

## 3种农业生物质的燃烧特性及动力学特征

胡可<sup>a</sup>, 雷家柳<sup>a, b</sup>, 江昆<sup>a</sup>, 陈宇航<sup>a</sup>, 蒋璇琪<sup>a</sup>, 肖蒙蒙<sup>a</sup>

(湖北理工学院a.材料科学与工程学院, b.先进材料制造与固废资源化协同技术, 湖北省工程研究中心, 湖北黄石435003)

**摘要:** 采用热重分析法研究了稻壳、小麦秸秆和玉米秸秆3种农业生物质的综合燃烧特性, 同时采用Coats-Redfern非等温积分法探究了其燃烧动力学特征。结果表明, 3种生物质的燃烧过程可分为水分蒸发、挥发分析出燃烧、残余挥发分释放燃烧、焦炭燃烧和燃尽5个阶段, 其中挥发分析出燃烧是燃烧过程的主要失重阶段。3种生物质的综合燃烧特性指数有所差异, 以玉米秸秆的燃烧特性最好, 其次为小麦秸秆和稻壳。Coats-Redfern分析表明, 稻壳、小麦秸秆和玉米秸秆的燃烧反应分别遵循4.5和4级反应动力学模型, 主要燃烧过程的平均活化能从高到低依次为小麦秸秆129.5 kJ/mol、玉米秸秆117.5 kJ/mol和稻壳105.5 kJ/mol。

### 0引言

能源是社会经济发展的物质基础, 传统化石能源的资源有限性和高污染性对人类社会和生态系统都带来了一定的影响。在化石能源日益枯竭和环境问题日趋严重的背景下, 开发清洁能源成为缓解全球能源需求和增强环境效益的重要途径。生物质能具有可储存、可运输、可再生、高效洁净等优点, 目前已得到全社会的广泛关注[1-3], 并逐渐发展成为三大化石能源外的第四大能源。预计在2050年, 其利用量将占全球总能耗的50%[4]。因此, 生物质能在替代化石能源方面意义重大, 对实现“碳达峰”“碳中和”目标也十分有益。

作为一种可再生的绿色能源, 生物质能可直接燃烧转换成液体燃料、电能、气体燃料等多种能源形式[5], 能够有效优化能源结构, 缓解能源压力, 改善环境。我国是一个农业大国, 稻壳、玉米秸秆和小麦秸秆等农业生物质的储量非常丰富。但是, 我国大部分农村区域对农业生物质的处理方法主要以堆积丢弃、焚烧为主, 不仅浪费能源, 还造成了严重的环境污染。当前, 热化学转化法作为一种高效利用生物质的手段, 已经引起了国内外的密切关注[6-7]。

本文运用热重分析法研究3种常见农业生物质的燃烧特性及燃烧动力学特征, 并利用Coats-Redfern公式对其燃烧过程热重数据进行线性拟合, 以获知生物质燃烧过程的动力学参数、燃烧反应机理及反应级数, 为农业生物质的燃烧利用提供理论依据。

### 1原料与试验过程

#### 1.1试验原料

试验用原料为小麦秸秆、玉米秸秆和稻壳。采用《煤中全水分的测定方法》(GB/T 211-2017)和《煤的工业分析方法》(GB/T 212-2008)进行工业分析和元素分析。

#### 1.2试验过程

将3种农业生物质研磨过筛, 得到150目筛下的试验样品。采用热重分析仪(TGA5500型, 德国耐驰公司)进行燃烧试验, 以非等温法进行加热, 在线采集试样的质量和时间变化信号, 气氛为空气, 气体流量为60 mL/min, 升温速率为10 °C/min, 试验温度为25~900 °C[8]。每次试验样品质量约为8 mg, 选用直筒型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚。

### 2结果与讨论

#### 2.1元素分析

3种生物质样品的工业分析及元素分析结果见表1。由表1可知, 在空气干燥基态下, 3种农业生物质中稻壳的水分和灰分含量明显高于其它2种, 但其固定碳含量最低, 小麦秸秆和玉米秸秆的固定碳含量基本相同; 小麦秸秆的挥发分含量最高, 稻壳与玉米秸秆的挥发分含量无明显差异。元素分析结果表明, 3种农业生物质中C、H、O和N元素含量均无明显差异, 而S元素含量大小为: 小麦秸秆>玉米秸秆>稻壳。S元素含量均较低, 说明生物质具有低硫的特点, 在能源化利用过程中, 对大气环境中SO<sub>2</sub>的贡献较小。

表1 3种生物质样品的工业分析及元素分析结果

生物质样品	工业分析				元素分析				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	N	C	H	S	O
稻壳	9.73	13.64	63.62	13.01	1.01	37.48	5.93	0.20	41.50
小麦秸秆	8.72	8.33	67.88	15.07	1.12	41.42	6.06	0.53	41.78
玉米秸秆	8.06	13.04	63.87	15.03	1.51	39.65	5.81	0.36	38.83

## 2.2 燃烧特性分析

3种农业生物质的TG和DTG曲线如图1所示。由图1可以看出，3种农业生物质的TG和DTG曲线总体趋势相似，大致可分为5个阶段。第1阶段为脱水干燥阶段，温度区间为50~(180±5)，主要为生物质表面水的物理脱附，其DTG曲线存在1个失水峰。3种生物质的最大失重速率从低到高依次为：小麦秸秆0.39%/min、玉米秸秆0.41%/min、稻壳0.59%/min，3种生物质的最大失水速率相差不大。总体来看，此阶段失重量与表1中各生物质含水量基本吻合。第2阶段为主要挥发分释放燃烧阶段，温度区间为(180±5)~(370±5)，其DTG曲线上有1个最大的失重峰，失重量达50%左右，是由于生物质中的半纤维素、部分纤维素、部分木质素大量析出燃烧，各挥发分析出燃烧的失重峰在DTG曲线中合并，继而出现1个最大的失重峰。3种生物质的最大失重速率从低到高依次为：小麦秸秆6.94%/min、玉米秸秆7.42%/min、稻壳7.81%/min；最大燃烧速率对应温度分别为稻壳301 > 小麦秸秆295 > 玉米秸秆288，说明稻壳吸收较高的能量后挥发分才大量析出。第3阶段为残留挥发分释放燃烧阶段，温度区间为(370±5)~(420±15)。

其中，400左右出现的较小失重峰是由于生物质中的残留纤维素和木质素热解挥发分析出并燃烧导致。稻壳和小麦秸秆的失重峰没有玉米秸秆的明显，说明玉米秸秆含有较多的纤维素和木质素组分。3种生物质的最大失重速率从低到高依次为：小麦秸秆1.79%/min、稻壳1.98%/min、玉米秸秆2.32%/min；失重量达到10%左右。第4阶段为焦炭燃烧阶段，温度区间为(420±15)~(515±5)，主要为木质素热解产生的焦炭燃烧所致。稻壳和小麦秸秆的DTG曲线上都出现了1个明显的失重峰，玉米秸秆由于含有较多的纤维素和木质素，失重峰稍小于第3阶段的。由于在第2、3阶段挥发分的析出释放阶段产生了部分残炭，生物质形成了表面积更大的孔隙结构，当挥发分析出完成后，空气中大量氧气可以充分进入空隙内部与焦炭接触，因而此阶段的燃烧较为强烈。从曲线可以看出，第4阶段基本在515左右即可完成。在这一阶段，固定碳的最大燃烧速率从低到高依次为：玉米秸秆1.9%/min、稻壳2.37%/min、小麦秸秆2.9%/min；失重量达到10%~20%。第5阶段为生物质的燃尽阶段，温度区间为(515±5)~900。此阶段是无机物的晶型转变过程，主要产物为灰分残渣。随着温度升高，生物质样品基本没有明显失重，失重速率基本不变，DTG曲线逐渐趋于平稳。从图1可知，整个燃烧过程主要由挥发分燃烧阶段（第2、3阶段）和固定碳燃烧阶段（第4阶段）组成。

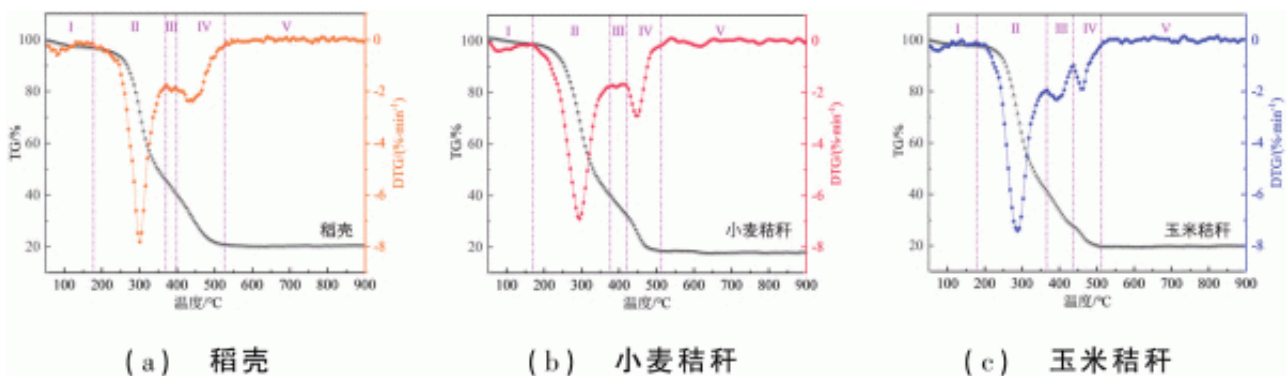


图1 3种农业生物质的TG和DTG曲线

为了更加全面地研究3种生物质的燃烧特性，采用综合燃烧特性指数(SN)来评价生物质的燃烧特性[9-10]，计算公式如下：

$$S_N = \frac{(dm/dt)_{\max} (dm/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_f} \quad (1)$$

式(1)中,  $S_N$  为综合燃烧特性指数;  $(dm/dt)_{\max}$  为最大燃烧速率;  $(dm/dt)_{\text{mean}}$  为平均燃烧速率;  $T_i$  为着火温度;  $T_f$  为燃尽温度。着火温度采用外推法确定: 在 DTG 曲线上, 过最大失重峰值点作垂线并交于 TG 曲线一点, 然后在 TG 曲线上作该点的切线, 此切线与 TG 曲线初始水平线的交点所对应的温度即为着火温度<sup>[11-12]</sup>。燃尽温度定义为试样失重率小于 2% 时对应的温度。综合燃烧特性指数可以反应生物质着火和燃尽特性, 值越大说明生物质越容易着火, 燃烧更趋于完全, 即燃烧特性越好<sup>[13]</sup>。

3种生物质样品的燃烧特性参数见表2。由表2可以看出, 玉米秸秆的着火温度和燃尽温度最低, 其次是小麦秸秆, 稻壳的着火温度和燃尽温度较高。稻壳的燃尽温度较高主要与其含有较高的木质素有关<sup>[14]</sup>。根据表中的综合燃烧特性指数可知, 玉米秸秆燃烧特性最好, 其次为小麦秸秆。3种生物质的着火温度、燃尽温度及最大燃烧速率对应温度随综合燃烧特性指数降低依次升高。

表2 3种生物质样品的燃烧特性参数

生物质样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$(dm/dt)_{\max}/(\%/min)$	$T_f/^\circ\text{C}$	$(dm/dt)_{\text{mean}}/(\%/min)$	$T_p/^\circ\text{C}$	$S_N/(\%/(min^2 \cdot ^\circ\text{C}^3))$
稻壳	266	7.81	301	2.94	496	$6.55 \times 10^{-7}$
小麦秸秆	255	6.94	295	3.11	480	$6.91 \times 10^{-7}$
玉米秸秆	253	7.42	288	3.10	478	$7.52 \times 10^{-7}$

### 2.3 燃烧动力学分析

燃烧动力学分析的目的是求解动力学参数( $E$  和  $A$ ) 和机理函数  $f(\alpha)$ <sup>[15]</sup>。生物质燃烧过程中的热反应符合:  $A(\text{固体}) \rightarrow B(\text{固体}) + C(\text{气体})$ , 是失重反应。对于一个非等温非均相的反应, 其动力学方程可用式(2)表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (3)$$

式(2)中,  $\alpha$  为转化率;  $m_0$ 、 $m_t$ 、 $m_\infty$  分别为生物质试样反应的起始质量、反应至  $t$  时刻的质量及反应结束时的质量;  $f(\alpha)$  为微分形式动力学机理函数;  $k$  为反应速率常数, 与温度有关。根据 Arrhenius 定律, 有:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$T = T_0 + \beta t \quad (5)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

式(4)~(6)中,  $T_0$  和  $T$  为燃烧过程初始温度和某一时刻对应温度, K;  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $\beta$  为升温速率,  $\text{K}/\text{min}$ ;  $E$  为燃烧反应的活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $R$  为理想气体常数, 取  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

将式(4)~(6)代入式(2)可得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

函数  $f(\alpha)$  取决于生物质燃烧过程的反应

机理,对于一般的固态燃烧失重反应,转化率函数  $f(\alpha)$  可由下式表示:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

联立式(7)可得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (9)$$

对于式(9),利用 Coats - Redfern 积分法处理非等温条件下恒定升温速率的反应动力学,进行分离变量积分可得:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (10)$$

对于式(10),经整理可得:

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

$$n = 1 \quad (11)$$

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

$$\frac{E}{RT}, n \neq 1 \quad (12)$$

其中,在本燃烧实验温度范围内  $1 - \frac{2RT}{E} \approx$

1,即  $\ln \left[ \frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right] \approx \ln \frac{AR}{E\beta}$ 。通过式(11)

和式(12),分别令  $Y = \left| \frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right|$  或  $Y = \ln$

$\left| \frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{T^2(1-n)} \right|$ ,  $X = 1/T$ 。然后根据实验数

据,选取不同的反应级数,绘制  $Y$  对  $X$  的作图曲线,并进行最小二乘法拟合,从而计算得到不同  $n$  值条件下的拟合系数  $R^2$ 。其中,  $R^2$  值

最接近 1 时对应的  $n$  值即为燃烧过程中的最优反应级数。根据拟合曲线的斜率  $-E/R$  和截距  $\ln \frac{AR}{E\beta}$ ，即可求得 3 种生物质燃烧过程的动力学参数，即  $E$  和  $A$ 。

根据热重实验数据，主要考虑 3 种生物质燃烧过程中的挥发分析出燃烧阶段和固定碳燃烧阶段。结合 Coats-Redfern 公式，反应级数  $n$  取不同的数值进行回归拟合，得到 3 种生物质样品的动力学拟合曲线如图 2 所示。3 种生物质样品的动力学拟合曲线对应的动力学拟合方程见表 3。

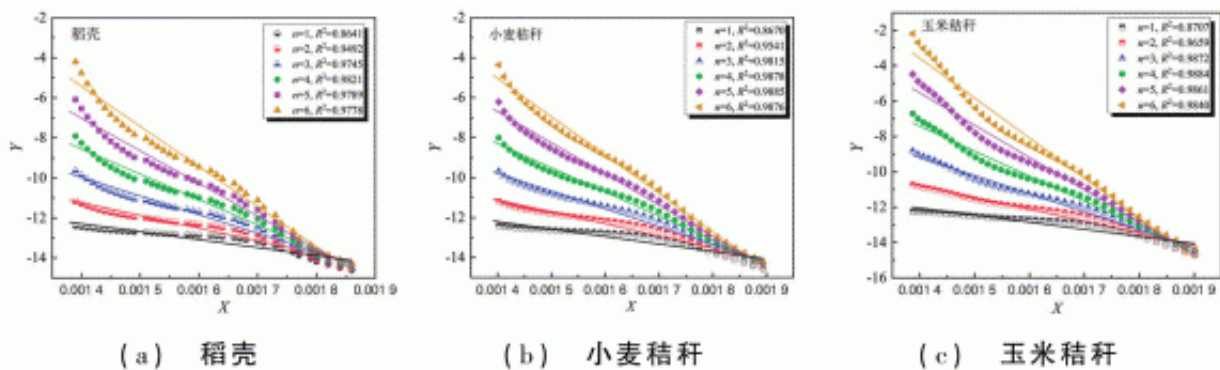


图 2 3 种生物质样品的动力学拟合曲线

表 3 3 种生物质样品的动力学拟合曲线对应的动力学拟合方程

反应级数	稻壳		小麦秸秆		玉米秸秆	
	$R^2$	拟合方程	$R^2$	拟合方程	$R^2$	拟合方程
1	0.864 1	$Y = -6.72 - 3973.13X$	0.867 0	$Y = -6.99 - 3728.49X$	0.870 7	$Y = -6.44 - 4009.80X$
2	0.949 2	$Y = -2.35 - 6349.25X$	0.954 1	$Y = -2.70 - 6010.57X$	0.965 9	$Y = -1.33 - 6745.80X$
3	0.974 5	$Y = 3.08 - 9317.69X$	0.981 5	$Y = 2.62 - 8862.69X$	0.987 2	$Y = 5.11 - 10213.78X$
4	0.982 1	$Y = 9.22 - 12685.59X$	0.987 8	$Y = 8.64 - 12100.20X$	0.988 4	$Y = 12.36 - 14127.95X$
5	0.978 9	$Y = 15.80 - 16295.47X$	0.988 5	$Y = 15.10 - 15571.09X$	0.986 1	$Y = 20.07 - 18288.01X$
6	0.977 8	$Y = 22.65 - 20050.40X$	0.987 6	$Y = 21.82 - 19181.44X$	0.984 0	$Y = 28.04 - 22586.54X$

根据线性拟合度  $R^2$

确定  $n$  的最佳值及最适动力学方程，再利用拟合方程的斜率及截距求得动力学参数。3 种生物质的燃烧动力学参数见表 4。

表 4 3 种生物质的燃烧动力学参数

生物质	最佳反应级数	最适动力学方程	$E/(kJ/mol)$	$A/min^{-1}$	$R^2$
稻壳	4	$Y = 9.22 - 12685.59X$	105.5	$1.28 \times 10^9$	0.982 1
小麦秸秆	5	$Y = 15.10 - 15571.09X$	129.5	$5.61 \times 10^{11}$	0.988 5
玉米秸秆	4	$Y = 12.36 - 14127.95X$	117.5	$3.29 \times 10^{10}$	0.988 4

最小二乘法拟合分析表明：3 种生物质的 3 级反应拟合模型的相关系数  $R^2$

均大于0.974，说明线性回归合理、结果可靠，所采用的反应模型能较好地描述主要燃烧过程，可以采用上述Coats-Redfern

动力学分析法研

究生物质的主要燃烧过程。通过

最佳拟合原则得到，当反应级数分别为4、5、4时， $R^2$

最接近于1，稻壳、小麦秸秆、玉米秸秆的动力学模型达到最佳的拟合效果。

根据最适动力学方程计算得到的3种生物质燃烧过程的平均活化能从高到低依次为：小麦秸秆129.5kJ/mol、玉米秸秆117.5kJ/mol、稻壳105.5kJ/mol；指前

因子从高到低依次为：小麦秸秆 $5.61 \times 10^{11} \text{min}^{-1}$ 、玉米秸秆 $3.29 \times 10^{10} \text{min}^{-1}$ 、稻壳 $1.28 \times 10^9 \text{min}^{-1}$

。小麦秸秆和玉米秸秆的活化能高于稻壳，主要与固定碳燃烧阶段有关。因为固定碳增加，会导致燃烧反应难以进行，进而使活化能增大[16-18]。由表1可知，稻壳在3种生物质中的固定碳含量最低。此外，指前因子从高到低依次为：小麦秸秆、玉米秸秆、稻壳，体现了活化能与指前因子变化一致。

### 3结论

1) 3种生物质的TG和DTG曲线变化规律较为相似，燃烧过程可分为水分蒸发、挥发分析出燃烧、残余挥发分释放燃烧、焦炭燃烧和燃尽5个阶段，其中挥发分析出燃烧是燃烧过程的主要失重阶段。

2) 3种生物质的燃烧特性有所差异，综合燃烧特性指数分析表明玉米秸秆燃烧特性最好。3种生物质的着火温度、燃尽温度及最大燃烧速率对应温度随综合燃烧特性指数降低依次升高。

3) 采用Coats-Redfern积分法对3种生物质燃烧动力学模型及动力学参数分析表明，稻壳、小麦秸秆和玉米秸秆的燃烧反应分别遵循4、5和4级反应动力学模型，拟合系数均达0.982以上，3种生物质燃烧过程的平均活化能从高到低依次为：

小麦秸秆

129.5kJ/mol、玉米

秸秆117.5kJ/mol、稻壳105.5kJ/mol；

指前因子从高到低依次为：小麦秸秆 $5.61 \times 10^{11} \text{min}^{-1}$ 、玉米秸秆 $3.29 \times 10^{10} \text{min}^{-1}$ 、稻壳 $1.28 \times 10^9 \text{min}^{-1}$ 。

### 参考文献

[1]王仲颖, 郑雅楠, 赵勇强, 等.碳中和背景下可再生能源成为主导能源的发展路径及展望(下)[J].中国能源, 2021, 43(9): 7-13.

[2]曹曼. “一带一路”背景下我国生物质能源发展的机遇与挑战[J].低碳世界, 2019, 9(8): 31-32.

[3]冉昊, 马禹婷.探究生物质和生物质能的开发利用[J].低碳世界, 2019, 9(7): 91-92.

[4]蒲刚清.森林生物质生态潜力与能源潜力研究与评价[D].重庆: 重庆理工大学, 2016.

[5]焦耀华.我国生物质能源产业的发展前景探究[J].经济研究导刊, 2020(25): 44-45.

[6]晏芸.生物质热化学转化研究现状及未来发展策略[J].化工时刊, 2020, 34(8): 21-25.

[7]LÓPEZ-GONZÁLEZ D, FERNANDEZ-LOP-EZ M, VALVERDE JL, et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2013, 143: 562-574.

[8]杨娜, 王成成, 杨慧, 等.基于热化学反应的硅胶非等温动力学计算及储热性能分析[J].储能科学与技术, 2022, 11(5): 1331-1338.

[9]聂其红, 孙绍增, 李争起, 等.褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J].燃烧科学与技术, 2001, 7(1): 72-76.

[10]顾利峰, 陈晓平, 赵长遂, 等.城市污泥和混煤燃烧特性的热重分析法研究[J].热能动力工程, 2003, 18(6): 561-563.

- [11]陈义龙, 韩旭, 张岩丰. 生物质秸秆燃烧动力学特性研究[J]. 武汉大学学报(工学版), 2013, 46(6): 804-810.
- [12]刘波, 时章明, 何金桥, 等. 生物质残余物燃烧特性热重分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(3): 1118-1122.
- [13]林鹏. 秸秆类生物质层燃烧特性的试验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [14]王廷旭, 方庆艳, 马仑, 等.  $O_2/CO_2$ 气氛下生物质三组分的燃烧特性[J]. 煤炭转化, 2017, 40(6): 71-77.
- [15]胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 47-49.
- [16]刘佳政, 牛文娟, 钟菲, 等. 不同类型秸秆生物炭的燃烧特性与动力学分析[J]. 太阳能学报, 2019, 40(6): 1647-1655.
- [17]李威, 王秋旺, 曾敏. 水合盐基中低温热化学储热材料性能测试及数值研究[J]. 化工学报, 2021, 72(5): 2763-2765.
- [18]杨慧, 童莉葛, 尹少武, 等. 水合盐热化学储热材料的研究概述[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17150-17162.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/199800.html>