生物质三组分燃烧特性及动力学分析

卢洪波，戴惠玉，马玉鑫

（东北电力大学能源与动力工程学院，吉林132012）

摘要：采用热重分析法对纤维素、木聚糖和木质素的燃烧特性及动力学进行研究，考察了不同升温速率（20、40、60、80℃/min）对燃烧特性的影响，求出了生物质三组分的燃烧特性参数和动力学参数。研究表明：纤维素和木质素的燃烧失重分别集中在挥发分和焦炭的燃烧阶段，而木聚糖的燃烧在这2个阶段失重都比较大。纤维素和木质素在低温段和高温段燃烧的最佳反应级数分别为1和2，而木聚糖在这2个温度区间燃烧的最佳反应级数都为1。

0引言

随着社会经济的迅速发展，资源、能源危机日益突出，生物质以其分布广泛、资源丰富、生态环境友好等特点引起世界各国政府和学者的广泛关注[1-3]
。然而，生物质资源大部分被直接废弃或焚烧，能源利用率低，能量损失严重，且造成了严重的环境污染。因此，加强生物质资源的合理开发利用显得尤为重要。生物质是一种复杂的高聚物，主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，对于大多数生物质而言，这3种组分占其总质量的90%以上。生物质的燃烧特性可以认为是这3种主要组分燃烧特性的综合表现[4]。

[5]和赖艳华等[6]
通过对秸秆类生物质整体热解研究，发现其热解过程符合一级反应。傅旭峰等[7]认为二级反应动力学模型能对草类生物质的热解过程进行较好地描述。通过以上可以发现，不同类型生物质热解过程所表现出的反应机理不同，笔者认为生物质中各组分的热反应机理对其整体热反应过程具有重要影响。国内外学者对生物质各组分的热解特性及动力学进行了大量研究。

谭洪等 [8]
研究发现生物质三组分中木聚糖的热稳定性最差，纤维素的热解起始温度最高，木质素热解的最终残留物最多。Vamvuka等[9]
研究发现纤维素、半纤维素和木质素的热解遵循一级动力学规律。因此，对生物质各组分的热反应特性和机理进行深入研究，有助于掌握不同类型生物质整体热解或燃烧过程的反应实质。

1试验设置

试验采用美国珀金埃尔默（Perkin Elmer）公司生产的Pyris-1TGA热重分析仪进行燃烧特性实验，由计算机控制和采集数据，可以同时得到TG（热重）和DTG（微分热重）2条曲线。试验设定升温速率分别为20、40、60、80℃/min，温度为室温至900℃；以模拟空气（80:20，氮气：氧气）为载气，流量为60mL/min；样品用量为2mg左右。由于半纤维素结构复杂多变以及用
化学分离的方法不易获得，因此采用木聚糖作为半
纤维素的代替物[11-12]。另外2种生物质组分分别为纤维素和木质素。试验样品的工业分析和元素分析结果见表1。

表 1　样品的工业分析和元素分析

Table 1　Proximate and ultimate analysis of samples

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}
纤维素	3.83	89.82	0.50	5.85	38.26	6.25	50.91	0.2	0.05
木聚糖	7.09	78.11	3.23	11.57	36.10	6.05	46.98	0.48	0.07
木质素	4.47	41.32	15.76	38.45	41.16	5.36	32.15	0.85	0.25

注：M_{ad}、V_{ad}、A_{ad}、FC_{ad} 分别为水分、挥发分、灰分、固定碳。

2结果与讨论

2.1热重曲线分析

升温速率为40℃/min时对纤维素、木聚糖和木质素进行燃烧试验，得到的TG和DTG曲线分别见图1和图2。由图1和图2可以发现，生物质3组分的热重曲线差异比较明显。

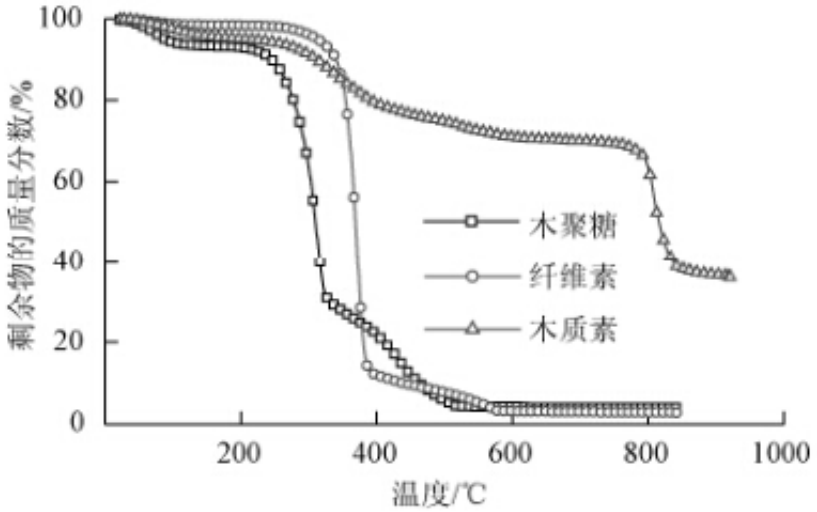


图 1　升温速率为 40℃/min 时生物质三组分的 TG 曲线

Fig.1　TG curves of xylan, cellulose and lignin at heating rate of 40℃/min

由图1可见，在升温速率为40℃/min时，纤维素的失重约为97%，木聚糖的失重约为96%，而木质素的失重仅为64%左右。由图2可见，纤维素中水分在100℃左右蒸发产生第1个失重峰；挥发分主要集中在300～500℃温度区间内析出燃烧；在550～700℃之间产生最后一个失重峰，此温度区间为纤维素的焦炭燃烧区。与木聚糖和木质素相比，纤维素的起始燃烧失重温度最高，这是由于纤维素的高分子链比较规整，没有侧链，只是在每个毗喃环上均连接羧基基团，这就决定了它首先发生高分子链的解聚断链，宏观上表现为纤维素起始失重温度最高。

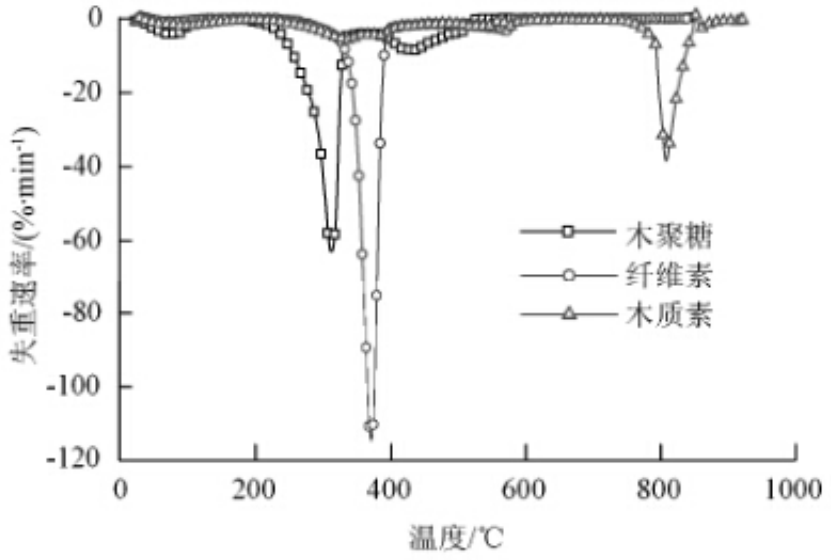


图 2　升温速率为 40℃/min 时三组分的 DTG 曲线

Fig.2　DTG curves of xylan, cellulose and lignin at heating rate of 40 ℃/min

观察木聚糖燃烧的DTG曲线可以发现，100°C左右木聚糖中水分蒸发形成第1个失重峰；在200～400°C之间，挥发分析出燃烧形成第2个失重峰，比纤维素挥发分起始燃烧温度低了100°C左右；在400～600°C之间，焦炭燃烧形成第3个失重峰。木聚糖达到最大燃烧速率时的温度最低，这是因为木聚糖高分子链上带有侧链且含有甲氧基基团，在较低温度下即易脱去，脱去侧链后，其主要反应即为高分子链解聚和分子内脱水缩合，在较低温度下反应即可完成。

木质素是具有复杂三维空间结构的非晶高分子，尽管其结构更为复杂，但其燃烧反应行为与木聚糖类似，受热时主要发生脱侧链和缩合反应。从图1可以看出，木质素燃烧过程中失重的温度范围比较大。在780～900°C温度区域内，木质素分解形成的焦炭开始燃烧，高温区焦炭的燃烧对木质素的整体失重贡献最大。

2.2不同升温速率的热重分析

生物质三组分在不同升温速率下燃烧的TG和DTG曲线如图3所示。从图3可以看出，不同升温速率的TG和DTG曲线具有一致的演化趋势，随着升温速率的增加，各个阶段的起始和终止温度向高温侧轻微移动，并且主反应区间也增加。这是因为升温速率的增加加大了样品颗粒的内外温差，使得颗粒表层的燃烧产物来不及扩散，从而影响了颗粒内部的燃烧进程，加重了热滞后现象。随着升温速率的增加，木质素的失重有明显的减少，这是由于焦炭未完全燃烧引起的。纤维素和木聚糖的质量变化始终不是很大，只是稍有减少，这主要是因为木聚糖和纤维素的失重温度区间比较靠前，而且温度范围比较窄，燃烧反应速度比较快，在升温速率增加时，挥发分和焦炭的燃烧都比较完全。

2.3燃烧特性分析

本文采用TG-DTG联合定义法确定三组分的着火温度（见图4），过DTG曲线峰值点A作垂线与TG曲线交于点B，过B点作TG曲线的切线交TG曲线失重开始平行线于点C，该交点C所对应的温度Ti即为燃料的着火温度。如有多个峰就采用过DTG曲线上第一峰值点作垂线与TG曲线的交点来确定[13]。为了综合分析生物质三组分的燃烧特性，采用综合燃烧特性指数SN对试验结果进行分析[14]，SN可按式（1）计算：

$$S_N = \frac{(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{\max}(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{\mathrm{mean}}}{T_i^2 T_e} \qquad (1)$$

式中，(dm/dt)max、(dm/dt)mean分别为最大燃烧速率和平均燃烧速率，%/min；Te为燃尽温度，即DTG曲线上失重速率基本恒定为0时的温度[15]，°C。为方便比较，燃尽温度统一为可燃质失重达99%时对应的温度；Ti为交点C对

应的温度，℃。

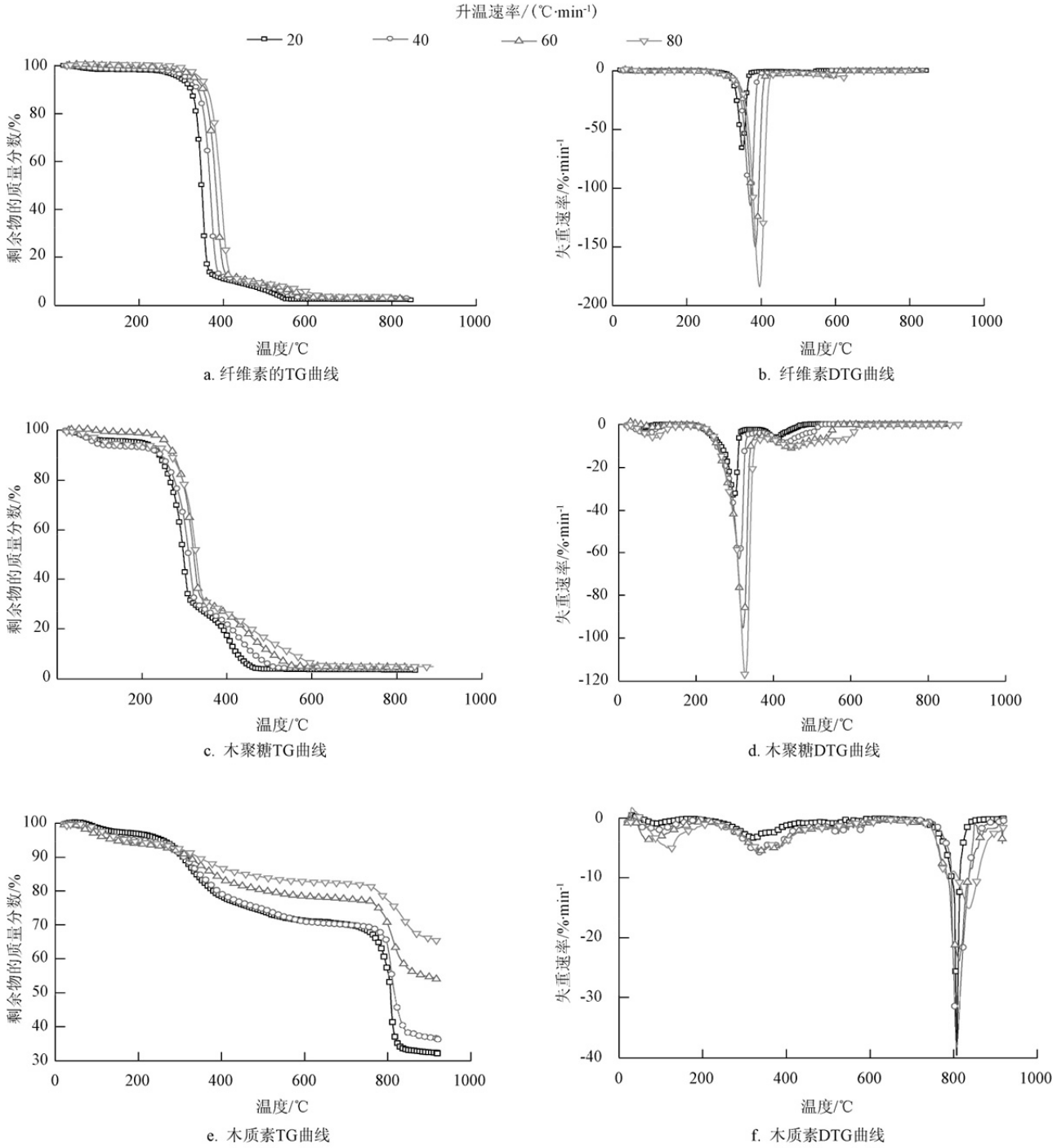
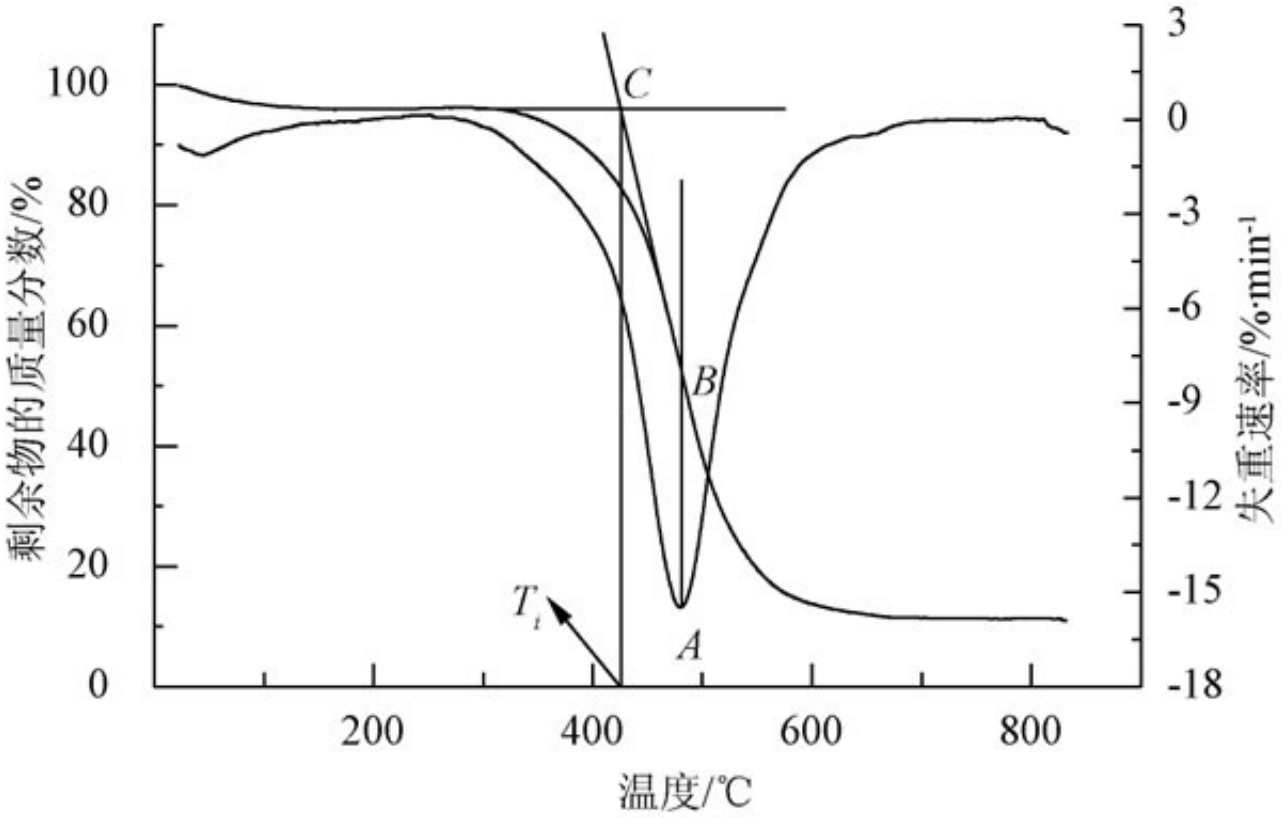


图 3　不同升温速率下生物质三组分的 TG 和 DTG 曲线

Fig.3　TG and DTG curves of cellulose, xylan and lignin at different heating rates



注：A、B、C 为试验点；T_i 为着火点。

图 4　着火温度定义示意图

Fig.4　Sketch of ignition temperature

纤维素、木聚糖和木质素分别在不同的升温速率下反应的燃烧特性参数见表2～4。

表 2　纤维素的燃烧特性参数

Table 2　Combustion characteristic parameters of cellulose

β/ (℃·min^{-1})	T_i/ ℃	T_e/ ℃	$(dm/dt)_{max}$/ (%·min^{-1})	$(dm/dt)_{mean}$/ (%·min^{-1})	$S_N\times10^{-5}$
20	335	529	67.25	18.78	2.13
40	352	558	114.97	34.37	5.72
60	361	584	150.07	49.94	9.85
80	372	601	184.02	69.39	15.35

注：β 为升温速率，T_i 为着火温度，T_e 为燃尽温度，$(dm/dt)_{max}$ 为最大燃烧速率，$(dm/dt)_{mean}$ 为平均燃烧速率，下同。

表 3　木聚糖的燃烧特性参数

Table 3　Combustion characteristic parameters of xylan

β/ (℃·min^{-1})	T_i/℃	T_e/℃	$(dm/dt)_{max}$/ (%·min^{-1})	$(dm/dt)_{mean}$/ (%·min^{-1})	$S_N\times10^{-5}$
20	270	453	33.14	11.16	1.12
40	282	498	62.93	25.29	4.02
60	292	537	95.28	40.26	8.38
80	297	592	117.53	48.57	10.93

表 4　木质素的燃烧特性参数

Table4　Combustion characteristic parameters of lignin

β/ (℃·min^{-1})	T_i/℃	T_e/℃	$(dm/dt)_{max}$/ (%·min^{-1})	$(dm/dt)_{mean}$/ (%·min^{-1})	$S_N\times10^{-7}$
20	730	840	39.70	17.88	15.86
40	768	870	38.35	11.25	8.41
60	805	887	23.90	7.95	3.31
80	820	913	15.13	4.17	1.03

由表2－4可见，随着升温速率的增加，纤维素、木聚糖和木质素的着火温度和燃尽温度都有所提高，这是由于升温速率提高热滞后现象加重引起的。由表2－3可见，随着升温速率增加，纤维素和木聚糖的最大燃烧速率和平均燃烧速率增加，综合燃烧特性指数变大，说明升温速率增加有利于改善纤维素和木聚糖的燃烧特性。木质素的着火温度主要受焦炭着火影响。由表4可见，随着升温速率增加，木质素的着火温度明显升高，最大燃烧速率、平均燃烧速率和综合燃烧特性指数都降低，说明升温速率增加对木质素的着火和燃烬不利。

2.4升温速率对燃烬度的影响

燃烬度是指某一时刻已燃烬物质质量占可燃物总量的比例[16]，升温速率对燃烬度具有重要影响。从图3a和图3b可以看出，纤维素中挥发分在300～400°C燃烧，燃烬度从0.1变化到0.9，当温度继续升高时焦炭开始燃烧，此时燃烬度变化很小。

从图3c和图3d可以看出，木聚糖中挥发分在200～350°C燃烧，燃烬度从0.1变化到0.7，可见木聚糖的挥发分含量比纤维素低，在350～500°C之间焦炭燃烧，燃烬度从0.7变化到1。对于这2种物质，在同一燃烬度时燃烧温度不同，且燃烧温度都随升温速率的增加而升高。

3动力学特性分析

生物质三组分的燃烧反应选择化学反应机理函数 [17]来描述其燃烧失重过程：

$$f(\alpha)=(1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中，α 为转化率，$\alpha=(W_T-W_0)/(W_\infty-W_0)$，$W_0$、$W_T$、$W_\infty$分别为样品的初始质量、温度为 T 时的质量、反应终止时样品残余质量，kg；n 为反应级数。

对于缓慢加热的燃烧过程，反应速率可认为由化学动力因素控制，其反应速率与温度之间的关系遵循 Arrhenius 定律，故燃烧速率方程可表示为

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A}{\beta}\exp(-\frac{E}{RT})f(\alpha) \quad (3)$$

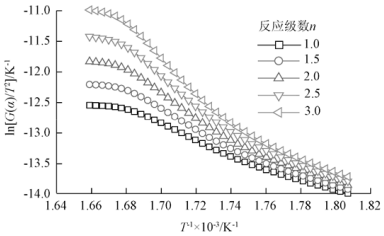
式中，A 为指前因子，即频率因子，min^{-1}；E 为活化能，kJ/mol；R 为通用气体常数，kJ/(mol·K)；T 为绝对温度，K。

采用 Coats-Redfern 法[18]进行动力学处理，将式（2）、（3）联立积分整理得

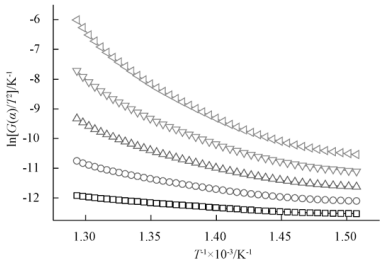
$$\ln[\frac{G(\alpha)}{T^2}]=\ln(\frac{AR}{\beta E})-\frac{E}{RT} \quad (4)$$

其中 $G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{d\alpha}{f(\alpha)}$，对 $\ln[G(\alpha)/T^2]$—$1/T$ 作图应为一条直线，通过该直线的斜率和截距可求得动力学参数 E 和 A[19-20]。选取反应级数 n 为 1、1.5、2、2.5、3 进行试算，直到所取的 n 值使得到的函数图像接近直线，此时的 n 值即为所求的最佳反应级数。

升温速率为 40℃/min 时，以木聚糖燃烧反应动力学分析为例，选择合适的温度段对 $\ln[G(\alpha)/T^2]$—$1/T$ 作图。图 5 为木聚糖低温段和高温段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 的关系曲线。



a. 低温段



b. 高温段

图 5 木聚糖燃烧低温段与高温段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$与 $1/T$ 的关系

Fig.5 Relationship between $\ln[G(\alpha)/T^2]$ and $1/T$ in low and high temperature regions during xylan combustion

生物质三组分燃烧不同温度段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$—$1/T$ 关系曲线的线性拟合结果和计算得到的动力学参数见表 5。就木聚糖而言，低温段和高温段的反应级数 n 都取 1，其线性相关度最高。

表 5 生物质三组分燃烧动力学参数

Table 5 Combustion kinetic parameters of cellulose, xylan and lignin

三组分	温度区间	反应级数	活化能 E/(kJ·mol^{-1})	指前因子 A/min^{-1}	相关度
纤维素	低温段(280～340℃)	n=1	51.295	1.526×10^3	0.98141
	高温段(340～400℃)	n=2	289.861	1.602×10^{24}	0.97656
木聚糖	低温段(280～330℃)	n=1	91.716	1.572×10^8	0.98956
	高温段(390～500℃)	n=1	24.256	31.751	0.97305
木质素	低温段(272～372℃)	n=1	23.005	6.519	0.99302
	高温段(790～860℃)	n=2	570.942	2.245×10^{28}	0.98262

纤维素所选的温度区间为挥发分的析出燃烧阶段，由表5可见纤维素低温段活化能比较低，主要是因为易挥发的小分子物质最先分解燃烧；高温段为难挥发性物质析出燃烧，因此活化能比较高。

木聚糖和木质素所选的温度区间都为2个失重峰所跨的区间，即低温段为挥发分析出燃烧阶段，高温段为焦炭燃烧阶段。由于木聚糖在低温段已经完成了断侧链、解聚缩合等反应，所以进入高温段燃烧时反应比较容易进行，因此活化能降低。木质素低温段活化能很小，说明难挥发性物质相对较少，析出燃烧比较容易；高温段活化能比较高，说明木质素中焦炭燃烧比较困难，需要从外界吸收较多热量，反应才得以顺利进行。

通过反应级数的比较，发现生物质三组分在低温段和高温段燃烧反应动力学规律不同。纤维素和木质素在低温段和高温段分别遵循一级和二级动力学规律，而木聚糖在低温段和高温段都遵循一级动力学规律。

4结论

1）纤维素挥发分的析出燃烧占其整体失重的主要部分，但温度范围比较小。木聚糖燃烧的失重速率曲线有2个明显的失重峰，分别为挥发分析出燃烧峰和焦炭燃烧峰。木质素的失重温度范围最大，燃烧失重主要集中在焦炭的燃烧阶段。

2）升温速率对三组分的燃烧特性影响较大。纤维素和木聚糖燃烬度相同时，燃烧温度不同，且都随升温速率的增加而升高。升温速率增加有利于改善纤维素和木聚糖的燃烧特性，但对木质素的着火和燃烬不利。

3）生物质三组分反应级数的确定需分低温段和高温段，研究发现纤维素和木质素在低温段和高温段最佳反应级数分别为1和2，而木聚糖在低温段和高温段最佳反应级数都为1。

[参 考 文 献]

[1]周中仁，吴文良.生物质能研究现状及展望[J].农业工程学报，2005，21(12)：12－15.

[2]Neville，Angela.New Technologies Advance Biomass for Power Generation[J].Power，2012，156(7): 62－63.

[3]曲雯雯，夏洪应，彭金辉，等.核桃壳热解特性及动力学分析[J].农业工程学报，2009，25(2)：194－198.

[4]王泉斌，姚洪，戴立，等.纤维素、木质素对生物质与煤混烧特性的影响[J].工程热物理学报，2007，28(增刊2)：205－208.

[5]何芳，易维明，孙容峰，等.小麦秸杆和玉米秸杆热解反应和热解动力学分析[J].农业工程学报，2002，18(4)：11－13.

[6]赖艳华，吕明新，马春元，等.秸秆类生物质热解特性及其动力学研究[J].太阳能学报，2002，23(2)：203-206.

[7]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.

[8]谭洪，王树荣，骆仲泱，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.

[9]Vamvuka D，Kakaras E，Kastanaki E，et al.Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite[J].Fuel，2003，82(15): 1949－1960.

[10]陈鸿伟，王威威，黄新章，等.纤维素生物质热解试验及其最概然机理函数[J].动力工程学报，2011，31(9)：709－714.

[11]Varhegyi G，Antal J J M，Jakab E，et al.Kinetic modeling of biomass Pyrolysis[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis，1997，42(1): 73－87.

[12]Rao T R，Sharma A.Pyrolysis rates of biomass materials，BioresourceTechnology[J].Energy，1998，23(11):973－978.

[13]肖军，段菁春，王华，等.生物质与煤共燃研究(Ⅱ)燃烧特性分析[J].煤炭转化，2003，26(2)：44－46.

[14]马爱玲，谌伦建，黄光许，等.生物质与煤混烧燃烧特性研究[J].煤炭转化，2010，33(1)：55－59.

[15]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.

[16]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.

[17]胡松，付鹏，向军，等.生物质热反应机理特性研究[J].太阳能学报，2009，30(4)：509－514.

[18]Coats A W，Redfern J P.Kinetic parameters from thermogravimetric data[J].Nature，1964，201(1): 68－69.

[19]胡容祖，高胜利，赵凤起，等.热分析动力学[M].北京：科学出版社，2008.

[20]刘豪，邱建荣，董学文，等.生物质与煤混烧的燃烧特性研究[J].热能动力工程，2002，17(5)：451－454.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/112882.html