木基和竹基生物质燃料燃烧动力学特性研究

陈国华[1]，李运泉[1]，彭浩斌[1]，李越胜[2]，江志铭[2]

（1.华南理工大学机械与汽车工程学院，广东广州510640；2.广东省特种设备检测研究院顺德检测院，广东顺德528300）

摘要：选用木基和竹基生物质燃料进行燃烧热重实验，分段推断其燃烧反应机理及拟合计算动力学参数，探究燃烧动力学特性随温度变化规律。结果表明：木基生物质燃料着火温度、燃尽温度、挥发分析出燃烧最大速率及其对应温度均低于竹基生物质燃料，焦炭燃烧阶段前者的燃烧速率大于后者；木基生物质燃料挥发分析出燃烧初期（260~280 °C）和过渡阶段（360~440°C）燃烧反应机理为三维扩散机理（G11），挥发分析出燃烧及焦炭燃烧最大速率前后的机理函数不相一致，竹基生物质燃料整个燃烧反应过程可用同一机理函数描述。挥发分析出燃烧阶段，木基生物质燃料活化能随温度按“增加-下降-增加-下降”变化，竹基生物质燃料则先增加至峰值后下降。

0引言

生物质燃烧动力学特性是燃烧设备研发、运行及燃烧方式优化的理论依据。目前，多数学者在进行生物质燃烧反应动力学研究时常采用反应级数形式的反应机理函数，忽略其他形式机理函数的推断和选用，未能充分反映生物质燃烧过程反应机理。在求解燃烧反应动力学参数方面，多数学者建立单阶段或双阶段动力学方程，并以转化率为分段依据进行计算、求解，阶段划分过少易导致动力学参数求解结果局部失真，且掩盖燃烧过程部分反应机理。不同转化率下生物质燃烧反应具有不同活化能及频率因子，而转化率随温度变化而变化，且同一转化率可对应于多个温度。温度是影响燃烧反应过程的关键因素，通过建立燃烧反应动力学参数与温度之间的关系，结合燃烧热重曲线进行分析，有助于认识不同温度历程生物质燃烧反应机理。

本文以木基和竹基生物质燃料作为研究对象，利用热重分析仪研究生物质燃料燃烧特性，探讨不同温度范围内最佳燃烧反应机理函数，并通过Coats-Redfern法求解燃烧动力学参数，分析燃烧动力学特性随温度变化规律，为研发高效的生物质燃用设备和选择合理的燃用方式提供理论参考。

1实验部分

1.1实验原料

本实验选用的原料为广东当地产销较多的木基成型燃料和竹基成型燃料，为保证样品具有代表性，从同一生产批次多点取样，其工业分析及元素分析结果见表1。原料在105°C下连续干燥10h，经粉碎后筛选粒径≤0.18mm的颗粒，并置于干燥皿中备用。

表1 木基和竹基成型燃料工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of wood and bamboo granule fuel

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	全水分	挥发分	灰分	固定碳	C	H	O	N	S
木基生物质燃料	9.95	71.03	2.57	16.45	39.87	5.76	41.35	0.39	0.11
竹基生物质燃料	9.73	69.09	4.65	16.53	41.04	5.99	37.49	1.01	0.09

1.2实验设备和方法

采用德国NETZSCH公司生产的STA449C同步热分析仪进行燃烧热重分析实验，样品质量为5.5±0.2mg，载气为干燥空气，流量设定为40mL/min，分别以10，20，30，40°C/min升温速率由环境温度升至1000°C。

2实验结果与分析

2.1燃烧热重曲线分析

不同升温速率下木基和竹基生物质燃料燃烧TG和DTG曲线如图1所示。两种生物质燃料燃烧TG曲线表现为两段式，分别对应于DTG曲线两个失重峰。两种生物质燃料燃烧TG和DTG曲线形状、变化趋势相似，而燃烧过程起点、终点、燃烧速率及残余率等有所不同。

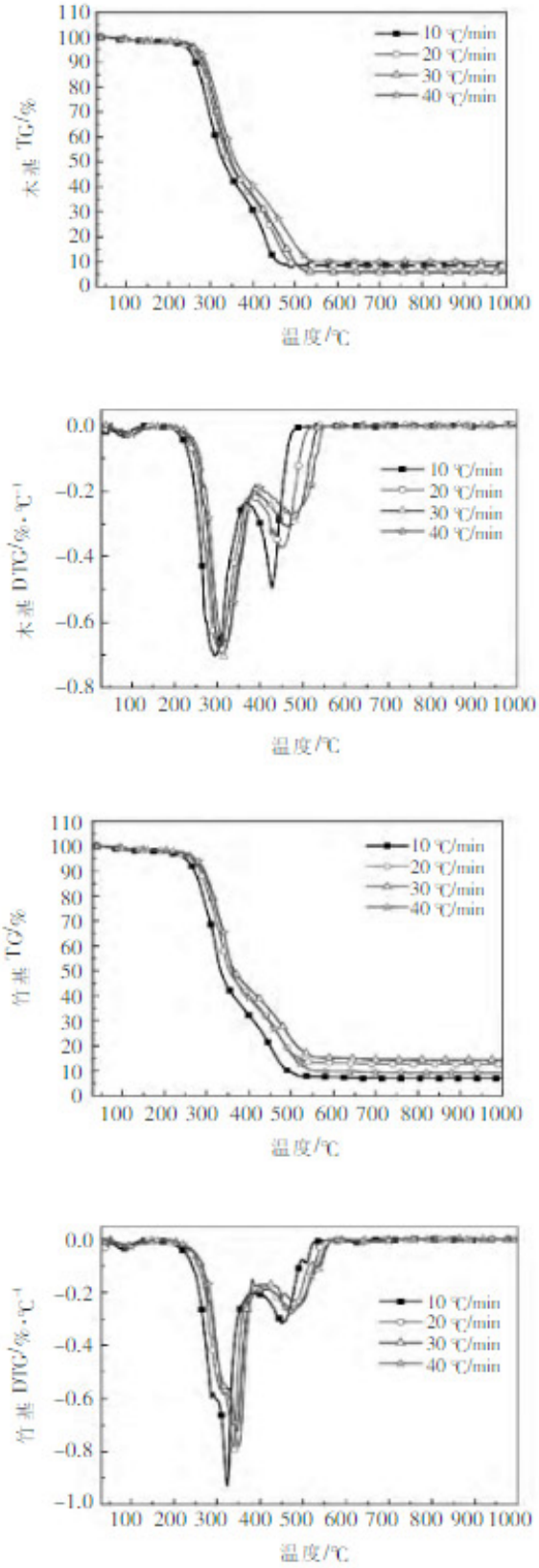

图 1　不同升温速率下木基和竹基生物质燃料燃烧 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of wood and bamboo biomass at different heating rates

由图1看出，120℃前两种生物质燃料均已完成水分蒸发，此后便进入燃烧预热阶段。随着颗粒内外部温度不断升高，挥发分开始析出，与空气混合并在温度达到着火点时发生燃烧反应，燃烧产生的热量进一步加速燃料热分解，TG曲线快速下降，DTG曲线形成一明显失重峰。从木基和竹基生物质燃料DTG曲线可发现，前者挥发分析出燃烧温度区间大，说明含有较多热分解温度低的小分子挥发分（半纤维素），即热分解起始时间提前。竹基生物质燃料挥发分析出燃烧时间较木基生物质燃料短，在挥发分含量几乎相同的情况下（表1），前者单位时间燃烧的质量更多，这也是前者挥发分析出燃烧速率大于后者的主要原因。温度约为400℃时，两种生物质燃料进入焦炭燃烧阶段，木基生物质燃料最大燃烧速率明显高于竹基生物质燃料，一是前者燃烧过程灰分少，颗粒内外氧分子和热量扩散阻力小；二是前者在挥发分析出燃烧阶段反应速率低，焦炭生成量大，即有更多的碳参与燃烧反应。温度为492~575℃时，DTG曲线变化缓慢并趋于0，进入燃尽阶段。

随着升温速率的增大，两种生物质挥发分析出燃烧温度区间均向高温方向偏移，这是因为升温速率越大，热滞后现象越明显，颗粒来不及吸收热量，导致热分解所需温度向高温侧移动。升温速率对燃烧反应速率有一定影响，但影响规律不明显。表2为不同升温速率下木基和竹基生物质燃料燃烧特征参数。

表 2　不同升温速率下木基和竹基生物质燃料燃烧特征参数

Table 2 Combustion constants of wood and bamboo biomass at different heating rates

样品	升温速率 ℃/min	T_i ℃	T_1 ℃	T_2 ℃	T_h ℃	V_1 %/℃	V_2 %/℃	M_h %
木基生物质燃料	10	255	295	427	492	0.702	0.496	8.53
	20	265	302	450	520	0.679	0.375	8.18
	30	274	315	465	537	0.701	0.309	5.82
	40	278	315	477	550	0.672	0.272	10.12
竹基生物质燃料	10	275	325	452	544	0.935	0.319	6.99
	20	288	337	470	550	0.793	0.282	12.59
	30	292	347	490	575	0.726	0.249	14.41
	40	297	350	467	572	0.782	0.266	9.14

注：T_i 为着火温度；T_1、T_2 分别为挥发分和焦炭最大燃烧速率对应温度；T_h 为燃尽温度；V_1、V_2 分别为挥发分和焦炭最大燃烧速率；M_h 为残余率。

2.2燃烧反应动力学

2.2.1燃烧反应机理函数推断

生物质燃料燃烧是一个复杂的物理化学反应过程，其反应速率取决于速率常数和反应物浓度。燃烧反应动力学基本方程为

$$\frac{d\alpha}{dt}=k(T)f(\alpha) \qquad (1)$$

式中：α 为转化率；t 为时间；k (T) 为反应速率常数；$f(\alpha)$为燃烧反应机理函数。

在等速升温条件下，$\beta=dT/dt$，结合方程式(1)可得到非等温条件下燃烧反应动力学方程：

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{1}{\beta}k(T)dT \qquad (2)$$

式中：β 为升温速率。

上式两端分别积分得：

$$G(\alpha)=\int_{\alpha_m}^{\alpha_n}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{1}{\beta}\int_{T_m}^{T_n}k(T)dT=\frac{1}{\beta}I(T) \qquad (3)$$

式中：α_m，α_n 为两个不同的转化率；T_m，T_n 是与 α_m，α_n 相对应的温度。

$G(\alpha)$为$f(\alpha)$积分形式，对某一范围内的 α 和 β，$k(T)$和$f(\alpha)$形式均不变，则 $G(\alpha)-1/\beta$ 关系为一通过坐标原点的直线。将实验数据代入选用的 $G(\alpha)$(表 3[14],[15])，如能满足 $G(\alpha)-1/\beta$ 为一条截距趋于 0 的曲线，说明 $G(\alpha)$为反映该范围内实际燃烧反应的最佳机理函数[14]。可结合线性相关系数 r 和截距 b 共同推断最佳燃烧反应机理函数。

表 3　常用燃烧反应动力学机理函数
Table 3　Commonly used mechanism functions of combustion kinetics

序号	机理	$G(\alpha)$
G1	随机成核和随后生长，n=[1/4,4]	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
G2	相界面反应，n=[1/4,4]	$1-(1-\alpha)^{1/n}$
G3	幂函数法则，n=[1/4,2]	$\alpha^{1/n}$
G4	指数法则，n=1,2	$\ln\alpha^n$
G5	二维扩散	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
G6	三维扩散	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
G7	三维扩散	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$
G8	二维扩散	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$
G9	二维扩散	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$
G10	三维扩散	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$
G11	三维扩散	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
G12	三维扩散	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$
G13	自催化反应	$\ln(\alpha/1-\alpha)$
G14	化学反应，n=(0,1)∪(1,2)	$[1-(1-\alpha)^{1-n}]/(1-n)$
G15	化学反应，n=1/2,1,2	$(1-\alpha)^{-n}$

由表2可知，两种生物质着火温度为255~297°C，焦炭最大燃烧速率对应温度为427~490°C，为最大程度反映转化率与温度、升温速率之间的关系，选取温度为260~460°C内的转化率进行分析。分别将不同温度范围内的转化率和升温速率数据代入方程式（3）进行线性回归，结合相关系数r和截距b对表3中15大类燃烧反应机理函数进行筛选，结果见表4。

表 4　木基和竹基生物质燃料最佳燃烧反应机理函数

Table 4 The most probable combustion mechanism functions of wood and bamboo biomass

样品		260 ℃	280 ℃	300 ℃	320 ℃	340 ℃	360 ℃	380 ℃	400 ℃	420 ℃	440 ℃	460 ℃
木基	$G(\alpha)$	G11	G11	G7	G12	G1	G11	G11	G11	G11	G11	G6
生物质	r	0.993	0.999	0.998	0.997	0.999	0.994	0.999	0.998	0.999	0.999	1.000
燃料	b	−0.000 2	−0.000 5	−0.000 3	0.005 0	−0.010 4	0.023 2	0.028 2	0.030 9	0.033 7	0.036 2	0.049 8
竹基	$G(\alpha)$	G11	G11	G11	G11	G11	G11	G11	G11	G11	G11	G11
生物质	r	0.999	0.996	0.999	0.999	0.990	0.977	0.993	0.985	0.992	0.980	0.978
燃料	b	0.000 1	−0.000 1	0.000 0	0.002 9	0.009 4	0.022 6	0.029 1	0.032 3	0.036 1	0.039 2	0.043 3

注：$G(\alpha)=G1=[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$ 时，n 取值为 1/4。

从表4可看出，木基生物质燃料挥发分析出燃烧初期（260~280°C）和过渡阶段（360~440°C）的最佳机理函数为G11，挥发分析出燃烧及焦炭燃烧最大速率前后的机理函数明显不一致，说明这两温度范围内燃烧反应过程复杂，各组分热分解机理及程度差异大。对竹基生物质燃料而言，G11对整个燃烧反应过程的拟合效果都非常好，反映出竹基生物质燃料在不同温度下热分解机理的一致性。

2.2.2燃烧动力学参数求解

采用 Coats-Redfern 法求解生物质燃烧反应动力学参数(活化能 E,频率因子 A),相应的方程式为[14]

$$\ln\frac{G(\alpha)}{T^2}=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT} \qquad (4)$$

为提高生物质燃烧过程动力学参数求解质量,按表 4 温度分段规则将相应的 T,$G(\alpha)$,α 和 β 值代入上式,对 $\ln[G(\alpha)/T^2]-1/T$ 作图可得一直线,由直线斜率和截距求得动力学参数 E(图 2)和 A(表 5)。

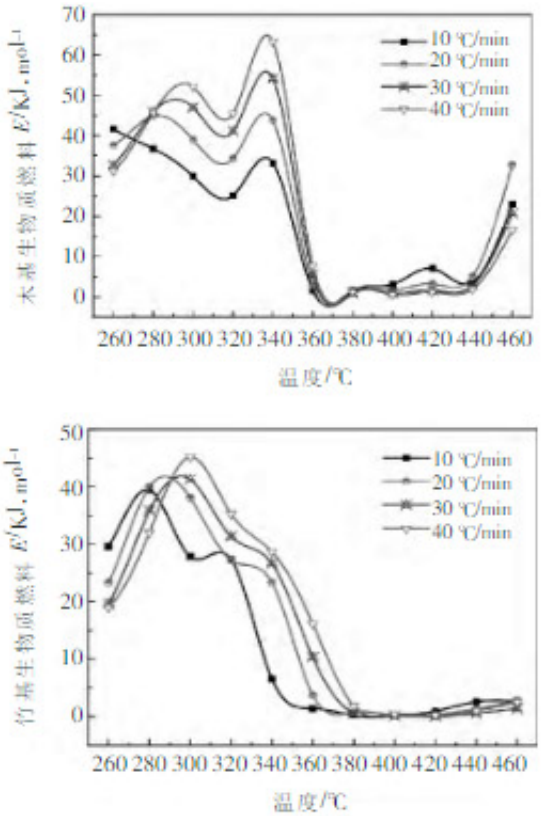

图 2　木基和竹基生物质燃料燃烧活化能随温度变化

Fig.2 Values of activation energy of wood and bamboo biomass at different combustion temperatures

由图2可看出，木基和竹基生物质燃料燃烧过程活化能随温度升高而持续变化，前者比后者变化复杂，与前述燃烧机理函数推断结果一致。从开始着火燃烧至290°C前后，木基生物质燃料燃烧活化能持续递增，但值较小，此阶段主要由热稳定性较差的半纤维素分解所致，其含量随温度升高而逐渐减少。在290~315°C，活化能逐渐降低，即燃烧化学反应活性随着温度升高而增加，这是因为该温度范围内纤维素大量析出并燃烧，燃烧反应速率大，与图1中DTG曲线变化一致。随着燃烧反应的进行，半纤维素析出燃烧结束，纤维素含量不断减少，而高分子挥发分（木质素）析出速率明显低于其燃烧反应速率，导致反应活性降低，至335°C左右活化能曲线形成第二峰。随着颗粒内外部温度升高，大量高分子挥发分析出并燃烧，而燃烧所产生的热量进一步强化燃烧反应，反应活性快速提升，活化能曲线下降明显，频率因子达到最大值（表5）。挥发分析出燃烧后期，焦炭受热着火燃烧，前期燃烧反应释放的热量对焦炭燃烧反应起到强化作用，活化分子增多，故焦炭燃烧前期阶段维持较低活化能。当焦炭消耗殆尽时，燃烧反应速率下降，

反应活性明显降低，活化能曲线呈上升趋势。

表 5　木基和竹基生物质燃料燃烧动力学参数求解结果
Table 5 Combustion kinetic results of wood and bamboo biomass

样品	温度	β=10 ℃/min		β=20 ℃/min		β=30 ℃/min		β=40 ℃/min	
	℃	A/s^{-1}	r	A/s^{-1}	r	A/s^{-1}	r	A/s^{-1}	r
木基生物质燃料	260	1.57E+05	−1.000	8.85E+03	−0.996	4.95E+02	−0.991	1.63E+02	−0.986
	280	1.67E+04	−0.999	2.95E+05	−1.000	2.62E+05	−1.000	1.53E+05	−0.999
	300	1.08E+03	−0.999	2.79E+04	−0.999	4.99E+05	−0.999	2.97E+06	−1.000
	320	2.43E+02	−0.997	5.88E+03	−0.999	6.09E+04	−0.999	2.58E+05	−0.999
	340	2.61E+04	−0.999	7.09E+05	−0.999	2.28E+07	−0.999	4.63E+08	−0.999
	360	8.28E−04	−0.994	2.11E−03	−0.973	8.63E−03	−0.987	2.33E−02	−0.992
	380	8.08E−04	−0.998	4.23E−04	−0.999	3.05E−04	−0.986	4.81E−04	−0.956
	400	2.59E−03	−0.995	7.72E−04	−0.998	3.33E−04	−0.996	1.70E−04	−0.993
	420	1.84E−02	−0.996	2.46E−03	−0.985	7.68E−04	−0.998	4.52E−04	−0.997
	440	3.63E−03	−0.940	6.21E−03	−0.999	1.70E−03	−0.998	8.64E−04	−0.998
	460	3.06E+01	−0.992	2.84E+02	−0.999	5.48E+00	−0.999	1.31E+00	−0.999
竹基生物质燃料	260	2.88E+02	−0.998	6.63E+00	−0.998	8.12E−01	−0.998	4.23E−01	−0.998
	280	3.15E+04	−1.000	1.82E+04	−0.998	1.87E+03	−0.998	2.42E+02	−0.999
	300	1.84E+02	−0.999	8.07E+03	−0.999	2.10E+04	−1.000	7.86E+04	−1.000
	320	1.46E+02	−1.000	8.64E+01	−1.000	3.45E+02	−0.999	1.40E+03	−0.998
	340	1.86E−02	−0.981	1.83E+01	−0.993	5.20E+01	−1.000	1.02E+02	−1.000
	360	7.04E−04	−0.982	3.47E−03	−0.969	7.68E−02	−0.973	8.05E−01	−0.980
	380	9.21E−05	−0.978	2.82E−04	−0.983	1.68E−04	−0.982	8.71E−04	−0.964
	400	7.25E−05	−0.974	7.55E−05	−1.000	4.48E−05	−0.954	1.29E−04	−0.986
	420	3.93E−04	−0.984	1.19E−04	−0.995	2.01E−05	−0.939	7.11E−05	−0.981
	440	1.65E−03	−0.997	5.54E−04	−0.991	1.80E−04	−0.945	3.62E−04	−0.984
	460	1.74E−03	−0.996	1.71E−03	−0.998	5.47E−04	−0.995	1.30E−03	−0.999

竹基生物质燃料挥发分析出燃烧阶段活化能曲线为单峰状。在达到峰值前，热稳定性较差的半纤维素逐渐分解，反应活化性能随该类物质持续消耗而降低。随着加热时间的增加，纤维素受热分解析出，与氧气接触后着火燃烧，此时活化性能较高，活化能曲线开始下降。在纤维素析出燃烧中后期，木质素吸收大量热量，此时活化能曲线下降变缓。木质素受热后大量析出并燃烧，活化分子大量增多，活化能曲线快速下降。此后燃烧过程与木基生物质燃料相似。

升温速率对活化能的影响主要体现在挥发分析出燃烧阶段，活化能随升温速率增大而提高。一是因为升温速率高，热滞后现象明显，使得同一温度下生物质未得到充分加热，活化性能降低；二是较高升温速率下形成的孔隙杂乱无章，不利于挥发分析出，即减少活化分子数量，活化能增加。

3结论

①木基生物质燃料着火温度、燃尽温度、挥发分析出燃烧和焦炭燃烧最大速率对应温度均低于竹基生物质燃料；挥发分析出燃烧阶段木基生物质燃料燃烧反应速率低于竹基生物质燃料，焦炭燃烧阶段则相反，前者最终残余率略低于后者。

②木基生物质燃料挥发分析出燃烧初期（260~280°C）和过渡阶段（360~440°C）的最佳机理函数相同，而挥发分析出燃烧及焦炭燃烧最大速率前后的机理函数明显不同，竹基生物质燃料整个燃烧反应过程可用同一机理函数描述。

③挥发分析出燃烧阶段，活化能随升温速率增大而提高；随着温度升高，木基生物质燃料燃烧活化能按“增加-下降-增加-下降”变化，竹基生物质燃料则先增加至峰值后下降，前者最高峰值略大于后者。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/107687.html