

生物质半焦燃烧特性实验研究

潘伟林, 朴桂林, 谢浩, 张居兵

(南京师范大学 能源与机械工程学院 江苏 南京 210042)

摘要: 为了提高生物质秸秆利用率,以小麦秸秆和玉米秸秆为研究对象,在 400、450 °C 的炭化温度下制备了小麦秸秆和玉米秸秆半焦。采用 TG-DTA 热分析联用技术研究了升温速率、氧浓度对半焦反应动力特性的影响,建立了反应动力学模型,获得了不同工况下的频率因子及活化能。实验结果表明:活化能随着升温速率的变大及氧浓度的提高而略微减小;频率因子受升温速率以及燃烧氛围影响较大,氧气浓度越高则频率因子越大;升温速率越快则频率因子越大。

关键词: 生物质半焦; 燃烧特性; 活化能

中图分类号: TK6; TD98

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)01-0083-04

Experimental study on combustion characteristics of biomass char

PAN Wei-lin, PIAO Gui-lin, XIE Hao, ZHANG Ju-bing

(School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: To improve the utilization ratio of biomass straw, taking wheat straw and corn straw as research objects, wheat straw and maize straw char were prepared under 400 °C and 450 °C respectively. TG-DTA thermal analysis technology was applied to investigate the influence of heating rate and combustion atmosphere on combustion characteristics of the char, then obtained the reaction kinetics equation. The frequency factor and activation energy under different conditions were calculated. The results show that activation energy is hardly affected by heating rate or combustion atmosphere. On the contrary, heating rate and combustion atmosphere have a profound impact on frequency factor. The higher oxygen concentration, the greater the frequency factor, the faster heating rate, the greater frequency factor.

Key words: biomass char; combustion characteristics; activation energy

目前中国每年生物质秸秆产量为 7 亿多吨,其中可能源化利用的秸秆资源为 3.39 亿 t。如全部用于发电(按 1 kg 秸秆发电 1 kWh,年运行 7000 h 计算),可满足装机总量为 4842 万 kW 电站的原料需求。但截至 2009 年底,全国生物质发电总装机容量

仅为 108 万 kW^[1]。生物质秸秆产量与资源利用之间的矛盾日益突出。分析原因主要有:秸秆分布不集中,堆密度较低,收集成本高;由于秸秆水分含量达到 60% 以上,降低了本身热值,也影响了燃烧性能,增加了燃烧成本;由于秸秆产量受季节性影

收稿日期: 2012-11-01 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2012851)

作者简介: 潘伟林(1986—)男,江苏丹阳人,主要从事生物质能源开发及高效利用方面的研究。通讯作者: 朴桂林,南京师范大学特聘教授,博士生导师。E-mail: PiaoGuilin@njnu.edu.cn

引用格式: 潘伟林, 朴桂林, 谢浩, 等. 生物质半焦燃烧特性实验研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 83-86, 96.

响较大,且无法长期储存,难以保证生物质电厂满负荷运行;生物质灰分中 K,Na 等碱金属及酸性气体 HCl 的存在等原因,造成电站尾部低温区换热管低温腐蚀^[1]。以上原因使中国生物质电厂无法大容量、高参数、高效率的运行,也就获得不了预期的经济效益^[2-4]。

将生物质秸秆半焦化制备燃料,集中发电是提高发电效率的有效措施之一。半焦化是将生物质水分除去后,在 400 ~ 450 °C 范围内低温热解,保留大部分可燃挥发分,提高燃料热值的过程。半焦化过程中产生的焦油及燃气可提供热解所需热源。

以小麦和玉米 2 种秸秆为原料,进行热解,产生的半焦作为原料进行燃烧实验研究,考察升温速率、氧浓度对 2 种生物质炭(焦)的频率因子以及活化能方面的影响,建立反应动力学模型,为工业化提供设计参考。

1 实验

1.1 生物质焦制备

原料采用苏北地区的小麦秸秆和玉米秸秆,表 1 为 2 种秸秆的工业分析和元素分析。表 2 为半焦原料工业分析和元素分析。

表 1 实验样品工业分析及元素分析

原 料	工业分析 / %				元素分析 / %					$Q_{net ad} / (J \cdot g^{-1})$
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(O_{ad})$	$\omega(N_{ad})$	$\omega(S_{ad})$	
小麦秸秆	9.52	5.67	68.94	15.87	46.04	5.85	47.85	0.26	—	14926
玉米秸秆	8.83	3.11	73.57	14.49	47.75	5.75	45.87	0.63	—	15683

表 2 半焦元素分析与工业分析

实验原料	工业分析 / %				元素分析 / %					$Q_{net ad} / (J \cdot g^{-1})$
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(O_{ad})$	$\omega(N_{ad})$	$\omega(S_{ad})$	
小麦秸秆半焦	6.99	15.6	19.93	57.43	62.84	3.28	33.42	0.39	0.07	24187
玉米秸秆半焦	8.00	7.80	15.41	68.79	71.83	3.33	24.33	0.42	0.09	26889
神华烟煤	7.71	6.75	27.70	58.45	69.47	3.38	10.99	0.67	0.49	23860

炭制备实验装置采用直径为 250 mm、高 700 mm 的电加热固定床反应装置,图 1 为该装置结构示意图。一次原料填充量为 100 g,炭化反应管直径为 75 mm,炭化时间为 20 min,载气 N_2 流量为 400 mL/min。根据各秸秆的热重分析结果,选择小麦秸秆和玉米秸秆炭化温度分别为 400 °C 和 450 °C。

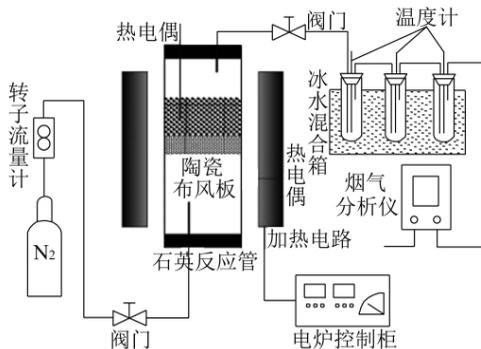
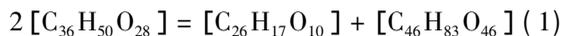


图 1 炭化实验装置示意

小麦秸秆原料和玉米秸秆原料均用 $C_{36}H_{50}O_{28}$ 表示, $C_{26}H_{17}O_{10}$ 和 $C_{46}H_{83}O_{46}$ 分别表示前者的半焦和

热解气, $C_{30}H_{16}O_8$ 和 $C_{48}H_{100}O_{48}$ 分别表示后者的半焦和热解气。根据测定 Klason 木质素含量公式,炭化前和炭化后的热解反应式为

小麦秸秆炭化



玉米秸秆炭化



小麦秸秆炭化(1)式和玉米秸秆炭化(2)式计算炭收率分别为 26%,与实际炭化实验结果相吻合。另外根据表 1 和表 2 可知:炭化所得半焦相比炭化前挥发分含量明显下降,固定碳百分含量约为原料的 4 倍。说明生物质半焦较生物质本身着火点高,但由于固定碳含量较高,因此燃烧时火焰较稳定。且炭化前后热值约为原料的 2 倍。与神华烟煤比较可知:炭化后的生物质半焦品质几乎与烟煤相近,热值甚至超过了烟煤,且 S 元素含量较烟煤低,能有效减少燃煤时污染物的排放。综上所述,炭化后的生物质无论是比生物质本身,还是比烟煤都具有明显的优势。

1.2 燃烧实验

为了确定生物质半焦的最佳燃烧工况,在不同的升温速率及不同的氧氮比条件下分别进行燃烧实验,表3为燃烧实验条件。

表3 燃烧实验条件

原料 $\omega_0(\text{O}_2): \omega_0(\text{N}_2)$	升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	定升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\omega(\text{O}_2): \omega(\text{N}_2)$
小麦	10		10:90
秸秆	50		21:79
半焦	100		50:50
2F 79		10	
玉米	10		10:90
秸秆	50		21:79
半焦	100		50:50

2 实验结果与讨论

2.1 生物质炭燃烧特性研究

图2为2种秸秆半焦不同条件下燃烧特性曲线。由图2可以看出,无论是提高 O_2 浓度还是增大升温速率对秸秆半焦的燃烧反应都有影响,只是影响程度不同。升温速率对2种秸秆半焦燃烧特性的影响远远大于 O_2 浓度升高的影响。燃烧反应共分为2个阶段:第一阶段为化学动力学控制的快速反应阶段;第二阶段为反应速率相对较慢的扩散控制阶段,即挥发分、固定碳的燃烧。由图2a)、2b)可知,当升温速率为 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,TG曲线斜率未出现明显变化,主要是由于升温速率较

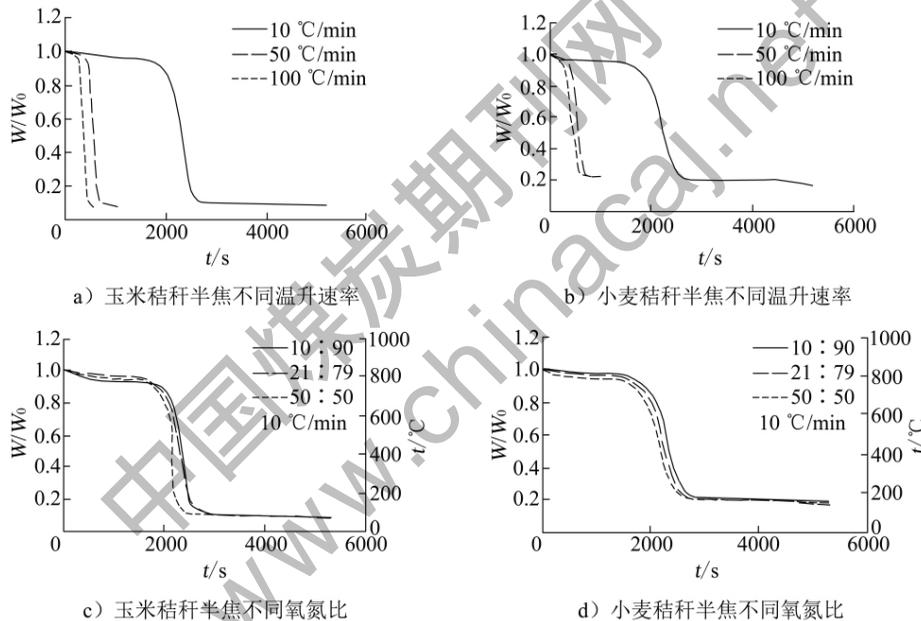


图2 2种秸秆半焦不同条件下燃烧特性曲线

大使得快速反应段向扩散反应段过渡的时间太短造成的。分析图2c)、2d)可知,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, O_2 浓度的增大对扩散反应段的影响较大。2种秸秆半焦TG曲线斜率分别在 400°C 和 450°C 前后有明显变化。

2.2 燃烧反应动力学

采用双组分分阶段反应模型。恒定 O_2 浓度下固体燃烧反应速率可表示为

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (1)$$

式中 k 为反应速度常数; x 为反应过程中的转化率, $x = (w - w_0) / (w_c - w_0)$, w_0 , w , w_c 分别为开始、任一时刻和反应结束时样品的质量; g ; n 为反应级数; t 为反

应时间, min 。假设服从Arrhenius方程 $k = Ae^{-E/RT}$ 。式中 A 为频率因子, min^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.31 \text{ J}/\text{mol}$; T 为反应温度, K 。实验中升温速率恒定,因此 $\varphi = dT/dt$,则式(1)可表示为

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{\varphi} e^{-\frac{E}{RT}} (1-x)^n \quad (2)$$

式(2)中可求得反应动力学参数,对式(2)的分析方法有Doyle函数及Coats-Redfern函数2种,相比2种函数求出的动力学参数可以看出:Coats-Redfern近似函数所求得的动力学参数略小于Doyle近似函数所求取的值^[6],但从相关系数角度出发,Doyle函数求得的数据更接近实验数据。采用Doyle函数分析法,将式(2)两边求导数得

$$\ln\left[\frac{dx/dt}{(1-x)^n}\right] = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$\ln\left[\frac{dx/dt}{(1-x)^n}\right] \sim \frac{1}{T}$ 作图,从斜率可以得出 E 截距中得出 A ,生物质半焦燃烧也同样分为挥发分和固定碳的燃烧两个过程,因此需要分别计算两个阶段的反应动力学参数。

3 结果与分析

对 TG-DTA 曲线分成快速反应区和扩散反应区分别取不同的反应级数 n 进行试算,求出反应动力学参数。表 4 为秸秆半焦燃烧反应动力学参数。

由表 4 可以看出,温升速率的加快和 O_2 浓度的提高对 2 种秸秆半焦的燃烧反应都起到了促进作用。当温升速率都为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,同时提高 O_2 浓

度,小麦秸秆半焦挥发分燃烧阶段活化能 E 从 103.97 kJ/mol 下降至 97.21 kJ/mol ,下降值为 6.76 kJ/mol 。而玉米秸秆半焦挥发分燃烧阶段活化能 E 则从 121.27 kJ/mol 下降至 89.54 kJ/mol ,下降值为 31.73 kJ/mol 。说明虽然玉米秸秆半焦比小麦秸秆半焦难着火,但提高 O_2 浓度对玉米秸秆半焦燃烧性能的促进作用大于小麦秸秆半焦。当保持 O_2 浓度 ($\omega(O_2):\omega(N_2) = 10:90$) 不变,温升速率对 2 种秸秆半焦燃烧性能的影响则恰好相反。随着温升速率的增大,小麦秸秆半焦挥发分燃烧段活化能 E 从 105.87 kJ/mol 下降至 47.71 kJ/mol ,下降值为 58.16 kJ/mol 。而玉米秸秆半焦挥发分燃烧段活化能 E 仅从 94.37 kJ/mol 下降至 86.57 kJ/mol ,下降值为 7.8 kJ/mol 。所以温升速率对小麦秸秆半焦燃烧性能的影响大于玉米秸秆半焦。

表 4 秸秆半焦燃烧反应动力学参数

实验原料	反应条件	阶段	拟合方程	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	频率因子 A/min^{-1}
小麦秸秆半焦 ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)	$\omega(O_2):\omega(N_2) = 10:90$	V	$y = -12.05x + 13.63$	103.97	5.5×10^6
		FC	$y = -7.75x + 4.63$	64.49	4.2×10^2
	$\omega(O_2):\omega(N_2) = 21:79$	V	$y = -11.73x + 13.29$	97.63	5.1×10^6
		FC	$y = -8.27x + 5.99$	68.79	1.2×10^3
	$\omega(O_2):\omega(N_2) = 50:50$	V	$y = -11.69x + 12.73$	97.921	7.0×10^5
		FC	$y = -7.87x + 5.81$	65.39	1.1×10^3
玉米秸秆半焦 ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)	$\omega(O_2):\omega(N_2) = 10:90$	V	$y = -14.59x + 16.87$	121.27	1.3×10^8
		FC	$y = -10.17x + 8.39$	84.55	2.2×10^5
	$\omega(O_2):\omega(N_2) = 21:79$	V	$y = -11.35x + 11.81$	94.37	6.8×10^5
		FC	$y = -9.43x + 7.57$	78.43	7.6×10^4
	$\omega(O_2):\omega(N_2) = 50:50$	V	$y = -10.77x + 10.44$	89.54	2.4×10^5
		FC	$y = -9.15x + 7.44$	76.05	7.4×10^4
小麦秸秆半焦 ($\omega(O_2):\omega(N_2) = 21:79$)	$10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	V	$y = -11.73x + 13.29$	105.87	5.1×10^6
		FC	$y = -8.27x + 5.99$	68.79	1.2×10^3
	$50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	V-FC	$y = -7.63x + 5.97$	63.46	8.4×10^3
$100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	V-FC	$y = -5.74x + 3.71$	47.71	8.5×10^2	
玉米秸秆半焦 ($\omega(O_2):\omega(N_2) = 21:79$)	$10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	V	$y = -11.35x + 11.81$	94.37	6.8×10^5
		FC	$y = -9.43x + 7.57$	78.43	7.6×10^4
	$50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	V-FC	$y = -10.97x + 11.24$	91.23	2.4×10^5
$100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	V-FC	$y = -10.41x + 10.91$	86.57	2.2×10^5	

4 结 语

生物质半焦与烟煤在工业分析和元素分析上差异性很小; O_2 浓度及温升速率对秸秆半焦燃烧性

能均有一定的促进作用,提高 O_2 浓度对玉米秸秆半焦燃烧性能的促进作用大于小麦秸秆半焦,而温升速率对小麦秸秆半焦燃烧性能的促进作用则大于玉米秸秆半焦。
(下转第 96 页)

表7 热解各产物随升温速率的 δ 值变化(550 °C)

升温速率/(°C·min ⁻¹)	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	焦油	H ₂	H ₂ O	NH ₃	H ₂ S
5	76.45	100.00	97.81	99.93	100.00	34.52	100.00	90.40	83.11
10	76.39	—	97.78	99.93	—	34.43	—	90.32	83.01
20	76.27	—	97.72	99.92	—	34.24	—	90.17	82.81
30	76.15	—	97.66	99.92	—	34.05	—	90.02	82.61

由表7可以看出,随着升温速率的提高,热解最大失重速率出现的温度点和热解最终温度均向高温推迟。热解温度较低时,较慢的升温速率有利于各热解挥发分最大限度析出^[9]。

3 结 语

基于分布活化能动力学模型 DAEM 的建立方法以及已经确定的热解动力学参数,确定了可以预测热解产物与热解终温和升温速率关系的动力学方程。计算结果得出的结论与煤热解一般规律基本符合。计算结果显示,将热解终温控制在550 °C,升温速率10 °C/min左右有利于热解挥发分完全析出。由此可判定建立的动力学模型可较准确地描述煤热解全过程,是进一步分析研究煤热解全过程的重要工具。

参考文献:

- [1] 宋绍勇. 煤热解动力学及其机理的实验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2002.

(上接第86页)

参考文献:

- [1] 崔和瑞, 邱大芳, 任峰. 我国秸秆发电项目推广中的问题与政府责任及其实现路径[J]. 农业现代化研究, 2012, 33(1): 70-73.
- [2] Bi Yuyun, Gao Chunyu, Wang Yajing, et al. Transaction of the Chinese Society on Agricultural Engineering [A]. Estimation of straw resources in China [C]. 2009.
- [3] 赵军, 王述洋. 我国生物质能资源与利用[J]. 太阳能学报, 2008, 29(1): 90-94.
- [4] Wang Huaibin, Chen Xudong. Problems and suggestions on biomass combustion generation in China [A]. China: Conference on Materials for Renewable Energy and Environment [C]. 2011.

- [2] 朱学栋, 朱子彬. 煤热失重动力学的研究[J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(3): 223-229.
- [3] Solomon P R, Hamblen D G, Carangelo R M. General model of coal devolatilization [J]. Energy and Fuels, 1988, 2(4): 405-4121.
- [4] David Merrick. Mathematical models of the thermal decomposition of coal [J]. Fuel, 1983, 62(5): 534-539.
- [5] 徐越, 吴一宁, 危师让. 二段式干煤粉气流床气化技术的模拟研究与分析[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(10): 186-191.
- [6] E M Suuberg, W A Peters, J B Howard. Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal—Implications for combustion [J]. Symposium (International) on Combustion, 1979, 17(1): 117-130.
- [7] 邱宽嵘. 煤的热解动力特性研究[J]. 中国矿业大学学报, 1994, 23(3): 42-48.
- [8] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [9] 王俊琪, 方梦祥, 骆仲决, 等. 煤的快速热解动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 18-23.

- [5] Doyle CD. J. Appl. Polymer Science [M]. 1961.
- [6] Pei-Sheng Li, Qin Wang. Combustion reaction mechanism of four typical Chinese biomass by TG and DTG [C]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2012(Suppl. 2): S209-S215.
- [7] 田松峰, 罗伟光, 荆有印, 等. 玉米秸秆燃烧过程及燃烧动力学分析[J]. 太阳能学报, 2008, 29(12): 1569-1572.
- [8] 刘圣勇, 王艳玲, 白冰, 等. 玉米秸秆致密成型燃料燃烧动力学分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 287-292.
- [9] 朱金陵, 何晓峰, 王志伟, 等. 玉米秸秆颗粒热解制炭的试验研究[J]. 太阳能学报, 2010, 31(7): 789-793.
- [10] 肖刚, 金保升, 王强, 等. 稻类秸秆高温炭化焦炭的特性研究[J]. 燃烧科学与技术, 2010, 16(1): 1-4.