

文章编号: 0253-9993(2005)01-0104-05

生物质燃烧模式及燃烧特性的研究

闵凡飞^{1,2}, 张明旭¹

(1. 安徽理工大学 材料工程系, 安徽 淮南 232001; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 采用 TG-DTG-DTA (热重-微分热重-差热) 热分析联用技术研究了两种生物质的燃烧模式和燃烧特性。考察了着火温度、燃烧速率最大时温度、燃尽温度和最大燃烧速率等燃烧特征参数; 计算了综合燃烧指数和燃烧动力学参数。结果表明, 两种生物质在燃烧模式上存在差别, 生物质的着火温度在 280 左右, 燃尽温度在 500 左右, 生物质的综合燃烧特性指数明显高于煤的综合燃烧指数, 生物质的燃烧过程可以用一级动力学方程描述。

关键词: 生物质; 燃烧模式; 燃烧特性; TG-DTA-DTG 联用技术

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

Study on combustion model and combustibility of biomass

MIN Fan-fei^{1,2}, ZHANG Ming-xu¹

(1. Department of Material Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The TG-DTA-DTG thermal analysis technology was applied to study the combustion model and combustibility of two kinds of biomass. Combustion characteristics of two kinds of biomass were analyzed according to combustion characteristics parameters such as ignition temperature, peak temperature at maximum weight loss rate, burnout temperature, maximum rate of combustion etc. Kinetic parameters and combustibility parameters were calculated. It shows that combustion model of two kinds of biomass is different, and the ignition temperature is about 280, and the burnout temperature is about 500, and combustibility parameters of biomass is better than coal, and first order reaction model is appropriate to describe the combustion of biomass.

Key words: biomass; combustion model; combustibility; simultaneous technology of TG-DTA-DTG

在世界能源消耗中, 生物质能占 13%~14%^[1]。我国生物质能占一次能源的 33%左右, 是仅次于煤的第二大能源^[2]。生物质作为能源具有以下特点: 生物质是一种可再生的绿色能源, 使人类有希望摆脱化石原料可能枯竭的威胁及其大规模使用带来的环境污染问题; 生物质生长过程中吸收的 CO₂ 与其燃烧利用中排放的 CO₂ 是相等的, 在 CO₂ 总量上实现了零排放或零增长, 消除了产生温室效应的根源; 与煤相比, 生物质通常含有很低的灰分, 几乎不含硫; 单独燃烧时, 具有能量密度低、灰熔点低、易结渣的特点^[3]。我国农村人口占总人口的 70%以上, 生物质是农村的主要能源, 多数生物质以直接燃烧为主, 燃烧效率低于 10%。随着农村经济的发展, 大量秸秆和林业剩余物及有机固体垃圾被浪费, 甚至有些地区, 每到收获季节, 田间地头烽烟四起, 不但烧掉了宝贵的生物质资源, 又严重污染了大气^[4,5]。因此, 进行生物质燃烧特性和机理的研究, 为生物质高效燃烧发电提供依据, 具有重要的理论意义和实用价值。

收稿日期: 2004-04-27

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(2004kj124); 安徽省高等学校青年教师科研资助计划项目(2001jq144)

作者简介: 闵凡飞(1969-), 男, 安徽濉溪人, 博士研究生, 副教授。Tel: 0554-6668649, E-mail: fmin@aust.edu.cn

1 实验部分

(1) 实验样品 采用的生物质样是淮北平原的小麦秸秆和玉米芯。生物质样品破碎至小于 0.2 mm, 为了与煤进行比较, 同时给出了一种煤的工业分析和元素分析结果(表 1)。由表 1 可以看出, 生物质挥发分和氧的含量大大超过煤, 氢的含量也高于煤, 所以生物质和煤相比, 从其成分及组成看对其着火是有利的; 但生物质碳的含量低于煤, 能量密度相应要低一些; 生物质的灰分和硫明显低于煤, 所以生物质燃烧污染物排放少。

表 1 生物质及煤样品的工业分析和元素分析结果

Table 1 Proximate and ultimate analysis of biomass and coal samples

样品名称	工业分析				元素分析				
	A_{ad}	M_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{t,ad})$
小麦秸秆	7.34	10.20	73.17	9.29	40.44	5.07	35.98	0.87	0.10
玉米芯	5.81	12.56	72.11	9.52	37.79	4.57	38.77	0.47	0.03
煤	36.48	2.63	23.83	37.06	51.11	3.50	5.18	0.77	0.33

(2) 实验方法及仪器设备 将 10 mg 有代表性的样品置于热天平支架的坩埚内通以氧气或氮气, 按规定的升温速率进行升温, 随着温度的升高样品发生质量和吸放热的变化, 直至燃尽为止, 记录下全过程, 便得到样品的燃烧“指纹”即燃烧特性曲线, 不同的样品有不同的燃烧特性曲线, 通过对样品燃烧特性曲线的形状及不同特征值的分析了解不同样品的着火和燃烧性能。试验采用美国 TA 公司生产的 SDT2960 热分析联用仪进行, 由计算机控制和采集数据, 可以同时得到 TG (热重)、DTA (差热) 和 DTG (微分热重) 3 条曲线。采用的试验条件: 燃烧实验采用 15 /min 的升温速率, 热解实验采用 5 /min, 氧气和氮气流量为 50 mL/min; 样品用量 10 mg; 温度范围为室温 ~ 900

2 结果与分析

2.1 生物质燃烧模式的分析

有关高挥发分含量生物质着火机理的研究相对于煤着火特性的研究要少得多, 生物质的 $n(H)/n(C)$ 比和 $n(O)/n(C)$ 值均比煤要高, 而且生物质的几种主要成分中半纤维素在 225 ~ 350 分解, 纤维素在 325 ~ 375 分解, 木质素在 310 ~ 400 分解^[7], 因此其着火特性与煤相比存在差异。Liang 等研究认为生物质碳的多相着火只可能发生在其纯热解过程几乎完成之后^[6]。固体燃料在含氧气氛中的转化燃烧路径如图 1 所示。固体燃料在含氧气氛中有可能存在 2 种极端的情况:

燃料先热解为挥发分和固定碳, 然后是挥发分和固定碳的燃烧(图 1 (a) 的 A 和 B 的反应路径);

固定碳和挥发分的同时多相氧化燃烧产生相应的燃烧产物 CO_2 , CO , H_2O 等。固体燃料的燃烧路径在多大程度上属于这两种情况中的一种或介于两者之间, 这主要取决于燃料的种类和操作条件, 如燃料的粒度、燃烧温度、氧分压等。

对于一种给定的固体燃料, 其燃烧动力学路径可采用微分热重 (DTG) 技术进行分析, 将燃料分别在惰性气氛和含氧气氛中进行微分热重分析得到相应的微分热重曲线 I - DTG 和 O - DTG, 为方便分析, 假设燃料在惰性气氛中热解时仅出现 1 个峰, 当燃料在氧化气氛中进行微分热重分析时可能出现以下 3 种情

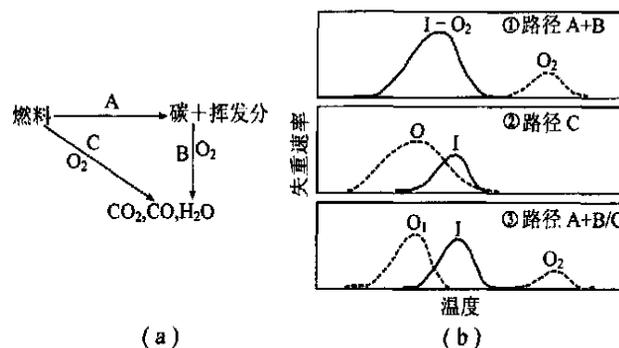


图 1 固体燃料转化燃烧路径及相应的 DTG 曲线模式

Fig. 1 DTG patterns corresponding to oxidative and inert pyrolysis in different cases
I, O —— 分别在惰性和氧气气氛下

况(图1(b)): O-DTG曲线表现为2个峰,第1个峰为 O_1 ,它完全与I-DTG峰重合,第2个峰为 O_2 ,它是固定碳的燃烧峰.这种模式是典型的A+B路径.对于这种模式燃料的热解速度比其多相氧化速度快,氧化气氛对其影响可以忽略. O-DTG曲线表现为一个大的单峰,先于I-DTG峰出现,只是在形状上不同,这是典型的C路径.对于这种模式燃料的燃烧速度比其热解速度快. O-DTG曲线表现为2个峰,分别表示为 O_1 和 O_2 ,其中 O_1 先于I-DTG峰出现只是在形状上不同, O_2 在高温区出现是固定碳的燃烧峰,这是一种介于A+B路径和C路径之间的一种燃烧路径.这种模式是纯热解和多相氧化的综合效果,在这种模式下燃料的多相氧化有利于化学键的断开和挥发分的产生^[6].根据以上分析,为了确定两种生物质的燃烧模式,在氮气和氧气气氛下分别对两种生物质进行了TG-DTG分析,实验结果如图2所示.

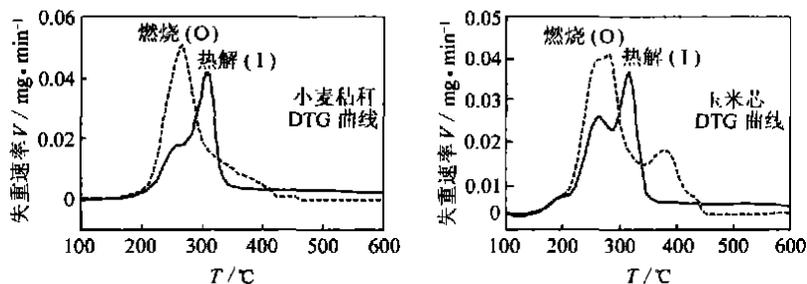


图2 两种生物质燃烧与热解DTG曲线

Fig. 2 DTG curves of combustion and pyrolysis of two kinds of biomass

由图2可看出,小麦秸秆是典型的第2种燃烧模式,即挥发分和固定碳的同时多相氧化燃烧.而玉米芯的燃烧是第3种模式,是介于A+B和C路径之间的一种燃烧模式.由此得出,不同的生物质在燃烧模式上是有所不同的,对不同的生物质的燃烧特性应分别研究,不能一概而论.

2.2 生物质燃烧特性的研究

(1) 生物质燃烧特性的热分析表征 生物质燃烧过程主要包括水分蒸发、挥发分释放以及挥发分和固定碳的燃烧等,根据生物质的燃烧过程,在生物质的燃烧特性曲线上定义了以下几个重要的特征参数(图3):TG曲线中3个失重阶段依次为脱水、挥发分释放及燃烧和固定碳的燃烧; T_1 为脱水速率最大时对应的温度; T_2 为生物质的着火温度,有2种定义法:一种采用DTA燃烧放热峰左侧切线与其基线的交点对应的温度(外推法),本文提出另一种方法(图3(b))在温度曲线 T 上将温度曲线首次出现峰的起始点定义为着火点,采用这种方法定义生物质的着火温度准确、直观、易于接受,因为当生物质着火时开始放出大量热,从而使得温度曲线不再按照程序升温而变化,出现了温度升高突变而产生了向上的峰; T_3 , T_4 分别为生物质挥发分和固定碳燃烧速率最大时对应的温度; T_5 为燃尽温度,对应于TG和DTG曲线不再有质量变化; T_1 , T_2 分别为生物质挥发分和固定碳燃烧放热时与参比物间的最大温度差,对应于生物质燃烧DTA曲线峰顶值,它反映了燃烧反应放热量的大小和剧烈程度; V_1 为水分蒸发最大速率, V_2 , V_3 分别为生物质挥发分和固定碳最大燃烧速率,分别对应于DTG曲线上各自峰顶值.

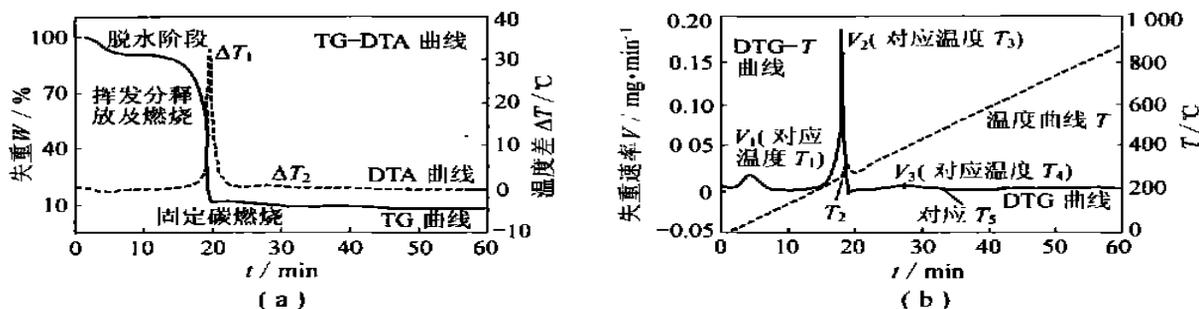


图3 生物质燃烧曲线特征参数

Fig. 3 Combustibility curves of biomass

(2) 生物质燃烧特性的综合分析 为研究2种生物质的燃烧特性,采用热分析联用技术对2种生物质进行了TG-DTA-DTG综合分析,2种生物质的燃烧特征参数见表2.

表2 生物质的燃烧特性参数

Table 2 The combustibility parameters of biomass

项目	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	V_1	V_2	V_3	T_1	T_2
	/	/	/	/	/	/mg min ⁻¹	/mg min ⁻¹	/mg min ⁻¹	/	/
小麦秸秆	52.25	273.37	273.37	399.35	510.58	0.29	15.59	0.07	28.55	1.08
玉米芯	53.65	285.32	285.32	407.42	493.77	0.29	12.99	0.05	32.40	0.92

由表2可知, 2种生物质在脱水阶段的最大脱水速率及其对应的温度是没有差别的, 说明水在2种生物质上的吸附方式及含量没有多大差异; 在着火温度上, 小麦秸秆比玉米芯的着火温度低12, 说明小麦秸秆比玉米芯更容易着火; 在挥发分和固定碳燃烧速率最大对应温度上也是玉米芯的温度高于小麦秸秆, 而且2种生物质和着火点温度与挥发分燃烧速率最大时对应的温度几乎相等, 说明生物质在着火后能够立即达到最大燃烧速率, 其前期挥发分的燃烧速率非常快; 在燃尽温度上, 小麦秸秆的燃尽温度高于玉米芯的燃尽温度, 说明小麦秸秆的燃尽特性比玉米芯差, 这可能与小麦秸秆含有更多的灰分有关; 在燃烧速率上, 小麦秸秆的挥发分和固定碳的燃烧速率均高于玉米芯, 这是由于小麦秸秆的着火温度较低和其中含有较多的灰分对其燃烧有催化作用有关^[3,7]; 从 T_1 看, 小麦秸秆小于玉米芯, 说明玉米芯的挥发分燃烧时放出更多的热量和燃烧较剧烈, T_2 的大小说明小麦秸秆的固定碳燃烧时放出更多的热量和燃烧较剧烈. 对两种生物质燃烧特性的综合分析表明, 不同的生物质在燃烧特性上有差别, 在利用生物质燃烧发电前应对不同生物质的燃烧特性分别研究, 从而为其燃烧提供更可靠的依据.

2.3 生物质综合燃烧特性指数的计算分析

为综合分析生物质的燃烧特性, 引入综合反应生物质的着火和燃尽特性的综合燃烧特性指数 S , 根据文献[8]及表2分别计算出2种生物质的燃烧特性指数 S , S 越大燃料的燃尽越快, 燃烧特性越好. 计算结果为小麦秸秆及玉米芯的综合燃烧特性指数 S 分别为 1.23×10^{-7} , 1.13×10^{-7} , 说明小麦秸秆的综合燃烧特性好于玉米芯. 从计算结果看, 2种生物质的综合燃烧特性明显好于煤的综合燃烧特性, 因为煤的综合燃烧特性指数一般为 $(5 \sim 61) \times 10^{-9}$, 比生物质的综合燃烧特性指数小2个数量级^[8].

2.4 生物质的燃烧动力学分析

生物质的燃烧动力学分析采用Freeman-carroll (FC法)微分法. 这种方法利用一条非等温热分析曲线(这里采用TG曲线)的数据进行动力学分析, 通过线性回归处理, 由比较所得线性关系的优劣来确定最可能的模式函数, 并由直线的斜率和截距求取 E 和 A 的大小^[9,10]. FC法的基本公式为

$$d/dt = Ae^{-E/RT}f(\alpha) \quad (1)$$

生物质的燃烧过程是从挥发分的着火燃烧开始的, 因此生物质的着火燃烧过程受挥发分的热解释放过程的控制, 主要受化学动力学因素的影响, 假设其机理函数 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, 且 $n=1$ 属一级反应^[11,12], 将 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 代入式(1)并对其取对数得 $\ln(d/dt) = \ln A - E/RT + n \ln(1 - \alpha)$. 由于 $n=1$, 则

上式可变为 $\ln \frac{d/dt}{1 - \alpha} = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$, 其中 t 为时间, min; T 为温度, K; α 为转化率, %; A 为指前因子; E 为表观活化能, kJ/mol; R 为气体常数(8.31 J/mol).

作 $\ln \frac{d/dt}{1 - \alpha} \sim \frac{1}{T}$ 图, 从斜率可求出 E , 截距为 $\ln A$. 由于生物质的燃烧明显分为挥发分和固定碳的燃烧, 这里分别计算了这两个阶段的动力学参数(图4, 表3).

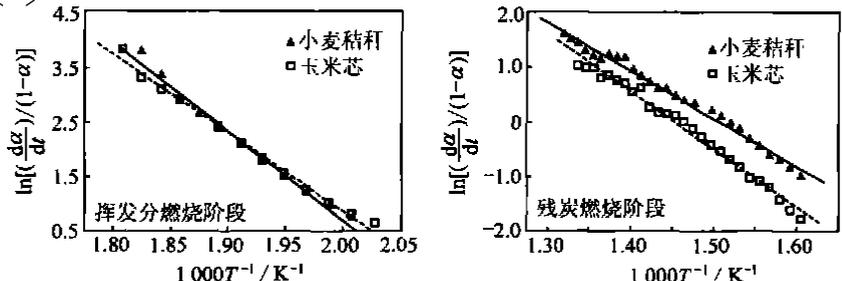
图4 2种生物质燃烧时 $\ln[(d/dt)/(1 - \alpha)]$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 4 Relation of $\ln[(d/dt)/(1 - \alpha)]$ and $1/T$ for two kinds of biomass

表 3 2 种生物质燃烧动力学参数的计算结果

Table 3 The calculation results of reaction kinetics parameters of two kinds of biomass

项 目	180 ~ 300			300 ~ 500		
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/min^{-1}	相关系数 R	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/min^{-1}	相关系数 R
小麦秸秆	136.70	3.87×10^{14}	0.993 11	75.60	7.30×10^4	0.994 33
玉米芯	120.25	8.84×10^{12}	0.995 85	87.86	4.73×10^6	0.993 66

从动力学参数的计算结果可以看出, 假设生物质的燃烧反应级数为一级是合理的, 因为计算的相关系数均大于 99%。2 种生物质在挥发分阶段的活化能有差别, 小麦秸秆的活化能大于玉米芯, 从活化能的角度来讲, 玉米芯应比小麦秸秆更容易着火, 但实验结果并非如此, 这可能与其它因素的影响有关, 而且小麦秸秆的频率因子比玉米芯大 2 个数量级, 根据 Arrhenius 速率常数公式^[9,10]可知, 小麦秸秆的燃烧过程比玉米芯更容易进行, 这与前面二者燃烧速率的差别相一致; 2 种生物质在固定碳燃烧阶段的活化能的差别不大, 说明生物质的燃烧差别主要与其挥发分的释放燃烧有关。

3 结 论

不同的生物质在燃烧模式上有所不同, 小麦秸秆是典型的第 2 种燃烧模式, 玉米芯的燃烧是第 3 种模式。2 种生物质的着火温度在 280 °C 左右; 燃尽温度在 500 °C 左右; 燃烧速率最大时对应温度与其着火温度相差无几, 说明生物质着火后能够很快达到最大燃烧速率; 相同质量的玉米芯与小麦秸秆相比燃烧时可以放出更多热量。2 种生物质的综合燃烧特性指数相关不大, 但明显高于煤的综合燃烧特性指数。2 种生物质的挥发分燃烧阶段的活化能有差别, 在固定碳燃烧阶段的活化能差别不大。

参考文献:

- [1] 钟 浩, 谢 建, 杨宗涛, 等. 生物质热解气化技术的研究现状及其发展 [J]. 云南师范大学学报, 2001, 21 (1): 41 ~ 45.
- [2] 朱清时, 阎立峰, 郭庆祥. 生物质洁净能源 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] Sami M, Annamalai K, Wooldridge M. Co-firing of coal and biomass fuel blends [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2001, 27: 171 ~ 214.
- [4] 马隆龙, 吴创之, 孙 立. 生物质气化技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 黄宝圣. 我国植物生物质能源开发展望 [J]. 太阳能, 2003, (1): 20 ~ 23.
- [6] Osvalda Senneca, Riccardo Chirone, Piero Salatino. A thermogravimetric study of nonfossil solid fuels. 2. oxidative pyrolysis and char combustion [J]. Energy & Fuels, 2002, 16: 661 ~ 668.
- [7] Raveendran K, Anuradda Ganesh, Kartic C Khilar. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components [J]. Fuel, 1996, 75 (8): 987 ~ 998.
- [8] 孙学信. 燃煤锅炉燃烧试验技术与方法 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [9] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [10] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析技术 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990.
- [11] Kastanaki E, Vamvuka D, Grammelis P, et al. Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization [J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77: 159 ~ 166.
- [12] Ying Gang Pan, Enrique Velo, Luis Puigjaner. Pyrolysis of blends of biomass with poor coals [J]. Fuel, 1996, 75 (4): 412 ~ 418.