

不同种类生物质的燃烧特性分析

王连勇, 孙文强, 蔡九菊

(东北大学冶金学院)

摘要：通过热重分析方法研究了不同种类的生物质在不同燃烧条件下的燃烧过程及其动力学特性。在升温速率分别为20、30和40℃/min，加热终温900℃的条件下，得到了不同种类的生物质燃烧的TG、DSC曲线，研究了加热速率和含氧量对燃烧过程的影响，建立了生物质燃烧的反应动力学方程，由Coats-Redfern积分法得到了生物质燃烧动力学参数，分析了不同试样的活化能和频率因子。

随着化石能源日趋减少和人类大量使用矿物燃料带来的环境问题日益严重，特别是近几年石油和煤炭价格直线上升，迫使各国政府开始关心、重视替代能源生物质能源的开发利用。我国生物质资源丰富，仅农作物秸秆年产量就达6亿t以上，并且生物质是一种可再生能源，资源丰富，品种多样。生物质能最常用的利用方式还是直接燃烧，而大规模的集中燃烧包括用于工业炉燃烧和与煤炭混烧。

因非等温热重试验可以消除样品间的误差，所以文章对不同种类的生物质在氮气与氧气混合气氛中进行了不同升温速率下的非等温热重试验。并采用Coats-Redfern法得到了反映各种生物质燃烧特性的动力学参数，为设计和开发燃烧不同种类的生物锅炉提供理论支持。

1实验

试验采用的生物质分别为加工过的锯末颗粒、刨花颗粒、稻壳颗粒和秸秆颗粒以及未加工的锯末和稻壳，在进行试验之前将样品磨细并混合均匀。试样粒径小于100目，每次称取试样 15 ± 0.5 mg。生物质工业分析见表1。

表1 生物质的工业分析

试样品号	试样名称	M	A	V	FC
1	锯末颗粒	6.31	5.63	77.69	10.37
2	刨花颗粒	7.33	1.12	84.79	6.76
3	稻壳颗粒	5.8	1.83	81.86	10.51
4	锯末（未加工）	7.14	3.84	84.44	4.58
5	稻壳（未加工）	10.05	18.99	66.09	4.87
6	秸秆颗粒	10.05	14.93	71.24	3.78

生物质的热重分析采用的仪器是由德国耐驰公司生产的409PC热重分析仪。仪器测定的温度范围：20~1550℃，加热速率范围：0.1~50K/min。试样的起始温度为35℃，终止温度为900℃，升温速度为20、30和40℃/min，载气为氮气与氧气混合气体，氧气含量为15%、20%和33%。

2结果与分析

2.1实验结果

生物质燃料具有高的含氧量和高的有机挥发分，将在燃烧阶段产生大量的挥发物气体。既发生在燃料加热热解过程释放的挥发分相燃烧，同时在焦炭氧化过程发生固体多相燃烧。挥发分的燃烧非常迅速，几乎同挥发分析出速度一样，而焦炭的氧化则要慢得多。生物质燃烧可分为3个阶段，第1个阶段为脱水阶段，第2个阶段为挥发分析出燃烧阶

段, 第3个阶段为焦炭燃烧阶段。

2.1.1 生物质颗粒在不同升温速度下的燃烧特性

助燃气体为含氧量为20%的氧气与氮气混合气体, 由生物质颗粒在不同升温速度的条件下燃烧的TG和DSC曲线可知, 升温速度对生物质颗粒燃烧有较大的影响。随着升温速度不断增加, 不同种类的生物质颗粒的燃尽温度都有所增加。生物质颗粒的燃烧最终残余物质量也随着升温速度不断提高开始增加, 但是增加的幅度不是很明显, 其中当升温速度设置为 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

时, 生物质颗粒的燃烧最终残余物质量最大。升温速度的提高使生物质的失重速率也随之提高。升温速度为 $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的失重速率远远大于其他2种升温速度, TG曲线也比其他2种更为光滑。

升温速度对于生物质颗粒的DSC曲线也有明显的影响。在采取较低的升温速度时, 不同种类的生物质燃烧都呈现出2个明显的放热峰。随着升温速度的不断提高, 原本2个较为明显放热波峰开始相互重叠。第一个放热波峰出现时的温度开始增加。其中锯末颗粒, 在升温速度为 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 2个明显

的放热波峰已经变为1个放

热峰。其他3种的生物质颗粒的DSC曲线在升温速度

为 $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 2个放热波峰已经不是很明显了, 其中秸秆颗粒的DSC曲线的放热波峰几乎变为1个。

2.1.2 生物质颗粒在不同氧含量中的燃烧特性

由升温速度为 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

, 不同种类的生物质颗粒在含氧量分别为15%、20%、33%时燃烧的TG和DSC曲线可以, 不同的含氧量对生物质颗粒燃烧的TG和DSC曲线较为明显的影响。

助燃气体中的含氧量不断增加, 使不同种类的生物质颗粒的燃尽温度都有所降低。而对于不同种类的生物质颗粒的燃烧最终残余物质量的影响则不尽相同。含氧量的变化对于锯末颗粒和稻壳颗粒最终残余物质量影响较小, 这两种生物质颗粒的最终残余物质量基本保持不变。而对于刨花颗粒, 燃烧在含氧量为20%时的最终残余物质量最大。秸秆颗粒随着含氧量的不断提高, 最终残余物质量也不断增大, 在含氧量为33%时达到最大。

含氧量的不同对于失重速率的影响也有所不同, 锯末颗粒、刨花颗粒和稻壳颗粒随着含氧量的增加, 失重速率也不断加大。其中, 刨花颗粒和稻壳颗粒的失重速率在含氧量为15%和20%时变化不大。但是当含氧量提高为33%时, 这两种生物质颗粒的失重速率明显变大。含氧量的提高对秸秆颗粒的失重速率的影响则较小, 秸秆颗粒的失重速率基本保持不变。

含氧量对于生物质颗粒的DSC曲线有明显的影响。助燃其他的含氧量不断增加, 不同种类的生物质颗粒的放热峰值也随之不断提高, 当含氧量为33%时, 生物质颗粒燃烧的放热峰值达到最大。而放热峰值达到最大时的温度也随含氧量的增加逐渐降低, 在含氧量为33%时, 温度最低。

含氧量的不同, 对于不同种类的生物质颗粒的DSC曲线的波峰的影响也不相同。含氧量的变化对锯末颗粒的DSC曲线的波峰影响较小, 锯末颗粒的DSC曲线始终呈现1个放热波峰。刨花颗粒在含氧量较低时, DSC曲线呈现出2个明显的放热波峰。而在含氧量为33%时, 则只有1个放热波峰。稻壳颗粒的DSC曲线的放热波随着含氧量增大, 开始变陡, 放热速率逐渐增大。随着含氧量的增加秸秆颗粒的DSC曲线的放热波峰, 逐渐明显起来。而它的放热峰值在含氧量为33%, 达到最大。

2.1.3 经过加工的生物质颗粒与未加工过的生物质的燃烧特性比较

燃烧环境: 升温速度为 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

, 助燃气体的含氧量为20%。由不同加工工艺的生物质燃烧的TG和DSC曲线可以, 生物质是否经过加工处理, 其燃烧的特性曲线有明显的区别。锯末经过加工成型处理之后, TG曲线较比未经过加工处理的更为光滑。锯末的DSC曲线也有明显变化。未经过加工处理的锯末的DSC曲线呈现2个明显的放热波峰, 而经过加工成型处理之后, 锯末DSC曲线则有1个明显的放热波峰。

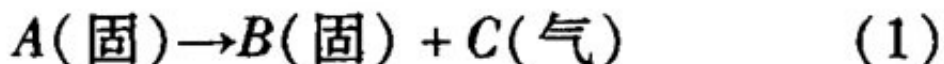
经过加工成型处理的稻壳和未加工的稻壳的TG曲线有较明显区别。经过加工后的稻壳的燃烧最终残余物质量, 要远远小于未加工的稻壳, 而且经过加工的锯末的燃尽温度也要比未加工的锯末有所提高。稻壳的DSC曲线区别也比较

明显。未经过加工处理的锯末的DSC曲线呈现2个明显的放热波峰，第1个放热波峰和第2个放热波峰差别较大。而经过加工成型处理之后，锯末DSC曲线有2个相差不大的放热波峰。

2.2生物质的动力学特性参数

2.2.1生物质燃烧动力学模型

生物质颗粒燃料燃烧动力学模型的动力学参数是随试验条件改变的，这就要对每一个热重试验先做出燃烧动力学试验曲线，以求得E、A值，来求出燃烧动力学模型。热分析动力学研究大都基于这样一个最基本假设：



此燃烧过程的动力段视为化学动力学控制的反应。其反应速率与温度和时间关系符合 Arrhenius 方程,可表示为:

$$\omega = -\frac{dm}{dt} = -kf(\alpha) \quad (2)$$

式中： $f(\alpha)$ 为与反应速度和 α 有关的函数(3)；

$\frac{dm}{dt}$ 为试样的失重率, mg/min ; k 为 Arrhenius 速率常数;

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

式中: E 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为频率因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K 。

由于建模形式的不同, 公式(2)中的 α 曾被定义为试样在某时刻的余重、某时刻的转化率、余重份数、某时刻的温度等, 因此, 函数 $f(\alpha)$ 的表形式也不同, 但一般假设函数 $f(\alpha)$ 与时间 t 和温度 T 无关, 因此函数 $f(\alpha)$ 可表示为:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

联立(3), (4), (5)式可得

$$-\frac{dm}{dt} = -Ae^{-\frac{E}{RT}}(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

α 为质量转化率, 可表示为:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} = \frac{\Delta m}{\Delta m_\infty} \quad (7)$$

式中: m_0 为试样的起始质量, kg ; m 为试样的任意时刻质量, kg ; m_∞ 为试样的最终质量, kg ; $m_0 - m$ 为任意时刻试样的质量损失量, kg ; $m_0 - m_\infty$ 为试样的最大质量损失量, kg ;

实验样品的升温速率为:

$$\phi = \frac{dT}{dt} = \text{常数} \quad (8)$$

则式(6)可表示为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (9)$$

对式(9)采用积分型 Coats - Redfern 方法, 进行分离变量积分, 可得到:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (10)$$

此燃烧过程的动力段视为化学动力学控制的一级反应, 则 $n = 1$, 则式(10)可整理得:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

令 $a = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$, 在本实验的温度范围中

可以看成常数。令 $Y = \ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right]$, $b = -$

$\frac{E}{R}$, $X = \frac{1}{T}$, 则式(11)整理为

$$Y = a + bX \quad (12)$$

2.2.2 燃烧动力学参数求解

实验所得不同种类的生物质颗粒在不同的燃烧状态的燃烧动力学常数见表2。

表2 不同种类的生物质在不同燃烧条件下的燃烧动力学参数

含氧量 %	升温速度 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	试样名称	温度范围 $^{\circ}\text{C}$	拟合方程	活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率因子 s^{-1}	相关系数
15	20	锯末颗粒	283-336	$y = 0.91919 - 8640.46604x$	72.700881	500821.116	0.98581
15	20	锯末颗粒	352-466	$y = -8.9231 - 2564.87762x$	21.324393	14.6056186	0.98297
15	20	刨花颗粒	282-330	$y = -0.95796 - 7478.55457x$	62.90773	67888.9589	0.9932
15	20	刨花颗粒	436-485	$y = -0.08415 - 8855.68303x$	73.626149	195154.621	0.96345
15	20	稻壳颗粒	281-330	$y = 0.91919 - 8640.46604x$	81.894206	5839157.83	0.9962
15	20	稻壳颗粒	495-549	$y = -8.9231 - 2564.87762x$	69.759065	44791.3658	0.96461
15	20	锯末(未加工)	283-336	$y = -2.29266 - 6779.50218x$	57.042731	16536.6666	0.99388
15	20	锯末(未加工)	445-495	$y = -0.32827 - 8809.25091x$	73.240112	152635.651	0.98399
15	20	稻壳(未加工)	286-324	$y = 1.01291 - 8402.05591x$	70.694898	536560.445	0.998
15	20	稻壳(未加工)	440-495	$y = -4.69321 - 5553.97876x$	46.175779	1387.14884	0.99631
15	20	秸秆颗粒	270-319	$y = -0.09701 - 7622.96478x$	64.139626	162576.778	0.99859
15	20	秸秆颗粒	390-509	$y = -7.04979 - 3760.38566x$	31.263846	105.984611	0.97986
20	10	锯末颗粒	281-295	$y = -0.37972 - 7707.70369x$	64.852619	61710.2517	0.99867
20	10	锯末颗粒	378-402	$y = 16.63816 - 19128.09674x$	159.031	$3.45733E + 12$	0.9664
20	10	刨花颗粒	268-334	$y = 2.35026 - 9153.03606x$	77.013645	1097711.665	0.98755
20	10	刨花颗粒	415-428	$y = 32.58088 - 31122.5879x$	258.7532	$4.59838E + 19$	0.96189
20	10	稻壳颗粒	267-313	$y = 6.58427 - 11301.57134x$	95.091421	90833027.74	0.98362
20	10	稻壳颗粒	440-497	$y = -4.65398 - 5548.79688x$	46.132697	721.2506035	0.99958
20	10	锯末(未加工)	264-332	$y = 1.24663 - 8560.37155x$	72.026966	343636.0688	0.97182
20	10	锯末(未加工)	427-435	$y = 59.33272 - 50286.69049x$	418.08354	$3.03153E + 31$	0.95073
20	10	稻壳(未加工)	255-316	$y = 0.18664 - 7656.78564x$	64.424194	108045.3571	0.99423
20	10	稻壳(未加工)	316-437	$y = -9.58022 - 1938.73486x$	16.118642	4.060727516	0.9659
20	10	秸秆颗粒	252-300	$y = 5.71863 - 10523.36878x$	88.543625	35776224.32	0.97901
20	10	秸秆颗粒	342-497	$y = -7.73162 - 3025.49373x$	25.153955	24.48485097	0.98972
20	20	锯末颗粒	278-332	$y = 2.60428 - 9549.47811x$	80.349309	2938239.987	0.97805
20	20	锯末颗粒	332-529	$y = -7.7671 - 3189.68166x$	26.519013	48.34096359	0.99938
20	20	刨花颗粒	276-341	$y = 1.39187 - 8802.71777x$	74.066067	815989.8401	0.97674
20	20	刨花颗粒	341-361	$y = -9.32015 - 2149.79418x$	17.873389	9.186945045	0.96907
20	20	稻壳颗粒	272-327	$y = 3.50467 - 9846.46186x$	82.84813	7414331.437	0.99027
20	20	稻壳颗粒	441-500	$y = -6.53624 - 4340.36989x$	36.085835	191.4776571	0.98458
20	20	锯末(未加工)	279-342	$y = 0.19107 - 8177.14191x$	68.802472	230943.3643	0.96679
20	20	锯末(未加工)	431-457	$y = 6.39704 - 13438.32834x$	111.72626	180547987.6	0.98248
20	20	稻壳(未加工)	273-312	$y = 6.24578 - 11267.64091x$	94.805931	129217868.3	0.98317
20	20	稻壳(未加工)	391-510	$y = -6.31318 - 4212.74761x$	35.024784	232.6034783	0.99693
20	20	秸秆颗粒	271-310	$y = 2.80649 - 9210.30507x$	77.495507	3474147.842	0.99497
20	20	秸秆颗粒	361-505	$y = -7.78634 - 3129.27636x$	26.016804	47.37934171	0.98814
20	30	锯末颗粒	287-356	$y = 1.51119 - 9035.62124x$	76.025717	1414727.134	0.99664
20	30	锯末颗粒	379-536	$y = -8.18837 - 3141.08188x$	26.114955	48.9624308	0.95145
20	30	刨花颗粒	281-348	$y = 2.02781 - 9275.99359x$	78.04821	2420954.474	0.98845
20	30	刨花颗粒	425-477	$y = -2.40132 - 7099.41761x$	59.024558	24241.10042	0.94843
20	30	稻壳颗粒	276-329	$y = 2.75801 - 9507.46085x$	79.995776	5117196.321	0.99618
20	30	稻壳颗粒	408-484	$y = -10.64937 - 1451.61886x$	12.068759	112.56329	0.95378
20	30	锯末(未加工)	278-353	$y = -1.65347 - 7155.70009x$	60.208061	49175.37067	0.95962
20	30	锯末(未加工)	438-483	$y = 0.20428 - 9144.38948x$	76.026454	400822.1928	0.95311

含氧量 %	升温速度 ℃ · min ⁻¹	试样名称	温度范围 ℃	拟合方程	活化能 kJ · mol ⁻¹	频率因子 s ⁻¹	相关系数
20	30	稻壳（未加工）	279 - 314	$y = 6.03154 - 11209.9348x$	94.320391	155860160.9	0.98579
20	30	稻壳（未加工）	331 - 491	$y = -8.71852 - 2546.67464x$	21.173053	27.00098876	0.99018
20	30	秸秆颗粒	271 - 345	$y = 2.79544 - 9228.14333x$	77.645598	5184946.765	0.99122
20	30	秸秆颗粒	348 - 514	$y = -9.02685 - 2397.5849x$	19.933521	20.94289523	0.94681
33	20	锯末颗粒	276 - 316	$y = 9.18651 - 13134.32933x$	110.51225	2808399460	0.97506
33	20	锯末颗粒	335 - 400	$y = -3.0926 - 5887.95082x$	48.952423	6830.83719	0.97035
33	20	刨花颗粒	270 - 326	$y = 5.88675 - 11222.85671x$	94.429116	90019242.87	0.94564
33	20	刨花颗粒	326 - 378	$y = 2.17579 - 8990.75873x$	74.749168	1839880.319	0.92913
33	20	稻壳颗粒	261 - 301	$y = 9.56775 - 13072.6953x$	109.99366	4084045283	0.93119
33	20	稻壳颗粒	400 - 433	$y = -0.92586 - 7865.33484x$	65.392394	75576.93259	0.96917
33	20	锯末（未加工）	262 - 320	$y = -3.16008 - 6212.61493x$	52.272942	6440.819341	0.99021
33	20	锯末（未加工）	416 - 452	$y = 7.37765 - 13998.63581x$	116.38466	498245989.1	0.92772
33	20	稻壳（未加工）	262 - 301	$y = 9.65366 - 13018.36522x$	109.53652	4434008206	0.94054
33	20	稻壳（未加工）	301 - 334	$y = -0.33376 - 7188.72505x$	59.76706	123223.9865	0.99668
33	20	秸秆颗粒	243 - 299	$y = 3.65875 - 9689.61231x$	81.528398	8473308.45	0.95513
33	20	秸秆颗粒	385 - 480	$y = -9.58642 - 1865.88247x$	15.512947	10.51614519	0.99049

3结论

- (1)不同升温速度对生物质的燃尽温度和最终残余物质量有影响，升温速度越快，燃尽温度越高，最终残余物质量也越大。
- (2)生物质在燃烧过程中一般有2个反应阶段。第1个阶段是挥发分的燃烧。第2个是焦炭的氧化。但是升温速度的提高和含氧量的提高，可以这两个阶段也不断相互重叠，二者的区别不断减。
- (3)助燃气体中的含氧量对生物质的燃尽温度有一定影响，但是对于最终残余物质量的影响，不同种类的生物质试样不尽相同。
- (4)不同种类的生物质燃烧动力学参数表明在不同燃烧条件下，生物质燃烧动力学参数不尽相同。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/139488.html>