

生物质成型燃料热解与燃烧特性研究

杨帅，甘云华，杨泽亮

华南理工大学电力学院

摘要：利用NETZSCH STA409PC型热重-差热分析仪对由木屑、秸秆等农林废弃物制成的生物质成型燃料的热解与燃烧过程进行热重分析。对TG、DTG曲线进行分析，结果表明生物质成型燃料热解过程分为干燥、热解与炭化3个阶段，热解过程随着升温速率升高出现热滞后现象。对热解剧烈失重区间建立了反应动力学模型，求解出此温度区间的表观活化能、频率因子等动力学参数，生物质成型燃料燃烧过程出现两次明显失重过程。

在煤炭、石油等化石能源日益枯竭和环境问题日趋严重的背景下，生物质能作为唯一可储存、可运输的可再生能源，其高效转换和洁净利用已经被全社会广泛关注^[1~3]。生物质能的技术研究和开发利用已成为世界重大热门课题之一，许多国家都制订了相应的开发研究计划，如日本的阳光计划、印度的绿色能源工程、巴西的酒精能源计划等，其中生物质能源的开发利用都占有相当大的比重。我国作为一个农业大国，生物质能资源十分丰富，生物质能资源潜力折合7亿吨标准煤左右，而目前年实际使用量仅为2.2亿吨标准煤左右。因此，我国的生物质资源的利用还有很大的开发潜力^[4]。

生物质燃料可分为气化燃料、液化燃料与固化燃料。目前，在技术经济上最可行的生物质能利用技术就是固化——生物质致密成型燃料技术。该技术是将低能量密度的生物质（如农林废弃物）作为原材料，经过粉碎、烘干、混合、挤压等工艺，制成具有高能量密度的产品——生物质成型燃料（Biomass Moulding Fuel，简称“BMF”）。这种生物质成型燃料克服了一般农作物秸秆、木屑等的疏松、密度小、单位体积热值低的缺点，具有强度大、便于贮运和装卸、形状和性质均一等优点。而且其能量密度较加工前要大10倍左右，燃烧后排放的烟灰和SO₂远低于重油，适合于工业锅炉使用，是一种可直接燃烧的新型清洁燃料，可以看作一种绿色煤炭，一种新型洁净能源。

本文运用热重分析法研究生物质成型燃料颗粒的燃烧和热解特性，计算得到着火温度、燃尽温度、燃烧稳定性判别指数和综合燃烧特性指数，并利用线性拟合方法计算获得动力学参数（表观活化能E、频率因子A），判断燃烧反应机理及影响因素，为生物质能的优化利用、生物质成型燃料流化床高效燃烧与生物质锅炉设计提供理论依据。

1实验系统

1.1实验材料及装置

实验材料选取广州某集团的直径为12mm的棒状生物质成型燃料，其由木屑、玉米秸秆与稻杆等农林废弃物粉碎混合压制而成，密度为1.1~1.4t/m³，热值约为4100±100kcal/kg。生物质成型燃料研磨至粒度为80~120目（0.12~0.18mm），其元素分析与工业分析见表1。实验仪器采用德国Netzsch公司生产的NETZSCH STA409PC型热重-差热分析仪，主要技术指标为：测量温度范围TG-DSC：25~1550；加热速率0.01~50K/min；实验气氛：动态/静态/真空，氧化、还原、惰性；天平称量范围0~18g；控制热电偶，S型（Pt/PtRh）。

表1 成型生物质燃料的元素分析与工业分析

工业分析/%						元素分析/%			
C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	M _{ad}	FC _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	
47.90	5.21	36.37	0.24	0.06	7.44	16.66	73.12	2.78	

1.2试验条件

实验初温40℃，终温800℃，升温速率分别为10℃/min、20℃/min及30℃/min。热解实验气氛为80mL/min的高纯氮气，燃烧实验气氛为氧气20mL/min；氮气80mL/min。

2热解特性实验结果及分析

2.1热解实验结果

生物质成型燃料由木屑、秸秆等农林废弃物压制而成，其主要成分为纤维素、半纤维素和木质素等。热解后的产物主要有可燃气体、液体焦油和固体焦炭^[5]。
在10 /min、20 /min及30 /min升温速率下，生物质成型燃料的热解特性曲线如图1和图2所示。

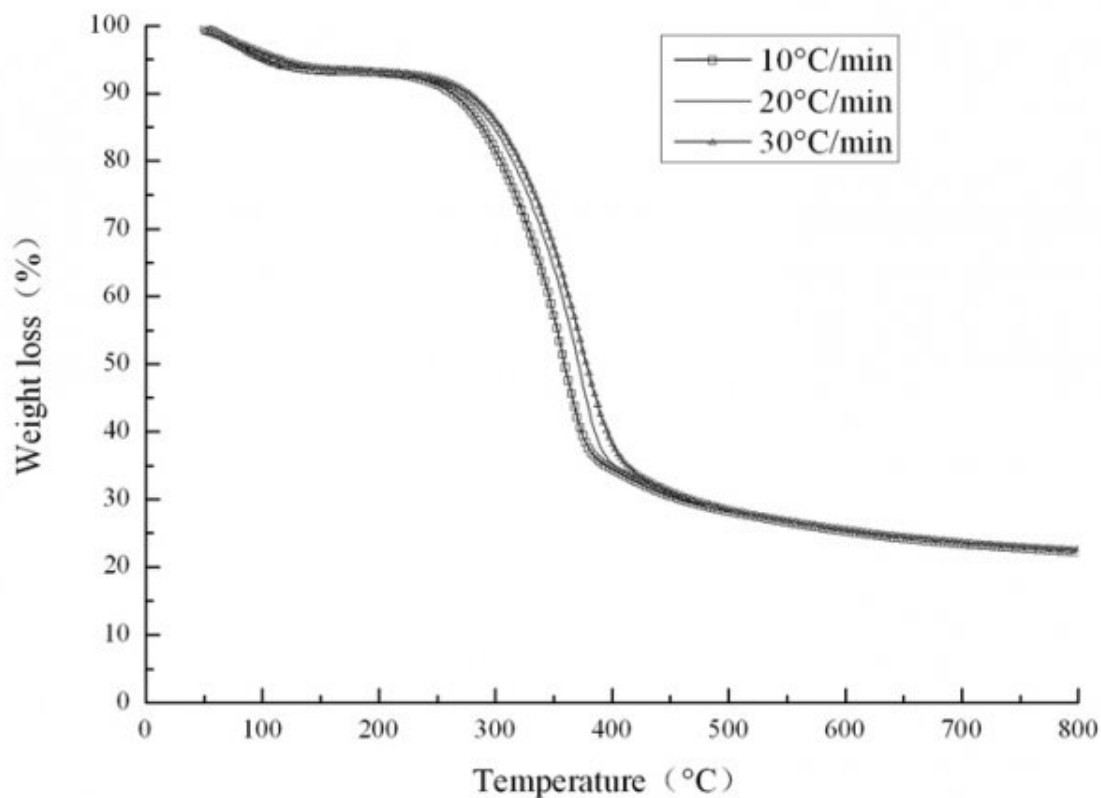


图 1 不同升温速率下的热解失重曲线

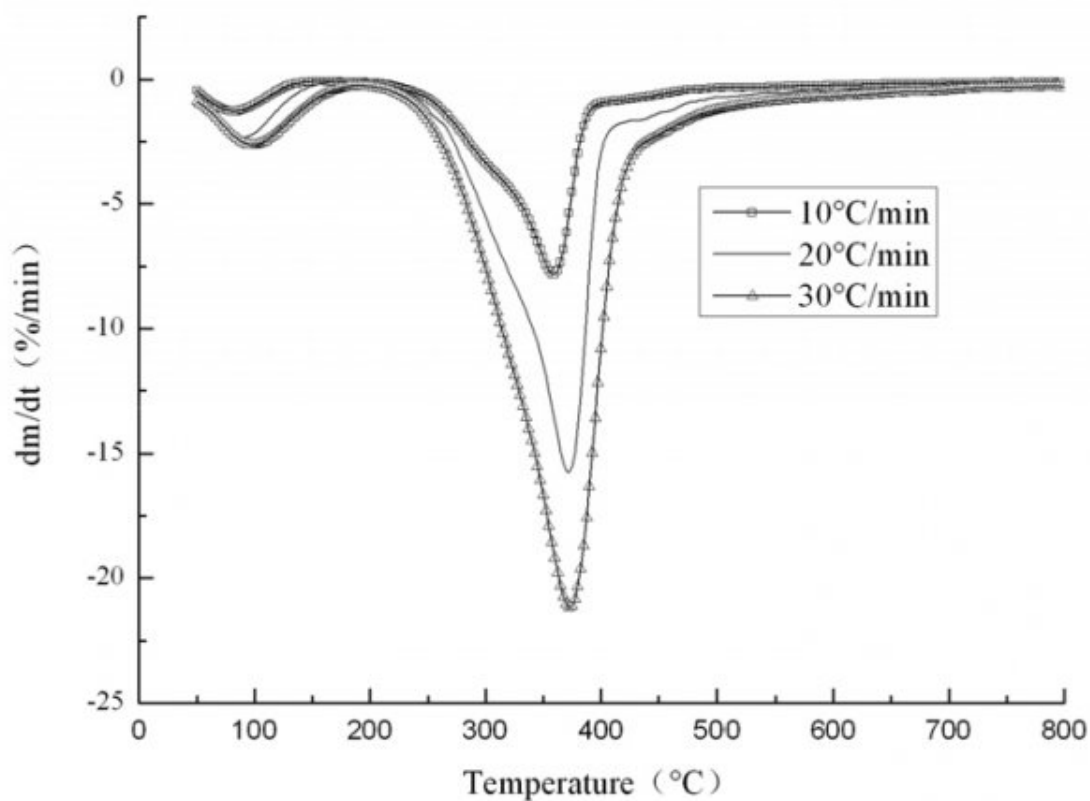


图 2 不同升温速率下的热解失重速率曲线

2.2热解特性分析

由图1中TG曲线分析得出生物质成型燃料颗粒的质量变化，其热解失重过程明显的分为3个阶段：干燥阶段、热解阶段与炭化阶段，如图3所示。

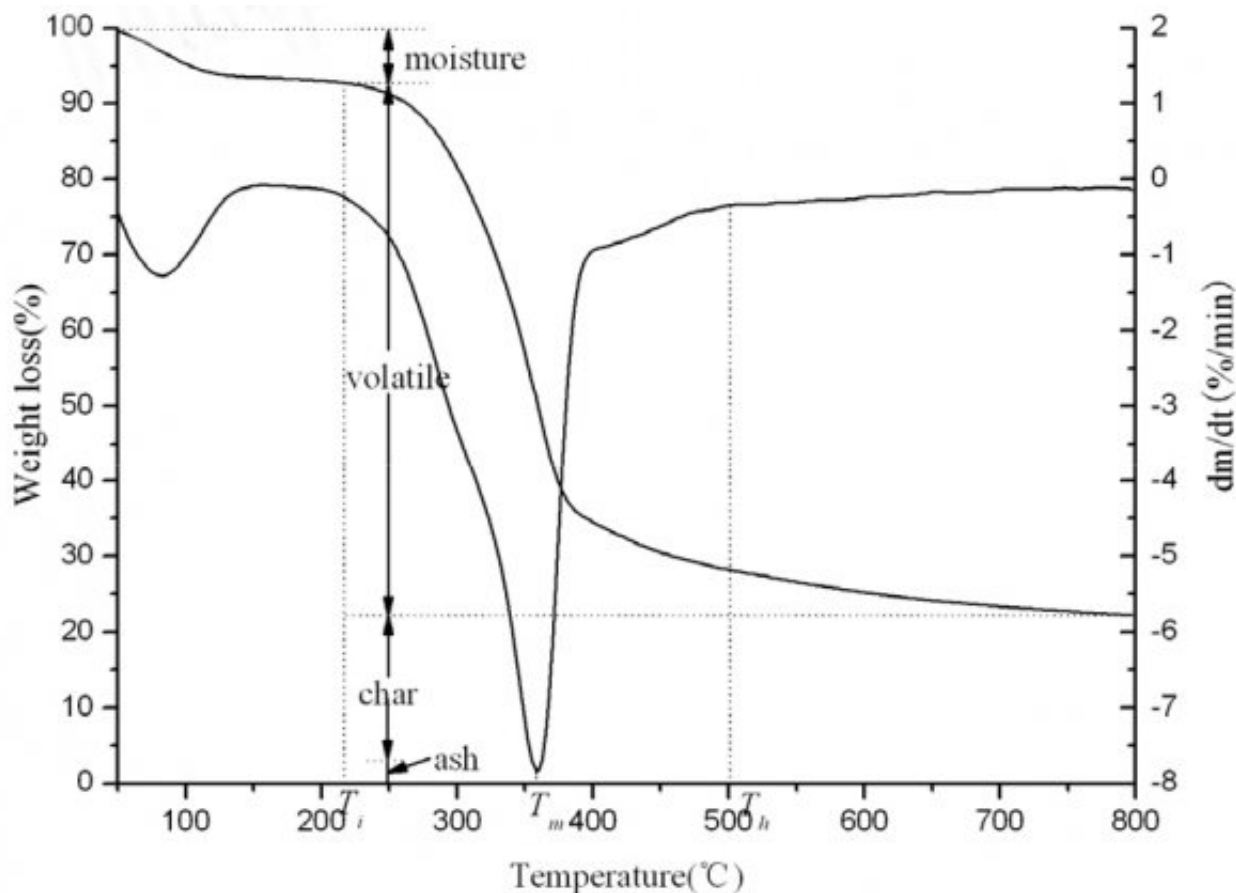


图 3 热解过程示意图

(1)干燥阶段

生物质成型燃料在40 ~ 120 °C 温度区间出现小的失重，此过程中生物质成型燃料受热升温，伴随试样内部水分挥发，试样失重率约为7.5%，与试样工业分析中水分的含量大致相同。此阶段表现在DTG-T曲线上为一个小的失重峰。紧接着在120 ~ 220 °C 温度区间，水分蒸发后，试样平稳升温。这个阶段TG曲线变化平缓，试样发生微量失重，约为1%。同时伴随着生物质成型燃料颗粒解聚及“玻璃化”转变这一缓慢过程。

(2)热解阶段

随着温度的继续升高，在220 ~ 550 °C 温度区间，生物质成型燃料开始热解，大量挥发分析出。从TG曲线可以看出试样失重明显，失重率达60%。其中在200 ~ 260 °C 时半纤维素首先热解，开始放热的反应温度约为220 °C；纤维素在240 ~ 350 °C

时热解，约在275 °C

开始放热反应，分解剧烈；木质素在250 ~ 500 °C

热解，310 °C 左右开始放热反应^[6]。DTG曲线出现明显的失重峰，失重变化率很大。

(3)炭化阶段

试样温度升至550 °C 以后，热解反应已基本完成，残留物缓慢分解，最后生成焦炭和灰分。试样质量变化微小，此时微分值也变化缓慢。试样最后重量约为总重的20%，和工业分析中固定碳与灰分的重量一致。

2.3升温速率对热解过程的影响

升温速率对热解的影响比较复杂。升温速率提高，样品颗粒达到热解所需温度的响应时间变短，有利于热解；但是，升温速率的增加使颗粒内外的温差变大，颗粒外层的热解气来不及扩散，有可能影响内部热解的进行。因此，生物质热解的快慢取决于这两个相反过程的主次关系^[7]。

由图1和2看出，在升温速率10 /min、20 /min和30 /min情况下，各工况的TG和DTG曲线具有一致的变化趋势，但试样热解反应开始的温度和热解的温度区间存在差异。随着热解升温速率的提高，各个阶段的反应起始和终止温度也提高了10~20 。这是因为升温速率越大，试样颗粒达到热解所需温度的响应时间越短，但同时由于颗粒内外的传热温差和温度梯度，导致热滞后效应影响内部热解的进行。

2.4热解动力学分析

根据热解曲线，可以求解生物质成型燃料热解的反应动力学参数。假设认为表示化学反应速率与温度关系的Arrhenius方程可用于热解反应。根据热分析动力学理论，对于固相反应其反应动力学方程可以表示为：

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

$$\alpha \text{ 为试样在实验中总的质量变化率: } \alpha = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

式中, m_0 ——试样初始质量, mg; m_τ ——试样任一时刻的质量, mg; m_f ——试样的终止质量, mg。

其反应速率与温度和时间的关系用 Arrhenius 方程表示:

$$k = A \exp[-E/(RT)] \quad (3)$$

式中, E ——活化能, J/mol; A ——频率常数, 1/min; R ——气体常数, 8.314J/(mol·K); T ——绝热温度, K。

$$\text{实验温度: } T = T_0 + \beta t \quad (4)$$

$$\text{即: } dT/dt = \beta$$

式中, T_0 ——TG 曲线偏离基线的始点温度, K; β ——加热速率, K/min。

于是得到非等温条件下的两个常用动力学方程式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp(-E/RT) \quad (5)$$

本文采用 Coats-Redfern 积分方法，设 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ ，生物质热解反应可视为一级反应^[8]，即： $f(\alpha) = (1 - \alpha)$

则式（5）变为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)(1 - \alpha) \quad (6)$$

对式（6）积分整理得：

$$\ln\left[-\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

对一般的反应温区和大部分的 E 值而言， $\frac{2RT}{E} \ll 1$ ，

$\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ 可近似为常数^[9]。 $\ln\left[-\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，得到一条直线，求得反应表观活化能 E 和频率因子 A ^[10]。

并令， $Y = \ln\left[-\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right]$ ， $X = \frac{1}{T}$ ，

$$a = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]，b = -\frac{E}{R}，$$

则式（7）可简化为： $Y = aX + b$ (8)

热动力学参数分析结果见表 2。

表 2 热解动力学参数

加热速率/温度范围/ ℃·min ⁻¹ ℃	拟合方程	R	活化能 /kJ·mol ⁻¹	Arrhenius 常数/min ⁻¹
10 250~400	Y=6.37232X+2.72838	0.98804	52.99	9.76×10 ⁵
20 250~400	Y=5.99343X+3.55326	0.97808	49.84	4.19×10 ⁶
30 250~400	Y=5.68647X+4.19329	0.98035	47.28	1.13×10 ⁷

用一级反应动力学模型通过积分法计算热解动力学参数。结果表明升温速率对活化能没有显著影响，其差别主要由计算导致，生物质成型燃料热解反应的活化能较低，容易热解。

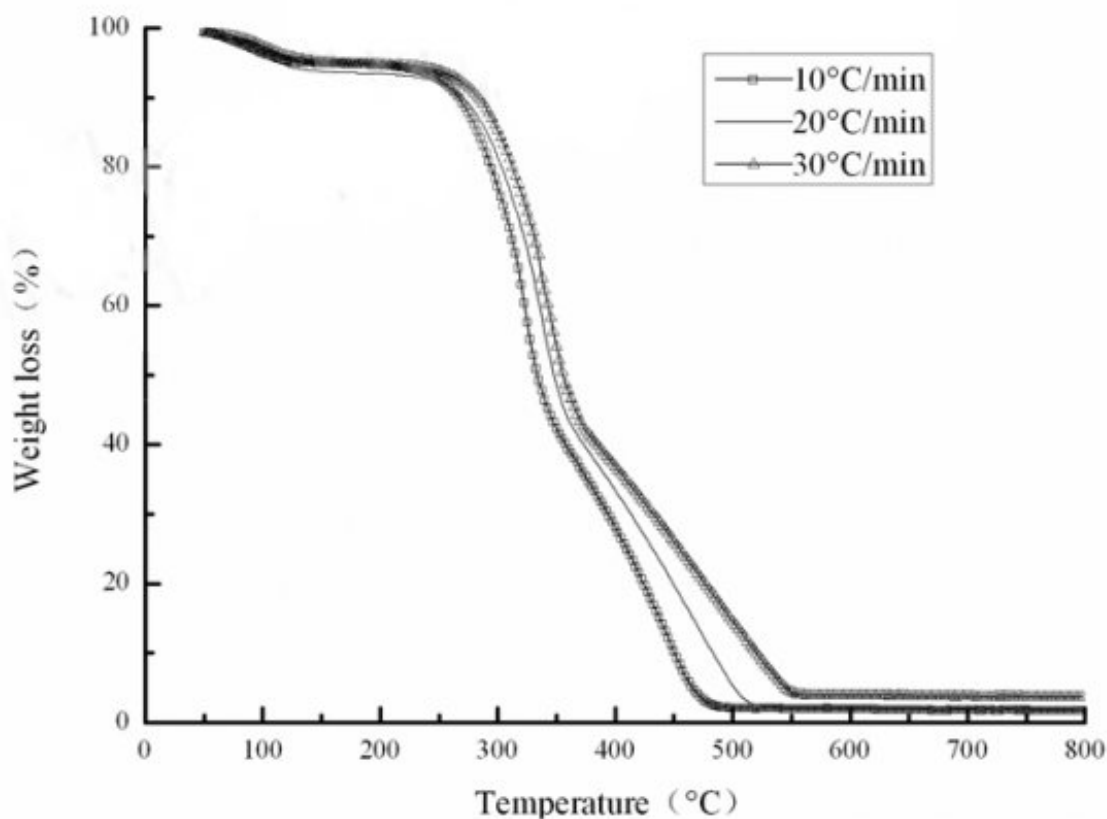


图 4 不同升温速率下的燃烧失重曲线

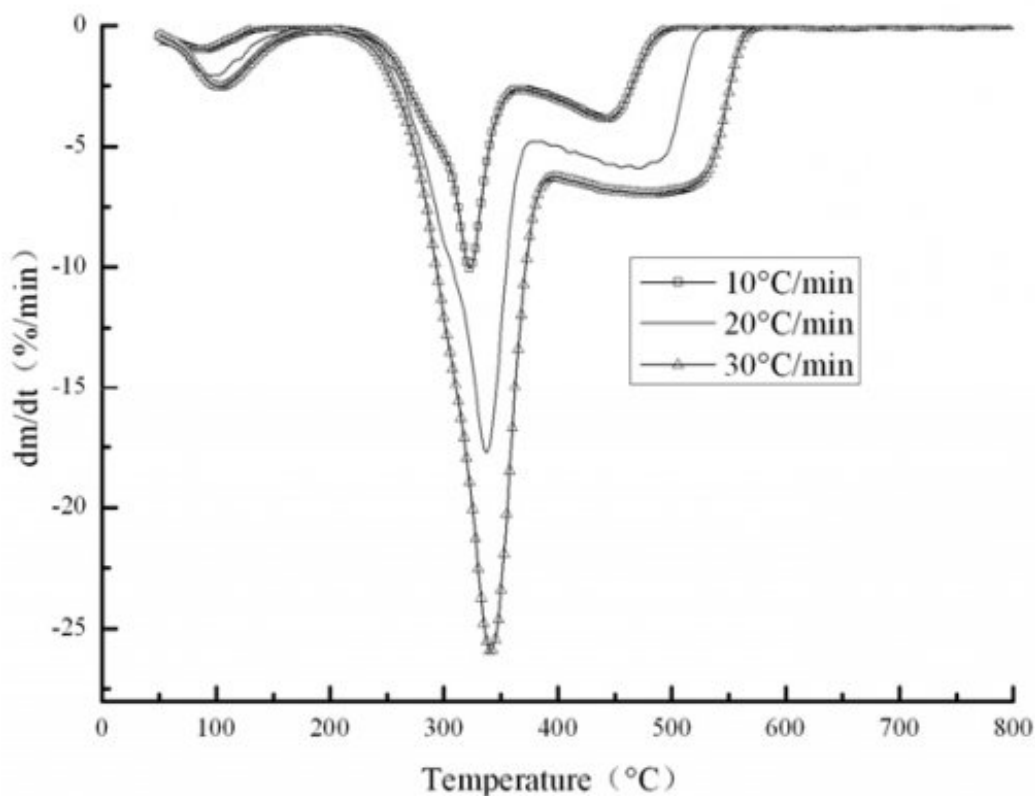


图 5 不同升温速率下的燃烧失重速率曲线

3 燃烧特性试验结果与分析

3.1 燃烧实验结果

在10 /min、20 /min及30 /min升温速率下，生物质成型燃料的燃烧特性曲线如图4和图5所示。

3.2 燃烧特性分析

由图4中TG曲线分析得出生物质成型燃料颗粒的质量变化，其燃烧失重过程明显分为4个阶段：干燥阶段、挥发分析出燃烧和固定碳燃烧阶段。其中挥发分析出燃烧阶段温度范围为240 ~ 350 ，该温度区间失重率50%左右；350 ~ 470 区间为剩余固定碳燃烧阶段，各区间无明显界限，彼此交叉。最终试样剩余2% ~ 3%，与其工业分析中灰分比例相吻合。DTG曲线出现两个失重峰，分别对应挥发分和固定碳的燃烧失重峰。DTG曲线的峰值代表燃烧速率的最大值，可见挥发分更易着火燃烧，且燃烧更为猛烈。

升温速率对生物质成型燃料燃烧过程的影响与对热解过程的影响规律一致，升温速率越大，燃烧失重速率就越大，生物质成型燃料着火温度和燃尽温度都向高温侧推移。

3.3 燃烧特征参数

(1)着火温度 T_i 、燃尽温度 T_h 和最大失重速率温度 T_m 生物质成型燃料的着火温度和燃尽温度用NETZSCH Proteus热分析软件计算得到。

最大失重速率温度 T_m 是反映试样特性的一个重要参数点，与反应过程中最快反应速度点相对应，在DTG曲线上表现为最低峰值点，如图3所示。

(2)燃烧稳定性判别指数 R_w 以纯碳的测试参数为基准，用燃烧稳定性的判别指数 R_w 对生物质成型燃料燃烧稳定性进行分析^[11]。

$$R_w = \frac{655}{T_i} \times \frac{763}{T_m} \times \frac{(dm/dt)_{\max}}{8.73} = 5.72 \times 10^4 \times \frac{(dm/dt)_{\max}}{T_i T_m} \quad (9)$$

式中，655——热分析法测得碳粉的着火温度，℃；763——碳粉最大燃烧速率下对应的温度，℃； $(dm/dt)_{\max}$ ——最大燃烧速率 mg/min；8.73——碳粉在燃烧峰下的最大失重速率 (mg/min)； R_w ——燃烧稳定性判别指数，mg/(min/K²)。

燃烧稳定性的判别指数 R_w 值越大，代表燃烧越稳定，即生物质燃料的燃烧稳定性越好。

(3) 综合燃烧特性指数

参考文献[12, 13]采用综合燃烧特性指数 S_N 可以全面评价试样的燃烧情况。 S_N 值越大说明燃料的燃烧特性越佳。

$$S_N = \frac{(dm/dt)_{\max}(dm/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \quad (10)$$

式中， S_N ——综合燃烧特性指数； $(dm/dt)_{\text{mean}}$ ——平均燃烧速率，mg/min。

生物质成型燃料在不同升温速率下的燃烧特征参数见表 3。

表 3 燃烧特征参数

加热速率/ ℃·min ⁻¹	T_i /℃	T_m /℃	T_e /℃	$(dm/dt)_{\max}$ /mg·min ⁻¹	$(dm/dt)_{\text{mean}}$ /mg·min ⁻¹	R_w	S_N /mg·(min ² ·K ³) ⁻¹
10	292	322	481	1.15	0.31	0.70	1.48×10^{-9}
20	298	337	519	1.86	0.53	1.06	3.82×10^{-9}
30	298	340	569	2.34	0.71	1.32	6.60×10^{-9}

4结论

- (1) 生物质成型燃料热解过程大致分为3个阶段：干燥阶段、热解阶段与炭化阶段，试样失重主要发生在热解阶段。
- (2) 生物质成型燃料燃烧过程有两个明显的失重峰，分别为挥发分析出燃烧和固定碳燃烧过程。

(3)生物质成型燃料热解过程中，随着升温速率的升高，由于传热滞后效应，生物质成型燃料各特征温度都有所升高，热解和燃烧过程的失重曲线都会向高温一侧偏移。

(4)用一级反应动力学模型计算得出热解动力学参数的相关系数均大于0.97，生物质成型燃料热解符合一级反应动力学模型。文中求解了生物质成型燃料的燃烧稳定性判别指数和综合燃烧特性指数，可以与其它标准燃料对比，以此判别生物质成型燃料的燃烧特性。

参考文献

- [1]Gross R , Leach M , Bauen A.Progress in renewable energy[J].Environment International , 2003 , 29(1).
- [2]Yoko Yamas , Y Ogit , Nalampoon A.Biomass energy Potential in Thailand[J].Biomass and Bioenergy , 2000 , 18(5).
- [3]Mitchell C P , Bridgwater A V , Mackie K L eds.Developments in Thermochemical Biomass Conversion[M].London : Chapman&Hall , 1996.1509 ~ 1524.
- [4]骆仲决 , 周劲松 , 王树荣 , 等.中国生物质能利用技术评价[J].中国能源 , 2004 , 26(9) : 39 ~ 42.
- [5]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.
- [6]南京林产工业学院.木材热解工艺学[M].北京 : 林业出版社 , 1983.
- [7]于娟 , 章明川 , 沈铁 , 等.生物质热解特性的热重分析[J].上海交通大学学报 , 2002 , 36(10) : 1475 ~ 1478.
- [8]孙才英 , 史桂香 , 武兰在 , 等.杨木热分析[J].东北林业大学学报 , 1998 , 26(1) : 38 ~ 41.
- [9]周晓文 , 李学萍 , 林原 , 等.聚合物膜中CdS超微粒的制备及光物理性质研究[J].半导体学报 , 1994 , 15(12) : 858 ~ 863.
- [10]胡荣祖 , 史启祯.热分析动力学[M].北京 : 科学出版社 , 2001.
- [11]林鹏.秸秆类生物质层燃燃烧特性的实验研究[D].上海交通大学硕士论文 , 2008.
- [12]郭朝令 , 屈卫东 , 杨宏民.电站锅炉燃煤特性的热重分析法研究[J].华中电力 , 1999 , 12(4) : 45 ~ 49.
- [13]张全国 , 马孝琴.金属化合物对煤矸石燃烧动力学特性的影响[J].环境科学学报 , 1999 , 19(1) : 72 ~ 76.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/130438.html>