生物质成型颗粒热解特性的实验研究

张敏，杜海亮，邓睿渠，罗永浩

(上海交通大学，上海200240)

摘要：目前生物质层燃锅炉在我国得到了较快发展，其使用的燃料多为生物质成型颗粒。为了对生物质成型颗粒燃料特性及层燃特性进行深入分析，应用TA热重分析仪和大颗粒热重实验台，对秸秆和木屑两类成型颗粒进行了热解特性的实验研究。实验结果表明：生物质成型颗粒热解起始温度低、析出的挥发分高，同时不同颗粒粒径对热解过程有一定的影响。最后通过热分析动力学方法计算得到热解反应动力学参数。

0引言

生物质能作为一种可再生能源，近年来在中国得到了较快的发展，而随着中小型燃煤锅炉的淘汰，生物质作为燃料替代燃煤的技术得到了较快的应用，如燃煤层燃锅炉直接或经改造燃用生物质等。目前广泛使用的生物质燃料主要为生物质成型颗粒，一般为木屑或者农作物秸秆经过预处理压制而成。由于生物质成型颗粒与煤相比，挥发分含量高，固定碳含量低，燃料特性有很
大的不同，所以实际燃烧过程中存在着燃烧效率低、NO_x和CO排放高以及结焦结渣等问题。

针对上述问题，国内外学者对固定床燃料的热解特性进行了广泛的研究。Smoot综述了固定床条件下煤颗粒热解过程，强调了传热和传质对热解速率的影响；A.Alvarez等人通过热重实验分析得到多种生物质热解动力学常数，并提出两阶段热解模型；Y.B.Yang研究了生物质的热解着火机理并建立数值模拟热解模型；季俊杰应用热重实验台对不同煤种进行了热解实验研究，并应用Coats.Redfem方法得到煤热解动力学参数；此外还有许多学者研究了生物质与煤的热解动力学特性并建立动力学模型。目前对生物质成型颗粒的热解特性尚缺乏深入的实验分析和反应动力学计算方法，同时缺少针对生物质成型颗粒的层燃数值模型。

按照秸秆成型颗粒在床层中的物理化学变化过程，可以大致将床层燃烧过程分为三个阶段，依次是水分析出阶段、挥发分析出并燃烧阶段以及焦炭燃烧与气化阶段。生物质热解特性是表征生物质在挥发分析出阶段中反应温度、反应时间等参数对热解产物转化率影响的一个重要因素。本文针对秸秆和木屑两种成型燃料分别在TA热重分析仪和大颗粒热重实验台上进行了的热解实验研究，研究厂不同颗粒粒径对生物质成型颗粒热解过程的影响，应用不同动力学模型计算了生物质成型颗粒的热解动力学参数，为生物质成型颗粒层燃数值模型的建立提供热解反应动力学常数，同时在炉型设计和运行优化方面为开发生物质锅炉提供依据。

1实验

1.1实验装置

如图1所示，实验使用TA热匝分析仪。实验没置两种氧气体积浓度，分别为0%(惰性环境)和21%。为了减少二次反应，氧气和氮气总流量控制为70mL/min。试样质量(5±0.5)mg，颗粒大小74～106μm。热重使用铂金坩埚加强对原料的导热，升温程序为从常温以20°C/min的速率升温到1000°C。

图 1　TA 热重实验台

大颗粒热重实验台如图2所示，实验台由石英玻璃管、电加热炉、天平及金属丝吊篮等部分组成。石英玻璃管由三段电加热炉进行程序升温，其中部设计成球型，可以使得样品表面吸收辐射传热更加均匀。电子天平放在一个可以上下升降的移动平台上，一根K型热电偶直接挂在天平下部，下方连接用镍铬金属丝编制的小吊篮，可以时时检查样品的失重数据。载气和气封为N_2
。实验步骤为：①将天平归零，通气封气和载气，将加热炉以20°C/min的速率加热到720°C；②降下吊篮，将（5±0.5）g，粒径大小为0.9cm的样品立即放入吊篮内，盖上玻璃罩并迅速上升吊篮至炉膛中部；③天平示数保持稳定时，表明热解反应基本结束。

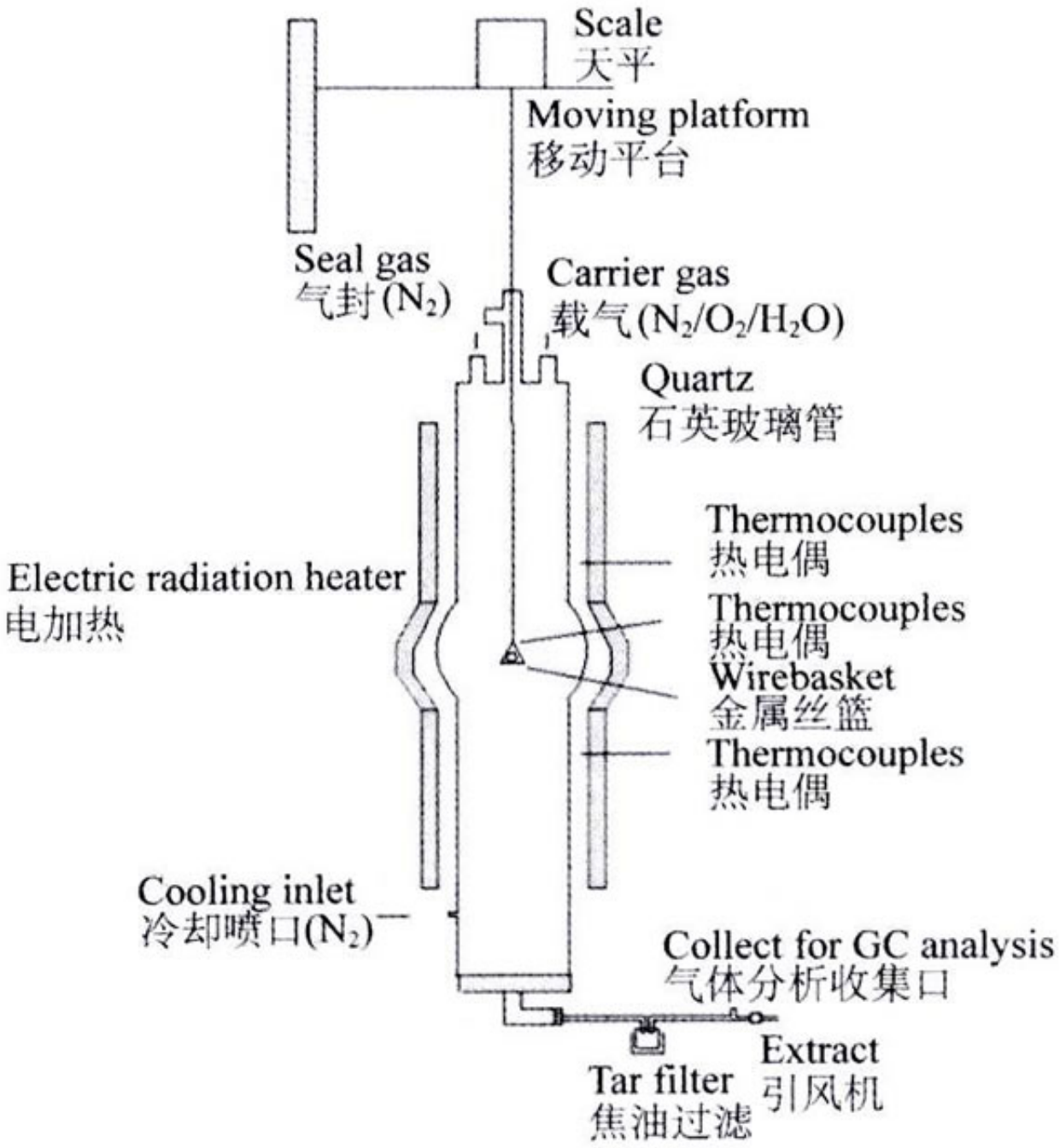
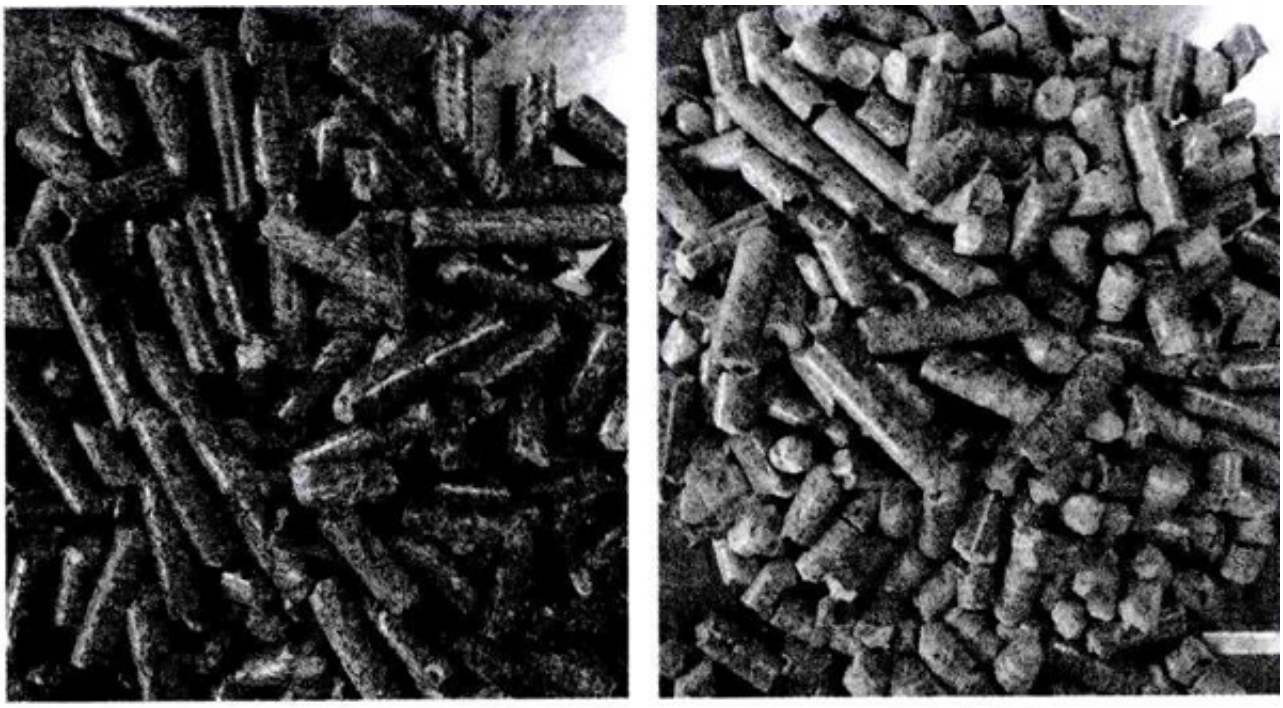


图 2　大颗粒热重实验台

1.2实验原料

生物质成型颗粒是由生物质原料压制成型，实验采用秸秆成型颗粒和木屑成型颗粒两种样品，如图3，木屑成型颗粒原料来自于林业废弃物和装修废料等，秸秆成型颗粒的原料多为农作物水稻和玉米废弃秸秆等。颗粒皆为圆柱体状，直径约为0.9cm，长度约为1.5cm。生物质成型颗粒和煤的工业分析及元素分析见表1。



(a) 秸秆　　(b)木屑

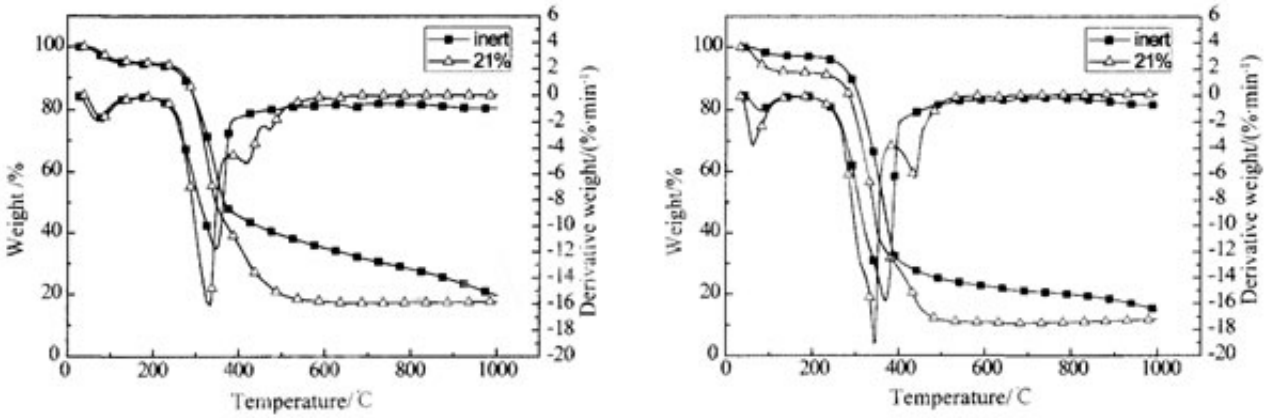
图 3　秸秆成型颗粒和木屑成型颗粒

表 1　燃料的工业分析和元素分析

燃料	工业分析/wt%				元素分析/wt%				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C_{ar}	H_{ar}	S_{ar}	N_{ar}	O_{ar}
秸秆成型颗粒	11.5	6.1	72.5	9.9	43.59	5.67	0.56	0.58	49.6
木屑成型颗粒	11.1	1.8	70.4	17.1	47.81	4.94	<0.1	1.04	44.61
潞安煤	4.03	20.89	12.55	62.53	66.56	3.38	1.42	2.34	25.65
动力 2#煤	9.54	23.16	23.1	44.2	52.59	3.63	1.03	1.14	8.91
神木煤	12.13	8.80	28.26	50.81	63.80	4.27	0.21	1.32	9.47

2实验数据分析

2.1TA热重实验分析



(a)秸秆成型颗粒　　(b)木屑成型颗粒

图 4　秸秆成型颗粒、木屑成型颗粒的热解 TG—DTG 曲线

如图4所示，分别为秸秆成型颗粒和木屑成型颗粒在惰性和21%氧气浓度下的失重曲线。惰性气氛条件下失重过程主要分为三个阶段：(1)预热干燥阶段，温度小于220°C，此阶段中水分受热缓慢析出，失重比例与样品工业分析中所含水分大体一致；(2)挥发分析出阶段，温度范围250～390°C，生物质中的纤维素、半纤维素和木质素等三种组分随着温度上升，以不同速率分别热解产生大量小分子气体和焦油，样品质量迅速下降，其中木屑成型颗粒的失重速率要比秸秆成型颗粒快；(3)碳化阶段，温度大于400°C，由于样品中还残留一部分剩余的挥发分未能快速热解，随着温度继续升高，剩余挥发分慢慢释放。在21%氧气浓度下，失重曲线的形状与惰性气氛下的失重曲线有明显不同，但同样可将失重过程分为三个阶段：(1)预热干燥阶段，温度范围和失重比例与惰性气氛下的基本一致；(2)有氧热解阶段，温度范围大致为250～370°C，由图中的DTG曲线可以看
出，21%O_2
浓度下在这个范围的DG峰值比惰性气氛下的峰值要高，可见由于有氧热解涉及到气固异相反应，所以其失重速率会比惰性气氛下的失重速率要快；(3)焦炭氧化阶段，温度范围大于370°C，此阶段内仍有部分残余的挥发分继续缓慢热解，但其主要的
失重原因还是随着温度的升高，
氧气与生物质焦炭发生了异相氧化反应，所以21%O_2浓度下的DTG在此温度范围会出现第二个峰值。

从表1可以看出，木屑成型颗粒的灰分含量小于2%，秸秆成型颗粒的灰分比例较高，达到6.1%，所以在有氧气氛下秸秆最终剩余质量会高过木屑成型颗粒；同时两类成型颗粒的挥发分含量均超过了70%，远远大于烟煤的28%；秸秆和木屑成型颗粒的固定碳含量分别为9.9%和17.1%，而煤的固定碳含量一般达到50%以上。工业分析中组分的不同决定生物质成型颗粒与煤在热解特性上的巨大差异。图5是三种具有代表性煤种在惰性气氛下的热解TG曲线，曲线由深至浅依次为神木煤、动力2#煤和潞安煤。以神木烟煤为例，从图中可以看出烟煤热解起始温度较高，在400°C左右才开始析出挥发分，同时由于挥发分含量少，析出挥发分质量也只占到总质量的25%，动力2#煤和潞安煤析出的量则更少。

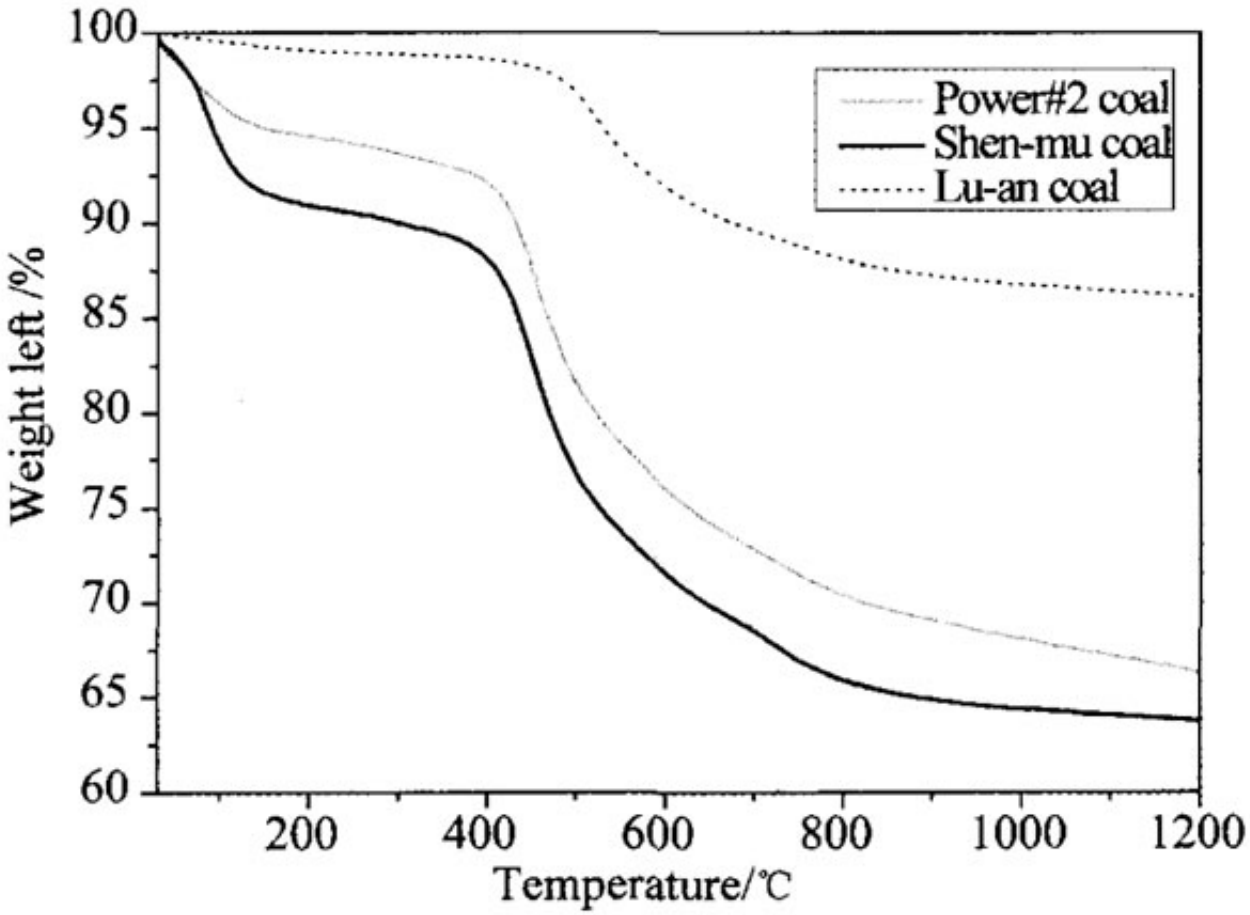


图 5　煤的热解 TG 曲线[3]

根据这些热解特性，可以看出在实际工业锅炉的燃烧过程中，生物质成型颗粒的热解起始温度相比于煤较低，更易

着火，同时会在炉排前段析出大量的挥发分。从炉型设计和运行方面考虑，生物质锅炉需要有更大的均相燃烧空间和停留时间，如果继续用煤的燃料特性理论来指导设计生物质锅炉时，就会出现挥发分不能充分燃烧而冒黑烟、CO增多等现象。对于不同热解特性的生物质成型颗粒，还要适当调整配风以满足挥发分燃烧所需要的氧量。

2.2大颗粒热重实验分析

本文所用到的大颗粒热重实验台与TA热重分析仪相比，最大区别在于大颗粒热重实验台可以对厘米级的颗粒进行实验，考虑颗粒大小、形状对热解特性的影响，同时可以模拟生物质成型颗粒进入链条锅炉中的实际升温条件，从而更能准确地研究生物质成型颗粒在层燃过程中热解受传质传热的影响。如图6分别为秸秆成型颗粒与木屑成型颗粒的大热重失重曲线与TA热重曲线进行对比，实验均为在惰性气氛下进行。通过对比可以发现，秸秆成型颗粒和木屑成型颗粒在TA热重热解完成后的剩余质量百分比占到16%～19%，基本为灰分和焦炭的质量百分比之和，而两者在大颗粒热重的热解剩余质量百分比均为28%～30%，即挥发分未能完全热解析出。可见颗粒生物质不同于粉状生物质，在挥发分析出过程中部分焦油被颗粒中的孔隙阻塞并团聚停留在焦炭中，使得焦炭的质量分数增加。由于生物质成型颗粒的热解过程更接近于实际层燃过程，所以在计算热解反应动力学参数时可以以大热重实验曲线为基础，更真实地反映出对应的热解失重过程。

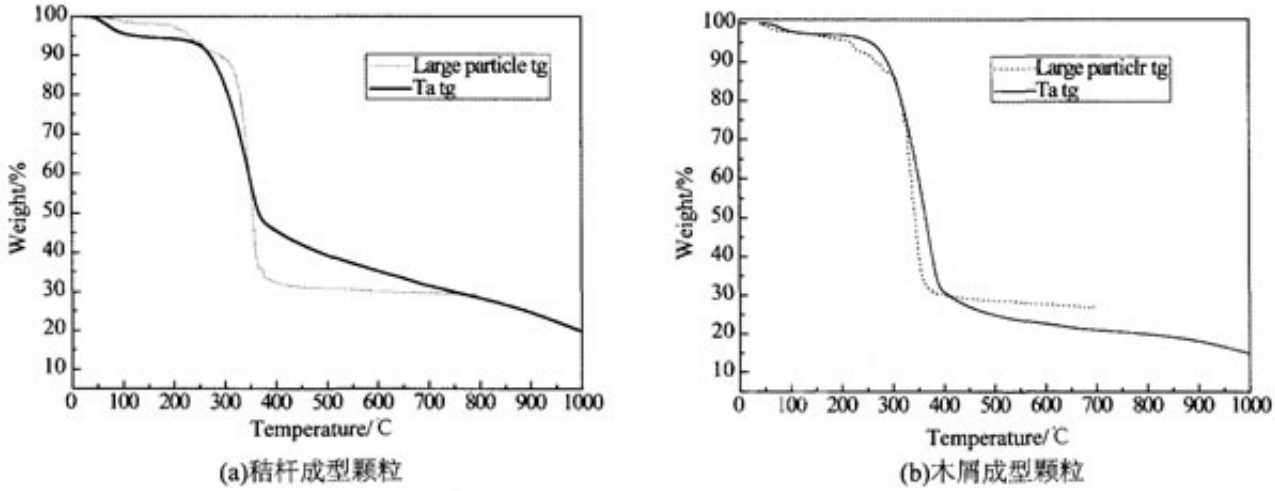


图 6　秸秆成型颗粒、木屑成型颗粒在大颗粒热重实验台和 TA 热重分析仪的 TG 曲线（0% O_2）

2.3反应动力学参数计算

生物质成型燃料模型中，采用单方程模型描述挥发分析出过程，而反应速率常数用阿累尼乌斯公式表示。热解动力学方程可表示为：

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{1}$$

质量转化率 α 表示为：

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \tag{2}$$

反应速率常数 k 为：

$$k = A\exp(-E/RT) \tag{3}$$

式中，m_0 表示初始质量，m_t 表示瞬时质量，m_f 表示最终质量；E 为活化能（kJ/mol）；t 为热解过程的时间（s）；T 为时刻 t 对应的热解温度（K）；k 为化学反应常数；A 为指前因子（s^{-1}）；R 为普适气体常数（kJ/mol·K）。$f(\alpha)$ 为动力学模型函数，表示物质反应速率与 α 之间所遵循的函数关系（见表2）。

表2 常用的动力学机理函数[9-10]

函数名称	机理	符号	反应机理方程 $g(\alpha)=kt$	速率方程 $f(\alpha)$
抛物线法则	一维扩散	D1	$\alpha^2=kt$	$f(\alpha)=\alpha^{-1}/2$
Valensi 方程	二维扩散	D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=kt$	$f(\alpha)=(-\ln(1-\alpha))^{-1}$
Jander 方程	三维扩散	D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$	$f(\alpha)=3/2(1-\alpha)^{2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$
G－B 方程	三维扩散	D4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}=kt$	$f(\alpha)=3/2((1-\alpha)^{-1/3}-1)^{-1}$
Mample 单行法则	随机成核	F1	$-\ln(1-\alpha)=kt$	$f(\alpha)=1-\alpha$

由方程(1)和方程(3)可得方程(4)：

$$\frac{d\alpha}{dt}=Af(\alpha)e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4}$$

将加热速率 $\beta=dT/dt$ 代入方程(4)，可得方程(5)。

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}e^{-\frac{E}{RT}}dT \tag{5}$$

采用积分方法 Coats-Redfern 法[11] 分析，方程(5)经过整理变为：

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2}=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[1-\frac{2RT}{E}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{6}$$

$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} \tag{7}$$

因为 $2RT/E$ 项数值很小，可被忽略，于是方程(6)简化为：

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2}=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT} \tag{8a}$$

方程(8a)转化为线性函数为：

$$F(x)=C+DX \tag{8b}$$

其中，$F(x)=\ln[g(a)/T^2]$，

$C=\ln(AR/\beta E)$，

$D=-E/R$ 及 $X=1/T$

由此可确定指前因子 A 和活化能 E。

接下来采用 Malek 法[9] 选择最佳的机理模型。Malek 法描述如下：

由方程(5)和方程(7)可得方程(8c)：

$$g(\alpha)=\frac{RT^2}{E\beta}\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{f(\alpha)} \tag{8c}$$

当 $\alpha=0.5$ 时，

$$g(0.5)=\frac{RT_{0.5}^2}{E\beta}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}\frac{1}{f(0.5)} \tag{9}$$

式中 $T_{0.5}$ 和 $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}$ 为 $\alpha=0.5$ 时的温度和反应速率。

方程(9)被方程(8c)相除，可得方程(10)：

$$y(\alpha)=\left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}}=\frac{f(\alpha)\cdot g(\alpha)}{f(0.5)\cdot g(0.5)} \tag{10}$$

根据 5 种固态反应动力学模型，由方程 10 可得到 5 种 $y(\alpha)-\alpha$ 曲线图，将曲线与实验曲线进行对比，图 7 为在 21% O_2 气氛下时秸秆成型颗粒在 332～371 ℃温度区间的 $y(\alpha)-\alpha$ 曲线图。图中 F1 反应模型与实验曲线较吻合，所以在该温度段选取 F1 的 $f(\alpha)$ 作为动力学机理函数。最终根据方程 8(b)画出线性函数，如图 8，得到动力学参数 E 和 A。其它动力学模型函数的确定方法与上述类似。

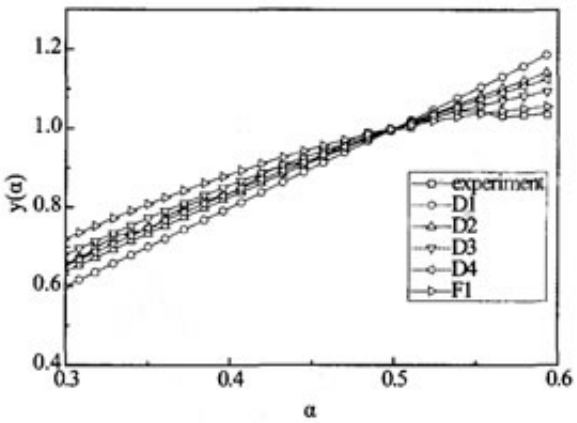


图 7　秸秆成型颗粒的 $y(\alpha)-\alpha$ 曲线(21% O_2)

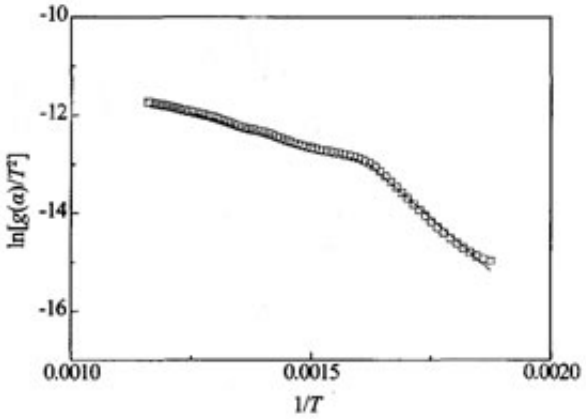


图 8　秸秆成型颗粒热解参数求解示例(21% O_2)

表 3 列出了通过 TA 热重曲线得到的惰性和有氧环境下两种生物质成型颗粒的热解动力学参数，其中大多数的实验数据能用随机成核模型较好地描述。由大颗粒热重实验分析中可知，在实际层燃过程中的热解过程更接近于大颗粒热重实验结果，所以需要通过大颗粒热重曲线计算得到表 4，从而进一步为数值模拟提供准确的热解反应动力学参数。

表 3　生物质成型颗粒的热解动力学参数(TA 热重)

生物质	氧量/%	温度区间/K	E/(kJ·mol^{-1})	A/s^{-1}	速率方程 $f(\alpha)$	相关系数
秸秆成型颗粒	0	529～654	50.33	5.99×10^{1}	$1-\alpha$	-0.9797
		654～833	2.68	3.71×10^{-5}	$3/2(1-\alpha)^{2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	0.98813
	21	533～615	71.44	7.37×10^{3}	$1-\alpha$	-0.99291
		615～863	22.74	1.8×10^{-1}	$1-\alpha$	-0.99738
木屑成型颗粒	0	526～667	63.80	9.06×10^{2}	$1-\alpha$	-0.99322
		667～800	3.97	1.32×10^{-4}	$3/2(1-\alpha)^{2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	-0.96387
	21	540～637	60.91	7.9×10^{2}	$1-\alpha$	-0.99234
		637～727	16.87	5.19×10^{-2}	$1-\alpha$	-0.96678

表 4　生物质成型颗粒的热解动力学参数(大颗粒热重)

生物质	氧量/%	温度区间/K	E/(kJ·mol^{-1})	A/s^{-1}	速率方程 $f(\alpha)$	相关系数
秸秆成型颗粒	0	588～637	84.75	9.25×10^{4}	$1-\alpha$	-0.91210
		637～754	1.37	4.86×10^{-4}	$1-\alpha$	-0.95258
木屑成型颗粒	0	556～662	88.86	9.43×10^{4}	$1-\alpha$	-0.94257
		662～784	1.39	4.81×10^{-4}	$1-\alpha$	-0.97656

3结论

本文通过TA热重分析仪和大颗粒热重实验台，分别对秸秆和木屑两类成型颗粒进行了热解实验研究，分析总结了生物质成型颗粒与煤不同的热解特性，以及氧气浓度、颗粒大小对热解的影响，并应用热分析动力学方法计算得到热

解反应动力学参数。主要结果表明：

(1)生物质成型颗粒与煤相比，热解起始温度较低，更易着火，能析出更多的挥发分，其中木屑成型颗粒的失重速率要比秸秆成型颗粒快；

(2)生物质成型颗粒由于受到传质传热的影响，在大颗粒热重实验台上的热解过程中挥发分未能全部析出，在一定程度上更能体现实际层燃过程中生物质成型颗粒的热解失重变化；

(3)通过热分析动力学方法选择最匹配的动力学机理函数，从而得到热解反应动力学参数，为数值模拟的热解模型提供合理参数。

针对成型颗粒挥发分析出较多且较快的特点，在生物质锅炉设计时需要特别关注均相空间的清洁高效燃烧。一方面可以通过数值模拟为设计匹配不同生物质种类的炉拱形状提供参考，加强炉膛内挥发分与空气的混合；同时适当调节一次风量，在床层上方形成还原气氛区控制NOx生成，在炉膛上部加入二次风，使可燃气体燃尽。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/127472.html