

油菜秸秆燃烧特性及其主要气体产物表征分析*

马秋林 韩鲁佳 黄光群

(中国农业大学工学院,北京 100083)

摘要:以油菜秸秆为研究对象,基于同步热分析、红外和质谱(TG/DSC-FTIR-MS)联用技术,系统研究了恒定升温速率下不同气流速率和样品粒径油菜秸秆的动态燃烧特性,并对其主要气体产物进行了定性和定量表征分析。研究表明:油菜秸秆在设定的不同因素水平条件下燃烧特性无显著差异,在燃烧阶段均析出较大量气体,主要包括大量的CO₂以及少量NO_x、SO₂、HCl等气体,产生量依次递减,且气体随时间释放特性与热失重速率特性具有一致的对应关系。基于TG/DSC-FTIR-MS联用技术定量模拟研究油菜秸秆动态燃烧特性和气体排放特性,可为油菜秸秆环境友好型高效能源化利用提供方法学和基础数据支撑。

关键词:油菜秸秆 燃烧特性 气体产物 TG/DSC-FTIR-MS 联用

中图分类号: S216; X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)S0-0196-06

引言

国内发电行业对资源丰富、有利于改善环境和可持续发展的生物质资源的开发与利用给予了极大关注^[1]。我国年产农作物秸秆约7亿t,其中,油菜是我国重要的油料作物之一^[2],在我国广泛种植。2012年,油菜籽产量为0.14亿t^[3],根据油菜草谷比^[4]折算油菜秸秆当年产量约为0.21亿t。

秸秆燃烧能源化利用相对于燃煤而言,因其硫、氮含量较低,燃烧过程SO₂、NO_x排放较少,具有低污染性,另外对大气的CO₂排放量较少,可有效减轻温室效应^[5]。

已有基础研究大多基于热分析-红外(Thermogravimetry/Differential scanning calorimeter-Fourier transformed infrared, TG/DSC-FTIR)联用或单一热分析技术模拟研究主要粮食作物秸秆燃烧特性^[6-8],且基于FTIR技术定量研究其气体排放特性具有局限性^[9],而以油菜秸秆为对象的相关研究鲜见报道。TG/DSC技术可实时监测样品质量随温度的变化,得到样品的燃烧特性曲线。通过联用FTIR技术可以判断燃烧产物种类,确定官能团。后联用质谱分析仪(Mass spectrometry, MS),通过分子质荷比测定物质组分能定量分析燃烧过程气相组分,分析产物随温度变化规律。

本文以油菜秸秆为研究对象,基于同步热分析、

红外、质谱(TG/DSC-FTIR-MS)联用技术,系统研究恒定升温速率下不同气流速率和样品粒径油菜秸秆动态燃烧特性,并对其主要气体产物进行定量表征分析,为油菜秸秆环境友好型高效能源化利用提供方法学支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料与制备方法

将取自湖南省、陕西省、湖北省、青海省、上海市、河北省、河南省、安徽省、江苏省、四川省、浙江省等地的50份油菜秸秆样品通过干燥粉碎处理后测定其热值,上述油菜秸秆的平均热值为16.67 MJ/kg。选取1份热值最接近上述平均热值的样品作为代表性样品用于本文研究,所选样品为2012年9月采集自河北省邯郸市油菜秸秆,热值为16.74 MJ/kg。

所选样品参照美国试验材料学会(American Society for Testing Material, ASTM)相关标准方法,经105℃干燥12h后,经粉碎并过60目筛获得粉末状样品,一部分用于工业分析、元素分析和热值测定,一部分备用。所用仪器及具体参考方法见表1。

1.2 影响因素试验设计

影响秸秆燃烧特性的因素除不同品种外,主要还有升温速率、样品粒径和气流速率^[10]。本试验采用表2所示参数设计方案。

收稿日期:2014-07-28 修回日期:2014-08-22

*公益性行业(农业)科研专项资助项目(201003063)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-12-0524)

作者简介:马秋林,博士生,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: MqL2014@cau.edu.cn

通讯作者:黄光群,副教授,博士生导师,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: huangguangqun@126.com

表1 基础特性分析仪器及参照方法

Tab.1 Instruments and methods for basic properties analysis

测试名称	所用仪器	适用的 ASTM 方法
工业分析	烘箱, 马弗炉	ASTM - D5142
元素分析	元素分析仪 (Elementar Vario Macro, 德国)	ASTM - D5373 & D4239
热值	氧弹量热仪 (PARR6300, 美国)	ASTM - 5685

表2 试验参数设计方案

Tab.2 Design of factors and levels

方案编号	升温速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	粒径/ mm	气流速率/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
方案1	20	0.45	50
方案2	20	0.45	100
方案3	20	0.90	50
方案4	20	0.90	100

1.3 TG/DSC - IR - MS 联用仪器及主要参数

(1) 同步热分析

采用美国 TA 仪器公司生产的 SDTQ600 型同步热分析仪测定分析供试样品热失重和吸放热特性。称取 5.5 mg 样品置于热天平支架的氧化铝坩埚内, 用氮气和氧气的合成气体模拟空气氛围, 按照试验设计以恒定升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由室温升温至 1000°C , 气流速率分别为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 和 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。

(2) 红外光谱分析

采用美国 Perkin Elmer 公司生产的傅里叶变换红外光谱仪分析燃烧过程产生气体。通过专用气池, 将热分析系统生成气体引入红外光谱仪, 为有效防止气体冷凝, 管线和气池均加热至 150°C 。红外光谱仪分辨率设定为 2 cm^{-1} , 扫面区域为 $450\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

(3) 质谱分析

采用德国 Pfeiffer Vacuum 公司生产的 ThermoStar 型质谱分析仪定量分析主要气体产物组成。利用加热的石英毛细管使 TG/DSC 与 MS 仪器

相连。测试模式为 C-SEM, 气体流量为 $1\sim 2\text{ sccm}$, 分子量区间为 $1\sim 200\text{ amu}$, 分辨率为 $0.5\sim 2.5\text{ amu}$, 操作温度为室温至 150°C 。

1.4 数据处理方法

将同步热分析仪和质谱仪获取的数据导出, 运用 Origin 8.0 软件分别绘制其燃烧特性曲线和主要气体产物特性曲线; 将红外光谱仪光谱数据导出, 运用 Matlab 7.0 软件绘制主要气体产物动态三维光谱图。并依据 TG/DSC 数据计算主要燃烧特征参数。

2 结果与讨论

2.1 基础特性分析

油菜秸秆样品的基础特性如表 3 所示(表中数据为质量分数)。

表3 油菜秸秆样品的基础特性

Tab.3 Basic properties of rape straw used %

工业分析				元素分析				
水分	挥发分	灰分	固定碳	C	H	N	S	O
6.2	76.1	8.4	9.3	43.8	5.8	0.8	0.6	49.0

供试油菜秸秆样品挥发分含量较高, 元素组成中具有较高的碳含量和氧含量, 氮和硫含量相对较低, 有利于燃烧和气体减排。

2.2 燃烧特性

在不同因素水平下, 油菜秸秆燃烧过程中 TG、DTG 和 DSC 曲线如图 1 所示。

由图 1 可知, 不同因素水平组合油菜秸秆燃烧特性曲线变化趋势没有显著性差异。从图中可以看出, 油菜秸秆燃烧过程可分为以下 4 个主要阶段^[11]:

第 1 阶段: 室温至 150°C 左右, 为秸秆脱水干燥阶段。

第 2 阶段: $150\sim 390^{\circ}\text{C}$, 为秸秆挥发分释放阶段。此阶段, 秸秆中绝大部分纤维素和半纤维素分解, 以挥发分形式析出后与氧气接触进行燃烧。挥发分的析出过程使其内部形成发达的孔隙结构, 有

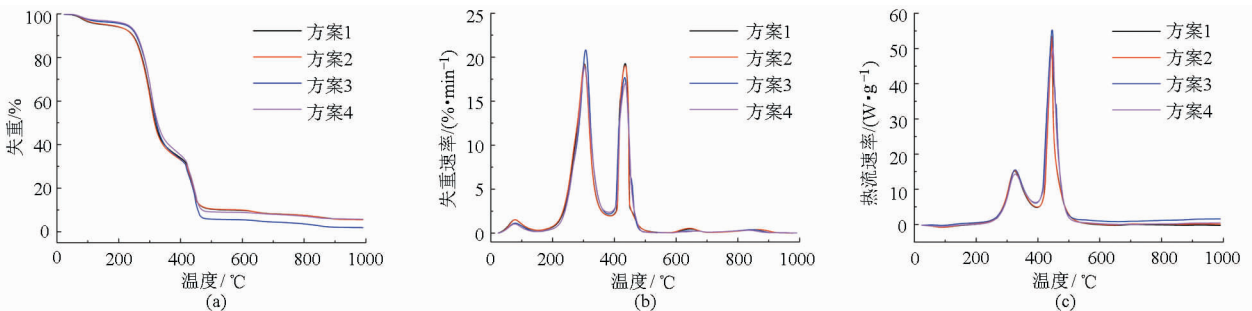


图1 油菜秸秆的燃烧特性曲线

Fig.1 Curves of rape straw combustion characteristics

(a) TG (b) DTG (c) DSC

效增大了与氧气的接触面积,此阶段在一定程度上为固定碳的引燃提供了有利条件^[12]。

第3阶段:390~500℃,为秸秆固定碳燃烧阶段。由于第2阶段挥发分的释放过程生成了部分残炭,同时促进了固定碳生成表面积更大的孔隙结构,挥发分完成析出后,大量氧气得以进入空隙内部与碳接触,此阶段的燃烧尤为剧烈,多发爆燃现象^[13]。由TG曲线可知,秸秆在高温阶段易出现突然失重,DTG曲线相对不平滑,易出现尖且窄的峰值。

第4阶段:主要是秸秆的燃尽阶段。从TG曲线可知,4个不同因素水平的样品在燃烧完成后的残余部分表现出了一定差异,可能由于供试样品量较

小以及秸秆样品部位不同引起的化学组成差异所致。

由燃烧特性曲线,计算分析着火点温度^[14-15]、挥发分燃烧最大速率、挥发分燃烧最大速率对应温度、固定碳燃烧最大速率、固定碳燃烧最大速率对应温度、燃尽点温度以及综合燃烧特性指数^[12]等特征参数,如表4所示。表中

$$S = \frac{(dm/dt)_{\max} (dm/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_b}$$

式中 $(dm/dt)_{\max}$ ——最大燃烧速率,%/min
 $(dm/dt)_{\text{mean}}$ ——平均燃烧速率,%/min
 T_i ——着火温度,K
 T_b ——燃尽温度,K

表4 油菜秸秆的燃烧特征参数

Tab.4 Combustion characteristic parameters of rape straw

燃烧特征参数	方案1	方案2	方案3	方案4
着火点温度/℃	264	234	231	262
挥发分最大燃烧速率/(%·min ⁻¹)	18.74	18.6	20.36	19.64
挥发分最大燃烧速率对应的温度/℃	292	293	291	290
固定碳最大燃烧速率/(%·min ⁻¹)	18.62	20.31	19.72	20.59
固定碳最大燃烧速率对应的温度/℃	430	430	421	425
燃尽点温度/℃	513	532	506	520
综合燃烧指数S	3.81×10^{-7}	4.30×10^{-7}	4.40×10^{-7}	3.90×10^{-7}

着火点温度和燃尽点温度在不同的气流速率水平下表现出一定差异,而不同粒径水平下没有显著性差异。比较分析综合燃烧特性指数,方案3表现出更好的燃烧特性。

2.3 主要气体产物表征分析

(1) 秸秆燃烧过程中气体释放产物主要为CO₂,同时伴随产生NO_x、SO₂和HCl等气体。图2为不同因素水平下油菜秸秆燃烧产生气体的三维图谱。

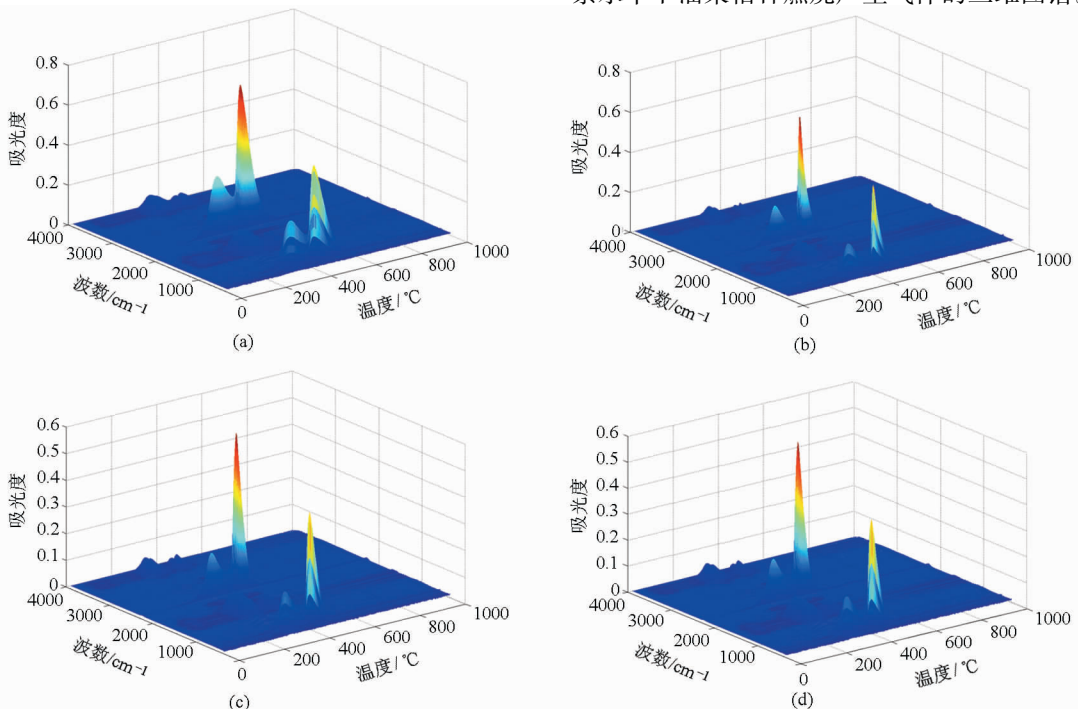


图2 不同因素水平下油菜秸秆燃烧产生气体三维图谱

Fig.2 3-D spectra of gas emission under different factor - levels during rape straw burning

(a) 方案1 (b) 方案2 (c) 方案3 (d) 方案4

总体而言,不同因素水平下秸秆燃烧产生的气体种类和总体变化趋势无显著差异。根据各自DTG曲线的2个释放峰值,绘制对应温度下的红外图谱如图3所示。图3中上图对应温度305℃,下图对应温度435℃。

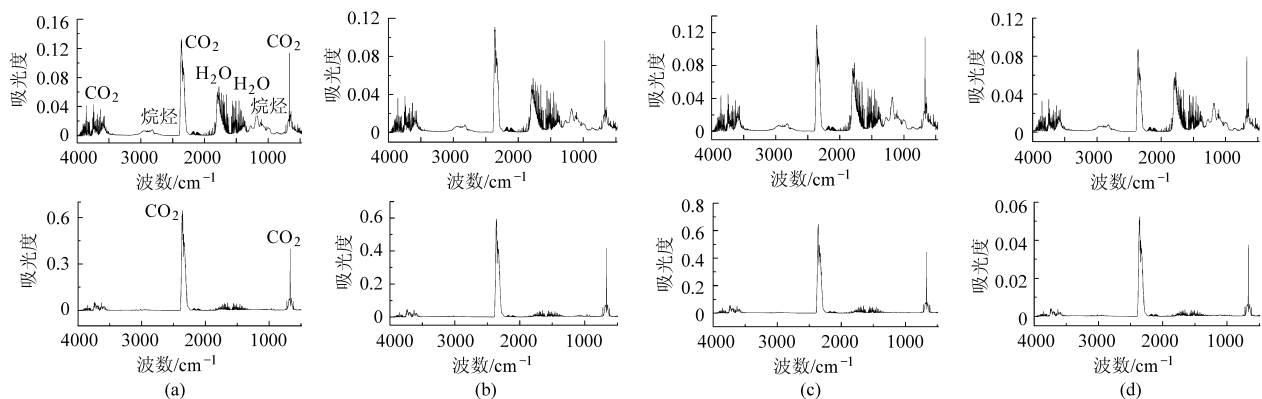


图3 气体释放浓度2个峰值处红外谱图

Fig.3 Infrared spectra at two absorption peaks

(a) 方案1 (b) 方案2 (c) 方案3 (d) 方案4

第1个峰对应的挥发分燃烧阶段,其峰值点处气体释放产物主要为CO₂,此外有少量水和烷烃类气体等析出;第2个峰对应固定碳燃烧阶段,第1个峰对应CO₂是由少量挥发分燃烧释放,与第2个峰值处固定碳燃烧产生CO₂浓度对比明显减少。烷烃类气体等释放较少。不同因素水平下燃烧产生主要气体种类一致。

(2)因基于红外技术分析燃烧过程气体释放情况受灵敏度限制,可配合质谱数据进行分析。根据表5选取气体对应的质荷比。

表5 主要气体对应质荷比

Tab.5 Mass-to-charge ratio for the main kinds of gases released

分子式	主要质荷比	选取质荷比
CO ₂	44(100%),28(11.4%)	44
HCl	36(100%),38(32.4%)	38
NO	30(100%),14(7.5%)	30
NO ₂	30(100%),46(37%)	30
SO ₂	64(100%),48(49.3%)	64

质谱仪生成各质荷比能量随时间变化的曲线,利用热分析生成曲线中时间和温度的关系,将质谱数据中的时间转换成温度(图4)。

如图4所示,油菜秸秆样品在燃烧阶段均析出较大量气体,主要包括较大的CO₂以及少量NO_x、SO₂和HCl等气体,产生量依次递减,且气体随时间释放曲线与热失重速率曲线具有一致的对应关系。

CO₂主要在挥发分燃烧阶段开始生成,为挥发

波数为900~1500cm⁻¹处的吸收峰是由C—H面内弯曲振动以及C—O、C—C骨架振动造成的,波数2280~2390cm⁻¹处为CO₂吸收峰,波数2800~3050cm⁻¹处为烃类吸收峰,波数3480~3960cm⁻¹处为H₂O吸收峰。

分析出后燃烧生成,在固定碳燃烧阶段大量析出,以固定碳燃烧为主。其释放量明显多于其他气体。不同因素水平下其变化趋势无显著性差异。

由于氮元素含量相对较低,其NO_x释放量也较少。在300℃附近,由于挥发分燃烧NO_x出现第1个释放峰值。在固定碳燃烧峰值对应温度处,NO_x气体也有少量释放,但相比第1个峰值明显减少。方案2因素水平下500℃后有明显的增加趋势,可能是由于高温燃烧产生的“热力型NO_x”^[6]。

SO₂释放曲线有一个明显峰值,主要在300℃挥发分燃烧阶段形成。释放的温度区间较宽,跨越2个燃烧阶段。由于秸秆中硫含量相对较低,故其曲线存在一定范围的波动性。

除方案3因素水平外,HCl释放曲线均有2个明显的峰值。在300℃挥发分剧烈燃烧的时候形成第1个峰值,这一阶段HCl释放的温度区间明显大于第2个峰值的释放区间。而方案2因素水平下500℃后有明显的增加趋势,可能由于含氯无机物高温下转变为气态析出^[16]。

综上,基于TG/DSC-IR-MS联用技术定量模拟研究油菜秸秆动态燃烧特性和气体排放特性,可为油菜秸秆环境友好型高效能源化利用提供方法学和基础数据支撑。

3 结论

(1)油菜秸秆的碳源主要来自植物生长过程中的光合作用,其固定的CO₂可抵消燃烧过程CO₂排放量,对于减少温室气体排放具有重要作用。高含

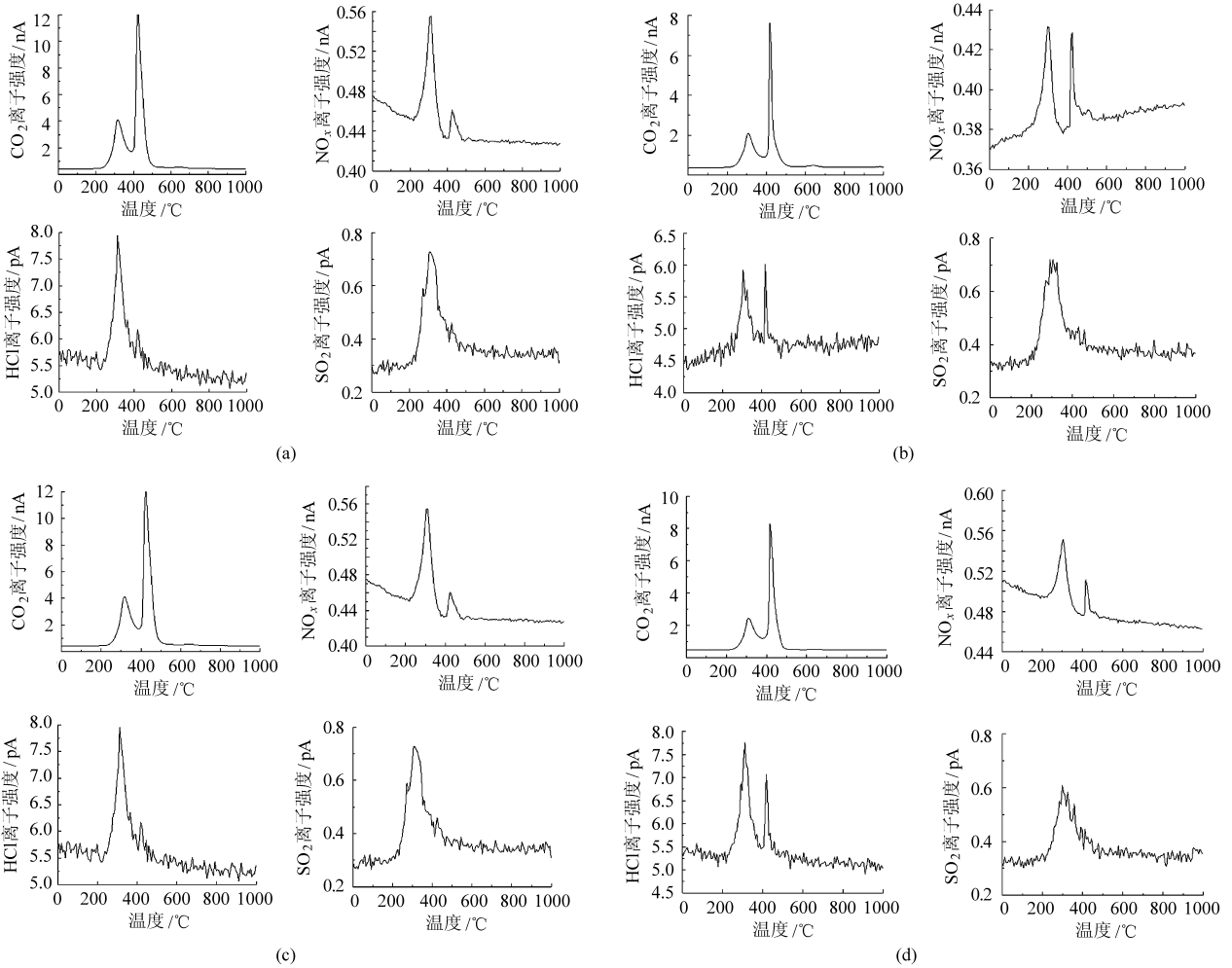


图4 油菜秸秆燃烧过程气体释放强度随温度变化曲线

Fig. 4 Intensity curves of gases released during rape straw burning

(a) 方案1 (b) 方案2 (c) 方案3 (d) 方案4

氧量使其易被引燃,燃烧时空气消耗量较少。硫、氮含量低, SO_2 、 NO_x 污染性气体排放量少。油菜秸秆可作为环保型高效能源化利用生物质原料。

(2) 油菜秸秆不同因素水平下燃烧特性没有显著性差异。粒径 0.9 mm 和气流速率 50 mL/min 下综合燃烧特性指数最高。

(3) TG/DSC - IR - MS 联用技术可有效定量模

拟研究油菜秸秆动态燃烧特性和气体排放特性。油菜秸秆样品在燃烧阶段均析出较大量气体,主要包括大量的 CO_2 以及少量 NO_x 、 SO_2 、HCl 等气体,产生量依次递减,气体产物主要释放区间对应于挥发分以及固定碳燃烧阶段。气体动态释放特性与热失重速率曲线具有一致的对应关系。

参 考 文 献

- 1 国家发展和改革委员会能源研究所. 中国战略性新兴产业研究与发展——生物质能[M]. 北京:机械工业出版社,2013.
- 2 邓力超,薛灿辉,熊亚利,等. 不同收割期油菜秸秆产量及其氮磷钾含量比较[J]. 湖南农业科学, 2010 (17):52-53.
Deng Lichao, Xue Canhui, Xiong Liya, et al. The comparative study on yield of rape straw and NPK contents in rape straw in different harvest time[J]. Hunan Agricultural Science, 2010 (17): 52-53. (in Chinese)
- 3 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2012.
- 4 毕于运,高春雨,王亚静,等. 中国秸秆资源数量估算[J]. 农业工程学报,2009,25(12):211-217.
Bi Yuyun, Gao Chunyu, Wang Yajing, et al. Estimation of straw resources in China[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(12): 211-217. (in Chinese)
- 5 田松峰,薛海亮,付小倩,等. 玉米秸秆燃烧特性的实验分析[J]. 电站系统工程,2008,24(1):21-23.
Tian Songfeng, Xue Hailiang, Fu Xiaoqing, et al. Combustion characteristics experimental analysis of cornstalk[J]. Power System Engineering, 2008, 24(1): 21-23. (in Chinese)
- 6 Wang C, Wu Y, Liu Q, et al. Analysis of the behaviour of pollutant gas emissions during wheat straw/coal cofiring by TG-FTIR

- [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(5): 1037 – 1041.
- 7 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.
Liu Shengyong, Wang Yanling, Bai Bing, et al. Analysis on combustion kinetics of corn stalk briquetting densification fuel [J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(9): 287 – 292. (in Chinese)
- 8 田红,廖正祝. 农业生物质燃烧特性及燃烧动力学[J]. *农业工程学报*,2013,29(10):203 – 212.
Tian Hong, Liao Zhengzhu. Combustion characteristics and combustion kinetics of agriculture biomass [J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(10): 203 – 212. (in Chinese)
- 9 刘瑞芝. 生物质秸秆燃烧特性的试验研究[J]. *水泥技术*,2010(4):30 – 32.
- 10 宋景慧,湛志钢,马晓茜,等. 生物质燃烧发电技术[M]. 北京:中国电力出版社,2013.
- 11 梁爱云,惠世恩,徐通模,等. 几种生物质的 TG – DTG 分析及其燃烧动力学特性研究[J]. *可再生能源*,2008,26(4):56 – 61.
Liang Aiyun, Hui Shien, Xu Tongmo, et al. TG – DTG analysis and combustion kinetics character istic study on several kinds of biomass [J]. *Renewable Energy*, 2008,26(4): 56 – 61. (in Chinese)
- 12 方向. 典型生物质燃烧特性研究[D]. 北京:北京交通大学,2011.
Fang Xiang. Study on the combustion characteristics of typical biomass samples[D]. Beijing:Beijing Jiaotong University, 2011. (in Chinese)
- 13 葛仕福,赵培涛,李扬,等. 污泥-秸秆衍生固体燃料燃烧特性[J]. *中国电机工程学报*,2012,32(17):110 – 116.
Ge Shifu, Zhao Peitao, Li Yang, et al. Combustion characteristics of sewage sludge – straw derived fuel[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2012, 32(17): 110 – 116. (in Chinese)
- 14 司耀辉,陈汉平,王贤华,等. 农业秸秆燃烧特性及动力学分析[J]. *华中科技大学学报:自然科学版*,2012,40(1):128 – 132.
Si Yaohui, Chen Hanping, Wang Xianhua, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of agricultural straw[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology:Nature Science Edition*, 2012, 40(1): 128 – 132. (in Chinese)
- 15 徐朝芬,孙学信. 用 TG – DTG – DSC 研究生物质的燃烧特性[J]. *华中科技大学学报:自然科学版*,2007,35(3): 126 – 128.
Xu Zhaofen, Sun Xuexin. Combustion characteristic of biomass by using TG – DTG – DSC thermoanalysis [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology:Nature Science Edition*, 2007, 35(3): 126 – 128. (in Chinese)
- 16 文联合,吴鹏. 生物质热解燃烧过程 Cl 析出规律研究[J]. *能源工程*,2013(4):29 – 33,42.
Wen Lianhe, Wu Peng. Discipline of chlorine release during biomass pyrolysis and combustion [J]. *Energy Engineering*, 2013(4):29 – 33, 42. (in Chinese)

Quantitative Characterization of Rape Straw Combustion and Gas Emissions Using TG/DSC – FTIR – MS Technology

Ma Qiulin Han Lujia Huang Guangqun

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper took rape straw as the research object. Based on the TG/DSC – FTIR – MS technology, the dynamic characteristics of combustion were studied systematically with different air flow rates and sample particle sizes. And the qualitative and quantitative characterization analysis of main gas emissions was conducted. The results showed that there was no significant difference on combustion characteristics under different factor – levels. During each burning process, most gas escaped, including a larger amount of CO₂ and a smaller amount of alkane gases such as NO_x, SO₂ and HCl with a diminishing magnitude. Also intensity curves of gases released corresponded to the characteristics of thermal weight loss rate. Quantitative study on the dynamic characteristics of combustion and gas emissions using TG/DSC – FTIR – MS technology could provide basic data and methodological support for the rape straw as environmentally friendly renewable energy.

Key words: Rape straw Combustion characteristics Gas emissions TG/DSC – FTIR – MS technology