S6的可燃特性指数和着火特性指数均最低，该混合燃料的前期着火燃烧反应特性差，最不容易着火，因此，在混合燃料的混烧利用时需要考虑其前期的燃烧特性，提高混烧燃料的稳定燃烧。

表2 燃料的可燃特性指数、着火特性指数及燃尽特性指数
Table 2 Index of combustible characteristics, ignition characteristics and burnout characteristics

样品 Sample	可燃特性指数 C_c Index of combustible characteristics/ $10^{-7} \cdot (\text{K}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	着火特性指数 C_i Index of ignition characteristics/ $10^{-4} \cdot (\text{K}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	前期燃尽指数 f_1 Index of pre-burnout	后期燃尽指数 f_2 Index of post-burnout	燃尽时间 τ_0 Burnout time/min	燃尽特性指数 C_b Index of burnout characteristics/ $(10^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$
玉米杆 S1 Corn stalks	7.0439	2.3090	0.0415	1.0704	40.80	1.0887
玉米芯 S2 Corn cobs	6.4173	2.2174	0.0261	1.1067	28.22	1.0235
稻草 S3 Straw	6.1605	2.0969	0.1179	0.9509	27.78	4.0358
龙眼枝 S4 Longan sticks	5.0610	2.1232	0.0887	0.9631	33.34	2.5624
荔枝条 S5 Lychee bar	4.9770	2.1429	0.1321	0.9520	27.40	4.5897
混合燃料 S6 Mixed fuel	4.7966	1.8151	0.1120	0.9675	30.96	3.4998
混合燃料 S7 Mixed fuel	5.1260	1.8791	0.0792	1.0188	30.74	2.6243
混合燃料 S8 Mixed fuel	5.3093	1.8843	0.1241	0.9882	28.87	4.2490

3.2.3燃尽特性指数的分析

由于初始燃尽率 f_1 表示将TG曲线上着火点对应的试样质量损失与试样中可燃质含量的比值，其值越大表明其可燃性越佳； f_2 表示试验样品中碳的燃尽性能，与试验样品中的含碳量及碳的存在形态等有关，其值越大，表明样品的燃尽性能越佳^[14]。

从表2中可知，玉米杆S1的可燃特性指数和着火特性指数均最高，反应出玉米杆的前期优良燃烧反应特性，但是，其燃尽特性指数却很低。从表2中可知荔枝条S5的初始燃尽率最大，表明其可燃性最佳，同时，从表1可知S5荔枝条的挥发分含量很高（仅次于S4龙眼枝，则其挥发分析出燃烧后形成的孔隙较多，灰层的扩散阻力较小，氧气很容易渗透扩散到焦炭表面发生着火燃烧，其残留灰中所含残碳量极少，因此，燃尽特性指数最高的也是荔枝条S5，燃尽特性最好，且燃尽时间也最短。玉米芯S2的初始燃尽率最小，可燃特性指数最小，可燃性最差，但是其后期燃尽率最高。

龙眼枝S4的着火温度536K低于荔枝条S5的着火温度553K；在着火温度点对应的质量损失相比，龙眼枝S4的质量损失小于荔枝条S5的质量损失，因此，导致龙眼枝S4的前期燃尽指数0.0887小于荔枝条S5的前期燃尽指数0.1321，两者后期燃尽指数几乎相等，同时龙眼枝S4的燃尽时间过长，且大于荔枝条S5的燃尽时间，同时龙眼枝S4挥发分析出着火早于荔枝条S5挥发分析出着火且此时挥发析出燃烧量较小，结果，这样就导致龙眼枝S4的燃尽特性指数小于荔枝条S5的燃尽特性指数，混合燃料S6、S7及S8中，稻草所占比例不变。

S8表玉米杆、稻草及荔枝条的质量比分别为3:2:1，此时，玉米杆所占比例最大，玉米杆的着火温度最低，荔枝条的着火温度最高，玉米杆中挥发分首先析出着火燃烧，为着火温度最高的荔枝条的挥发析出着火提供了前期热量，使混合燃料S8的着火温度在3种混合燃料中最低，燃烧更为充分，使其在着火点时的质量损失最多，致使S8的前期燃尽指数最大，而且S8的燃尽时间最少，在3种混合燃料的后期燃尽指数相差不大的情况下，结果导致S8的燃尽指数最大。

3.2.4综合燃烧特性指数的分析

各样品的综合燃烧特性指数见表3，综合燃烧特性指数大小顺序是，即玉米芯S2>稻草S3>玉米杆S1>混合燃料S8>荔枝条S5>混合燃料S7>龙眼枝S4>混合燃料S6。从表中可以看出，玉米芯S2的着火温度为476K，仅次于最低的着火温度玉米杆S1的463K；玉米芯S2的燃尽温度也是非常低；而且玉米芯S2的可燃特性和着火特性指数均很高，两者均位居试验样品中的第二也体现了其优良的前期燃烧特性，在前期燃烧过程中挥发分更容易析出并着火燃烧，因此，玉米芯S2的综合燃烧特性指数最大，表明综合燃烧性能最好。

表3 样品的综合燃烧特性参数
Table 3 Combustion characteristic parameters of samples

样品 Sample	着火温度 T_i Ignition temperature/K	燃尽温度 T_b Burnout temperature/K	最大反应速度 $(dw/dt)_{max}$ Maximum reaction rate /(% min ⁻¹)	平均反应速度 $(dw/dt)_{mean}$ Average reaction rate /(% min ⁻¹)	综合燃烧特性指数 S_N Integrated combustion characteristics index /(10 ⁻¹¹ ·K ⁻³ ·min ⁻²)
玉米杆 S1 Corn stalks	463	1094	14.70	2.70	1.7384
玉米芯 S2 Corn cobs	476	846	14.54	2.67	2.0253
稻草 S3 Straw	536	836	16.53	2.65	1.9528
龙眼枝 S4 Longan sticks	536	948	14.54	2.65	1.4147
荔枝条 S5 Lychee bar	553	828	15.22	2.64	1.5869
混合燃料 S6 Mixed fuel	521	898	13.02	2.64	1.4101
混合燃料 S7 Mixed fuel	513	895	13.49	2.67	1.5292
混合燃料 S8 Mixed fuel	505	858	13.54	2.66	1.6351

稻草S3的最大燃烧速率最大，最大燃烧速率最对应的温度也最低，其综合燃烧特性指数居第二。混合燃料S6的综合燃烧特性指数最低。混合燃料S8的综合燃烧特性大于混合燃料S7及S6，这是因为混合燃料S8中玉米杆所占比例最高，玉米杆的可燃特性指数和着火特性指数均最高，优良的前期燃烧反应特性为混合燃料的着火燃烧提供了有利的前期燃烧所需的热量，所以其综合燃烧特性指数最大。

荔枝条S5的燃尽特性指数最大，燃尽率最好，综合燃特性指数及着火特性指数居中等，说明前期不易着火燃烧。木质类生物质中加入适量的草本类生物质的混合燃料更易于着火燃烧，混烧的前期可燃特性及着火特性的改善有利于着火燃烧。

3.3动力学分析结果

从表4可以看出，采用最小二乘法对试验数据进行直线拟合所得线性相关系数r值均比较高，线性回归合理，因此，所采用的模型所计算的结果应该是可靠的。样品玉米芯S1及玉米杆S2采用了三个不同温度区间进行动力学研究，随着区间温度的升高，所得活化能逐渐降低，反应级数也逐渐降低，相应的频率因子也逐渐降低；在相对应的温度区间内，玉米芯的活化能及频率因子均大于玉米杆的活化能及频率因子。龙眼枝S4、荔枝条S5在低温段的活化能比较高，说明木质类的生物质在低温阶段较难热分解。

表 4 试验样品的动力学参数
 Table 4 Kinetic parameters of experimental sample

样品 Sample	温度 T Temperature/K	活化能 E Activation energy (kJ·mol ⁻¹)	反应级数 n Reaction order	频率因子 A Frequency factor/(min ⁻¹)	相关系数 r Correlation coefficient
玉米杆 S1 Corn stalks	453~503	133.58	1.19	3.98×10^{13}	0.9631
	503~633	94.59	1.13	2.89×10^8	0.9797
	633~873	31.49	0.77	20.61	0.9321
玉米芯 S2 Corn cobs	453~523	153.78	1.10	1.19×10^{15}	0.9897
	523~633	114.59	1.13	1.16×10^{10}	0.9719
	633~873	46.09	0.80	294.54	0.9703
稻草 S3 Straw	493~633	134.96	1.18	1.06×10^{12}	0.9941
	633~873	35.46	0.68	81.16	0.9749
龙眼枝 S4 Longan sticks	473~643	148.60	1.20	1.76×10^{13}	0.9850
	643~873	43.01	0.60	173.08	0.9917
荔枝条 S5 Lychee bar	533~673	147.75	1.19	2.34×10^{12}	0.9714
	673~873	41.98	0.54	115.65	0.9671
混合燃料 S6 Mixed fuel	473~673	101.46	1.12	3.70×10^8	0.9823
	673~873	42.79	0.79	184.99	0.9826
混合燃料 S7 Mixed fuel	453~673	101.09	1.10	4.26×10^8	0.9898
	673~873	42.21	0.59	136.85	0.9878
混合燃料 S8 Mixed fuel	433~653	102.02	1.13	5.75×10^8	0.9798
	653~873	55.30	0.70	1431.47	0.9665

所有试样在低温燃烧阶段的活化能均大于在高温阶段燃烧的活化能，低温阶段活化能约在100~150kJ/mol，高温阶段活化能约在30~60kJ/mol，这是因为，在低温阶段，生物质燃烧活化能高，主要体现的是半纤维素、纤维素以及部分木质素的热分解主要析出挥发分及其燃烧的过程；挥发分析出前生物质温度较低，其分子运动相对较慢，加热生物质时间相对较长，吸收热量较多，因此就需要更多的活化能来提高反应分子的活性，加速其参加热解反应；同时，在生物质燃烧前期的低温阶段，在各自不同的温度区间内，纤维素、半纤维素及木质素因热分解发生大量化学反应，生成挥发分、很少部分焦炭以及其他物质而所需的能量很多，同时，半纤维素及纤维素的共同质量含量大于木质素的质量含量，半纤维素及纤维素热分解所需活化能大于木质素热分解所需活化能^[21-23]，因此，低温阶段所需活化能较高。

在高温阶段，木质素分解跨越区间长，分解速度缓慢，生成焦炭量少，所需能量较低；同时，由于前期挥发分的析出造成多孔焦炭，为氧气渗透到焦炭表面与碳充分接触并发生燃烧化学反应提供了机会，而且，析出的挥发分燃烧释放出大量热量提高了剩余物包括所生成焦炭的温度，为高温焦炭的燃烧提供了充分的热量准备，因此，木质素缓慢热分解生成的少量焦炭的燃烧反应很容易进行，少量焦炭燃烧反应所需能量很少，所以，高温阶段活化能较低。低温阶段活化能大于高温阶段活化能的研究结果，与文献[24-28]等的研究结果也一致。低温阶段生物质燃烧的活化能及频率因子大于高温阶段的活化能及频率因子，体现了活化能与频率因子变化的一致性。

低温阶段反应级数约在1.0~1.2，高温阶段反应级数约在0.5~0.8，低温阶段反应级数大于高温阶段反应。这是因为，在低温阶段，是生物质热分解析出挥发分及其燃烧过程，生物质挥发分的析出速度以及挥发分的燃烧速率受挥发分浓度和氧气浓度的影响很大，体现了反应物浓度对反应速率的影响显著^[19]

，所以反应级数高；而在高温阶段主要是属于木质素热分解析出焦炭及焦炭的燃烧反应过程，该阶段反应物浓度主要是氧气浓度对焦炭燃烧的速率影响且相对较弱，同时，在高温阶段温度对反应速率的影响也相对较强些，所以，高温阶段反应级数较低。

4结论

- 1) 玉米杆S1及玉米芯S2中挥发分热解析出燃烧的微分热重(DTG)曲线出现多个峰且峰值较大，木质类生物质龙眼枝S4及荔枝条S5的DTG曲线显示在燃烧前期只出现一个峰。由玉米杆、稻草及荔枝条组成的3种混合燃料前期的燃烧特性相似，适宜混合燃烧。
- 2) 玉米杆S1及稻草S3的差示扫描量(DSC)曲线显示在其燃烧后期均出现吸热峰，需要吸收更多热量才能维持其后期的燃烧，表明草本类生物质后期燃烧稳定性较差些且不宜单独燃烧；木质类生物质的DSC特性曲线显示其后期燃烧稳定性较高。木质类生物质中加入适量的草本类生物质有利于提高燃烧的稳定性。
- 3) 玉米杆S1的可燃特性指数及着火特性指数均最大，着火温度最低，前期燃烧性能优良，燃尽特性指数很低，燃尽特性差。玉米芯S2的燃尽特性指数最低，综合燃烧特性指数最大，综合燃烧性能最好。荔枝条S5的燃尽特性指数最大，燃尽率最好，但前期不易着火燃烧。

4) 生物质前期燃烧属于均相着火燃烧模型，后期燃烧属于多相着火燃烧模型；生物质低温阶段活化能大于高温阶段的活化能，低温阶段活化能约在100~150kJ/mol，高温阶段活化能约在30~60kJ/mol。低温阶段，其反应级数较高，约在1.0~1.2；高温阶段，其反应级数相对较小，约在0.5~0.8。

[参考文献]

- [1]刘荣厚.生物质快速热裂解制取生物油技术的研究进展[J].沈阳农业大学学报, 2007, 38(1): 1 - 7.
- [2]Worassuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk and comcob by TG-MS technique[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 78(2): 265 - 271.
- [3]Yan R, Yang H P, Chin T, et al. Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes[J]. Combustion and Flame, 2005, 142(1/2): 24 - 32.
- [4]朱恂, 李刚, 冯云鹏, 等. 重庆地区7种生物质的成分分析及热重实验[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2006, 29(8): 44 - 48.
- [5]白兆兴, 曹建峰, 林鹏云, 等: 秸秆类生物质燃烧动力学特性实验研究[J]. 能源研究与信息, 2009, 25(3): 130 - 137.
- [6]傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 199 - 202.
- [7]王翠苹, 李定凯, 王凤印, 等. 生物质成型颗粒燃料燃烧特性的试验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(10): 174 - 177.
- [8]盛奎川, 吴杰. 生物质成型燃料物理品质和成型机理的研究进展[J]. 农业工程学报, 2004, 20(2): 242 - 245.
- [9]马孝琴. 生物质燃烧动力学特性实验研究[J]. 可再生能源, 2004(6): 18 - 22.
- [10]刘圣勇, 王艳玲, 白冰, 等. 玉米秸秆致密成型燃料燃烧动力学分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 287 - 292.
- [11]赵培涛, 葛仕福, 张长飞, 等. 污泥及秸秆生物质固体燃料制备中试工艺及燃烧特性[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9): 165 - 170.
- [12]罗娟, 侯书林, 赵立欣, 等. 典型生物质颗粒燃料燃烧特性试验[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 220 - 226.
- [13]王玉召, 李江鹏. 生物质与煤混燃的燃烧特性实验研究[J]. 锅炉技术, 2010, 41(5): 2 - 74.
- [14]聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(1): 72 - 76.
- [15]顾利峰, 陈晓平, 赵长遂, 等. 城市污泥和混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(6): 561 - 563.
- [16]谌伦建, 赵跃民. 工业型煤燃烧与固硫[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001.
- [17]朱锡峰. 生物质热解原理与技术[M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 2006, 9: 43 - 50.
- [18]岑可法, 姚强, 骆仲决, 等. 高等燃烧学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002, 12: 299 - 304.
- [19]沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995, 4: 100 - 131.
- [20]李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987, 8: 74 - 100.
- [21]Orfao J, Antunes F, Figueiredo J, et al. Pyrolysis kinetics of lign-cellulosic materials three independent reactions model[J]. Fuel, 1999, 78(3): 349 - 358.

[22]Claudia J Gomez , Gabor Varhegyi , Luis Puigjaner.Slow pyrolysis of woody residues and a herbaceous biomass crop : A kinetic study[J].Ind Eng Chem Res , 2005 , 44(17):6650 - 6660.

[23]胡松 , Andreas

Jess , 向军 , 等.基于不同三组分模型解析生物质热解过程[J].化工学报 , 2007 , 58(10) : 2580 - 2586.

[24]齐国利 , 董茆.生物质热解的动力学特性研究[J].电站系统工程 , 2006 , 22(5) : 12 - 14.

[25]蒲舸 , 张力 , 辛明道.王草的热解与燃烧特性实验研究[J].中国电机工程学报 , 2006 , 26(11) : 65 - 69.

[26]臧丹丹 , 陈良勇 , 任强强.生物质热解与燃烧特性试验研究[J].锅炉技术 , 2008 , 39(3) : 76 - 80.

[27]邓剑 , 罗永浩 , 陈祎 , 等.稻秆燃烧动力学特性研究[J].工业锅炉 , 2008(5) : 1 - 3.

[28]闵凡飞 , 张明旭.生物质燃烧模式及燃烧特性的研究[J].煤炭学报 , 2005 , 30(1) : 104 - 108.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/113205.html>