

农作物秸秆混配燃烧特性与动力学分析*

张林海^{1,2} 薛党琴^{1,2} 李刚² 侯书林²

(1. 南阳理工学院机械与汽车工程学院, 南阳 473004; 2. 中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 选用北京市大兴区玉米秸为主原料, 混配小麦秸、花生壳, 利用热重仪研究混配物料的燃烧特性, 并采用 Coats - Refern 法研究其燃烧动力学特性, 为农作物秸秆固体成型与燃烧提供实践与理论数据。研究发现, 3 试样燃烧都有 2 个明显的峰值, 燃烧过程可分为水分蒸发干燥、挥发分析出及燃烧、固定碳燃烧和燃尽 4 个基本阶段, 在整个燃烧阶段有较大的重叠区域。添加花生壳的混配物料, 其燃烧特性及动力学参数受花生壳的影响较大, 而添加小麦秸影响较小。

关键词: 秸秆 混配 燃烧特性 热重法 动力学

中图分类号: S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)S0-0202-05

引言

我国为农业大国, 有丰富的农作物秸秆资源^[1-2], 农作物秸秆是生物质固体成型主要的原料来源。不同秸秆物料的理化特性存在差异, 为改变主原料固体成型及成型燃料的燃烧性能, 常需混配其他物料^[3]。混配物料的燃烧特性是各物料燃烧特性的线性或非线性的组合, 混配物料的种类及比例选择, 会影响其燃烧特性。

采用热重 - 微分热重 - 差示扫描量热仪 (Thermogravimetric - differential thermogravimetric, TG - DTG) 方法研究燃烧反应^[4-6], 在煤炭、生物质以及煤炭与生物质混合燃烧研究中应用较多。本文选用北京市大兴区玉米秸为主原料, 混配小麦秸、花生壳形成混配物料, 通过热重分析实验对农作物秸秆混配物料的燃烧特性及动力学进行研究, 选择合适的燃烧反应的动力学参数, 探究农作物秸秆物料混配改善主原料燃烧特性的影响, 以期对秸秆固

体成型的物料混配及混配物料的燃烧提供参考。

1 实验

1.1 实验样品

采用北京市大兴区小麦秸、花生壳、玉米秸 3 种农作物秸秆作为实验物料, 经干燥后细粉为 80 目 (0 ~ 0.18 mm), 工业分析和元素分析 (质量分数) 见表 1。其中元素分析采用 perkinelmer 元素分析仪 (型号 2400 Series II CHNS/O System) 进行测定, 工业分析按 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》测定, 高位发热量按 NY/T 12—1985《生物质燃料发热量测试方法》测定。可以看出, 秸秆中花生壳的灰分较小, 玉米秸的固定碳含量最低, 花生壳中固定碳含量最高, 挥发分的含量 3 试样没有显著差异。

1.2 热重分析

以玉米秸为主原料, 按照辅料占总质量的 10%、20%、40%、100% 的比例分别添加花生壳与小

表 1 物料工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate analysis, ultimate analysis and calorific of samples

物料	工业分析/%				元素分析/%					$Q_{HV}/$ (MJ·kg ⁻¹)
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S	
玉米秸	8.67	10.02	69.88	11.49	41.60	5.74	34.11	1.09	0.16	17.38
小麦秸	6.21	13.06	63.64	17.27	42.16	6.31	40.18	0.81	0.44	16.42
花生壳	7.02	6.06	61.04	26.40	45.31	6.88	35.68	1.07	0.22	18.94

收稿日期: 2014-07-30 修回日期: 2014-08-23

* 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2012AA10A503-4)

作者简介: 张林海, 讲师, 中国农业大学博士生, 主要从事生物质能源技术与装备研究, E-mail: zhlinhai2005@163.com

通讯作者: 侯书林, 教授, 博士生导师, 主要从事机械设计及制造工艺研究, E-mail: hsl010@126.com

麦秸, 秸秆的燃烧特性采用岛津公司的 DTA-60A 型热重分析仪进行分析, 采用同步热分析技术可同时分析燃烧过程中秸秆的失重特性与放热行为。每次实验选取约 5 mg 生物质干燥样品, 粒径为 0.18 mm 以下。升温程序为: 以 20℃/min 的升温速率从室温升到 900℃, 工作气氛是空气, 气体流量 100 mL/min。

2 结果与讨论

燃料的燃烧特性, 常从着火特性、燃烧稳定性与燃尽特性等 3 方面评价^[7-9]。着火特性反映燃料着火的难易程度, 用着火指数表征, 其数值越小表明着火特性越好。

$$Z_i = \frac{V_d D_{igmax}}{T_i} \quad (1)$$

式中 Z_i ——着火指数 V_d ——挥发分比例
 D_{igmax} ——燃烧最大失重速率
 T_i ——着火温度

具体着火温度计算方法参照文献[10]。

稳定燃烧特性反映燃料燃烧时不断火而能稳定持续燃烧的性质, 主要以最大失重速率与其着火温度间的时间差为评价指标, 其数值越大则稳定燃烧特性越好, 计算公式为

$$Z_c = \frac{V_d D_{igmax}}{T_i \Delta\tau} \quad (2)$$

式中 Z_c ——稳定燃烧指数
 $\Delta\tau$ ——微分热重曲线上失重率达最大时的时间 τ_{max} 与着火温度 T_i 对应时间 τ_2 的时间差

燃尽特性是反映燃料燃烧效率的主要参数, 燃烧速度大并且燃尽时间短, 则效率就高, 其数值越小则燃尽特性越好, 计算公式为

$$Z_f = \frac{T_{1/2} T_p}{T_f D_{igmax}} \quad (3)$$

式中 Z_f ——燃尽特性指数
 T_f ——燃尽时间, 即从燃料着火至开始恒质量的时间
 $T_{1/2}$ ——后期燃尽时间, 即燃料着火至可燃物燃尽 50% 的时间
 T_p ——最大失重时的时间, 即燃料着火至最大失重率时的时间

2.1 TG-DTG 曲线分析

图 1 为纯玉米秸 (ym100)、纯小麦秸 (xm100) 与纯花生壳 (hsk100) 的 TG-DTG 曲线。

如图 1 中 TG-DTG 曲线所示, 3 种试样燃烧有明显的共同特点, 每试样的 DTG 曲线有 2 个明显的峰值, 以此将试样燃烧分成水分蒸发干燥、挥发分

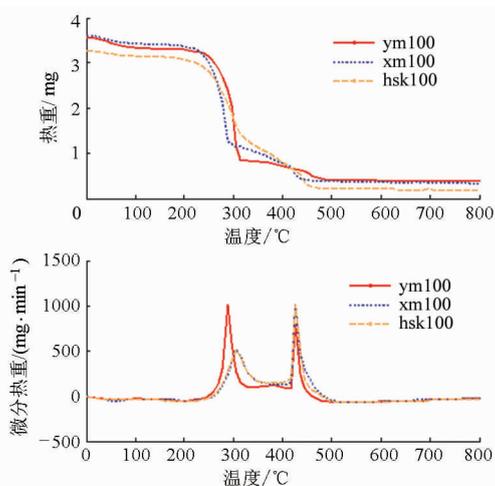


图 1 纯秸秆 TG-DTG 燃烧曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of pure stalk

析出及燃烧、固定碳燃烧和燃尽 4 个基本阶段。水分蒸发干燥阶段, 此时温度从室温到 230℃, TG 曲线无太多的失重, 主要是样品中水蒸发; 挥发分析出与燃烧阶段, 此阶段当玉米秸温度在 230~280℃ 之间时, 没有达到燃点, 只有挥发分的析出。当玉米秸温度在 280~375℃ 之间为其挥发分的燃烧阶段, 当玉米秸燃烧温度为 365℃ (T_{vadm}) 时, 此时燃烧速率最大, 为 DTG 曲线的第一个峰值点, 其中 230℃ 为挥发分开始析出温度 (T_{vads}), 280℃ 为挥发分着火温度 (T_i), 375℃ 为挥发分燃烧终止温度 (T_{vade})。固定碳燃烧阶段, 当玉米秸温度在 375~520℃ 之间时为此阶段。当玉米秸燃烧温度为 470℃ (T_{Fcm}) 时, 此时燃烧速率最大, 为 DTG 曲线的第 2 个峰值点, 其中 460℃ 为固定碳着火温度 (T_{Fci}), 520℃ 为固定碳燃烧终止温度 (T_{Fce}); 玉米秸在大于 520℃ 时为燃尽阶段。表 2 为 3 种样品各阶段温度与对应失重率 (减少的质量与原质量的百分比) 数值。

表 2 3 样品各阶段温度与对应失重率

Tab. 2 Three samples corresponding to each stage of temperature and weight loss

参数	玉米秸		小麦秸		花生壳	
	温度/ ℃	失重率/ %	温度/ ℃	失重率/ %	温度/ ℃	失重率/ %
T_{vads}	230	9	230	7	230	7
T_i	296	11	275	11	285	13
T_{vadm}	365	70	340	66	350	55
T_{vade}	375	78	360	70	390	68
T_{Fci}	460	83	440	80	450	81
T_{Fcm}	470	86	465	87	475	90
T_{Fce}	520	89	505	90	520	94

由表 2 可知, 3 种试样的挥发分着火点分别为 296、285、275℃; 达到最大燃烧速率的温度相差较大, 其中 T_{vadm} 玉米秸为 365℃, 花生壳为 350℃, 而小

麦秸为 340℃,玉米与小麦秸此时温度相差 25℃;试样在挥发分燃烧结束的温度分别为 375、390、360℃,最大相差 30℃;固定碳着火点温度相差较大,分别为 460、450、440℃,最大相差 20℃。3 试样挥发分燃烧开始到结束的温度差分别为 45、60、30℃,也就是说花生壳挥发分燃烧温度范围更大,其在此阶段的燃烧持续时间更长,而小麦秸挥发分燃烧温度范围最小,其燃烧持续时间也最短。在挥发分燃烧结束到固定碳燃烧着火开始,这一段温度差分别为 85、40、80℃,这段温度范围是试样燃烧的断区,这段温度差玉米秸最大,花生壳最小。3 种试样固定碳燃烧温度差分别为 60、70、65℃,最大值与最小值差 10℃。挥发分燃烧结束时,玉米秸、花生壳及小麦秸失重率分别为 78%、68% 及 70%,3 种试样在挥发分燃烧开始到结束,失重率差分别为 69%、61%、63%。

以上分析可知,3 试样在整个燃烧阶段有较大的重叠区域,混配燃烧可能改变某些燃烧的特性。

2.2 混配物料燃烧特性分析

以玉米秸为主原料,混配 10% (xm10)、20% (xm20)、40% (xm40) 的小麦秸的物料,其燃烧特性见图 2。混配 10% (hsk10)、20% (hsk20)、40% (hsk40) 花生壳的物料,其燃烧特性见图 3。

从图 2 中可看出,混配小麦秸和花生壳的混配物料的 TG 曲线与纯原料的燃烧曲线明显平滑,燃烧特性分析如表 3 所示。

由表 3 可知,燃烧时花生壳着火特性最好,混配花生壳到玉米秸中,明显改善玉米秸的着火特性。花生壳的燃烧稳定性与燃尽特性最差,混配物料的稳定燃烧与燃尽特性随花生壳改变较大。小麦秸混配入玉米秸中,混配物料的燃烧稳定特性有变差趋向,其他燃烧特性改变不明显。

2.3 混配物料动力学分析

燃烧动力学参数中活化能比着火温度更能从本质上描述物料的着火性能,下面从动力学角度对秸

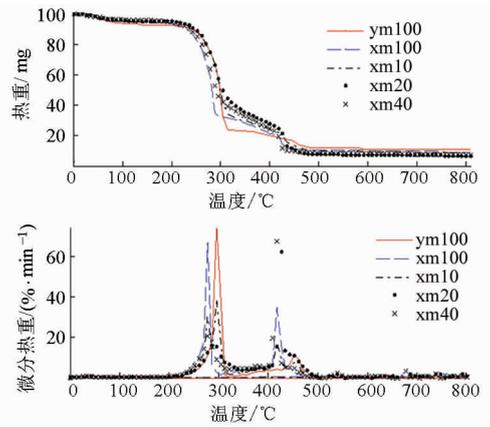


图 2 混配小麦秸燃烧的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of samples mixed wheat stalk

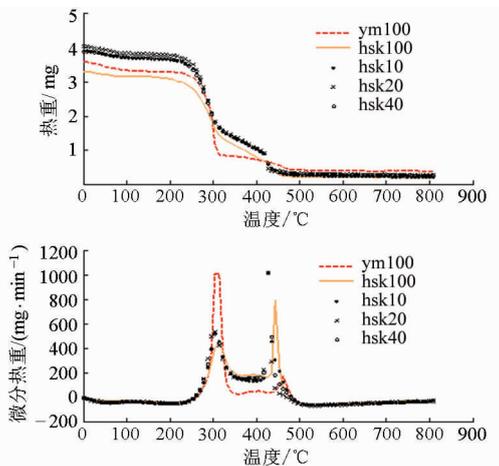


图 3 混配花生壳燃烧的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of samples mixed peanut shells

秆混配进行研究。动力学分析采用幂律模型,根据实验条件,选用非等温积分法 coats-redfern 法进行动力学计算^[11-13],方程为

$$\ln F(a) = -\frac{E}{RT} + \ln \frac{AR}{\beta E} \quad (4)$$

其中

$$F(a) = \begin{cases} -\ln(1-a)/\{T\}_k^2 & (n=1) \\ [1-(1-a)^{1-n}]/[(1-n)\{T\}_k^2] & (n \neq 1) \end{cases}$$

$$a = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_\infty)$$

表 3 各试样燃烧特性指数

Tab. 3 Combustibility parameters of the samples

样品	$V_d/\%$	$D_{igmax}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$\Delta\tau/\text{min}$	$T_{1/2}/\text{min}$	T_p/min	T_f/min	Z_i	Z_c	Z_f
ym100	69.88	75	296	1.27	13.85	15.20	24.97	17.70	13.94	0.1124
xm100	63.64	68	285	1.50	14.66	14.11	24.91	15.18	10.12	0.1221
hsk100	61.04	16	275	3.07	15.08	15.48	25.35	3.55	1.15	0.5755
hsk10	68.99	20	279	2.34	14.98	15.10	25.05	4.94	2.11	0.4515
hsk20	68.11	18	278	2.45	14.76	14.81	25.05	4.41	1.80	0.4848
hsk40	66.34	17	277	2.48	14.98	15.10	25.05	4.07	1.64	0.5312
xm10	69.25	60	276	2.48	14.92	15.10	25.02	15.05	6.07	0.1501
xm20	68.63	65	276	2.50	15.29	15.10	25.56	16.16	6.46	0.1390
xm40	67.38	68	281	2.00	14.47	14.43	24.85	16.30	8.15	0.1236

式中 a ——燃料转化率
 m_t —— t 时刻燃料样品的质量
 m_0, m_∞ ——样品开始和最后的剩余量
 β ——升温速率 n ——反应级数
 T ——温度
 E, A ——反应活化能及频率因子

R ——理想气体常数,取 $8.134 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

若 n 与燃烧反应级数一致,则 $\ln(F(a) - 1)/T$ 的图形为一条直线,根据其斜率及截距计算出样品的 E 与 A ,通过方程(4)假设多个不同的反应级数 ($n = 0.5, 1, 2, 3, \dots$),根据决定系数 R^2 确定最佳反应级数 $n = 1$,计算 E 和 A 的值,结果见表 4。

表 4 混配物料燃烧动力学参数

Tab. 4 Compounding material combustion kinetics parameters

样品	挥发分燃烧阶段				固定碳燃烧阶段			
	温度/°C	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	温度/°C	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2
ym100	296 ~ 365	12.02	1.61×10^{11}	0.963 3	460 ~ 520	16.01	4.81×10^{11}	0.989 6
xm100	285 ~ 340	9.07	4.14×10^{10}	0.975 3	440 ~ 505	12.57	1.81×10^{11}	0.984 7
hsk100	275 ~ 350	8.19	2.36×10^{10}	0.997 6	450 ~ 520	30.46	5.31×10^{11}	0.961 5
hsk10	279 ~ 383	8.44	2.68×10^{10}	0.999 5	443 ~ 524	27.59	2.39×10^{12}	0.985 9
hsk20	278 ~ 376	8.28	2.50×10^{10}	9.999 2	439 ~ 521	16.03	7.03×10^{11}	0.995 1
hsk40	277 ~ 382	8.17	2.36×10^{10}	0.999 4	437 ~ 518	21.67	3.65×10^{12}	0.987 7
xm10	276 ~ 380	8.50	2.97×10^{10}	0.983 2	450 ~ 516	16.13	4.89×10^{11}	0.993 0
xm20	276 ~ 388	8.29	2.46×10^{10}	0.999 1	459 ~ 521	21.28	3.24×10^{12}	0.989 9
xm40	281 ~ 380	8.23	2.49×10^{10}	0.999 1	451 ~ 520	13.31	2.73×10^{11}	0.992 8

试样燃烧过程最主要分为挥发分燃烧段(挥发分着火温度 T_i 到挥发分燃烧终止温度 T_{vade})与固定碳燃烧段(固定碳着火温度 T_{Fci} 到固定碳燃烧终止温度 T_{Fce})2个阶段,由表 4 可以看出,各试样在挥发分燃烧段具有较小的活化能,但各试样物料失重主要在此阶段,占总失重的 60% 以上,说明试样的燃烧主要是挥发分的燃烧。混入花生壳或小麦秸的混配物料中,其在挥发分阶段的燃烧活化能相对纯玉米秸的燃烧,其活化能都有所降低,同时指前因子降低也表明燃烧的剧烈程度也同时降低。花生壳的固定碳含量高,且在固定碳燃烧活化能比玉米秸与小麦秸高很多,对混配物料的燃烧影响较大,故在玉米秸混配入花生壳时应充分考虑其影响。小麦秸固定碳含量较低,在固定碳燃烧活化能比玉米秸低,对混配物料的燃烧影响较小。

3 结论

(1) 3 种试样燃烧有明显的共同特点,每试样的 DTG 曲线有 2 个明显的峰值,试样燃烧可分为水分

蒸发干燥、挥发分析出及燃烧、固定碳燃烧和燃尽 4 个基本阶段,3 试样在整个燃烧阶段有较大的重叠区域。

(2) 燃烧时花生壳着火特性最好,花生壳的稳定燃烧与燃尽特性最差,混配到玉米秸中,明显改善玉米秸的着火,但稳定燃烧与燃尽特性随花生壳加入量改变也较大。混入花生壳混配物料在挥发分阶段的活化能有所降低,燃烧的剧烈程度降低,花生壳的固定碳含量高,且在固定碳燃烧时的活化能也较高,对混配物料的燃烧影响较大。添加花生壳的混配物料的燃烧特性及动力学参数受花生壳的影响较大。

(3) 加入小麦秸的各混配物料燃烧的稳定特性有变差趋向,其他燃烧特性改变不明显,在挥发分阶段的燃烧活化能相对纯玉米秸的燃烧有所降低,燃烧的剧烈程度也同时降低,小麦秸固定碳含量较低,在固定碳燃烧活化能比玉米秸低,对混配物料的燃烧影响较小。添加小麦秸的混配物料的燃烧特性及动力学参数受小麦秸的影响较小。

参 考 文 献

- 崔明,赵立欣,田宜水,等. 中国主要农作物秸秆资源能源化利用分析评价[J]. 农业工程学报,2008,24(12):291-296. Cui Ming, Zhao Lixin, Tian Yishui, et al. Analysis and evaluation on energy utilization of main crop straw resources in China[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(12):291-296. (in Chinese)
- 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)
- 张林海 侯书林 田宜水,等. 生物质固体成型燃料成型工艺进展研究[J]. 中国农机化,2012(5):87-91,100. Zhang Linhai, Hou Shulin, Tian Yishui, et al. Molding process research on densified biofuel [J]. Chinese Agricultural

- Mechanization, 2012(5): 87–91, 100. (in Chinese)
- 4 Ozlem O, O Mete Kocka. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 26(3): 289–299.
- 5 Ozlem O, O Mete Kockar. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed [J]. Renewable Energy, 2003, 28(15): 2417–2433.
- 6 Alberto J T, Yang Weihong, Wlodzimierz B. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(6): 523–530.
- 7 王明峰, 蒋恩臣, 周岭. 玉米秸秆热解动力学分析 [J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 204–207.
Wang Mingfeng, Jiang Enchen, Zhou Ling. Kinetic analysis of cornstalk pyrolysis [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(2): 204–207. (in Chinese)
- 8 Felfli F F, Luengo C A, Suárez J A, et al. Wood briquette torrefaction [J]. Energy for Sustainable Development, 2005, 9(3): 19–22.
- 9 Arias B, Pevida C, Feroso J, et al. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(2): 169–175.
- 10 马孝琴. 稻秆着火及燃烧特性的研究 [J]. 河南农业大学学报, 2002, 36(1): 77–79.
Ma Xiaqin. Study on ignition and combustion characteristics of rice straw [J]. Journal of Henan Agricultural University, 2002, 36(1): 77–79. (in Chinese)
- 11 刘振海. 热分析导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- 12 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- 13 Vyazovkin S. Alternative description of process kinetics [J]. Thermochimica Acta, 1992, 211: 181–187.
- 14 Madhiyanon T, Sathitruangsak P, Soponronnarit S. Co-combustion of rice husk with coal in a cyclonic fluidized-bed combustor (Ψ -FBC) [J]. Fuel, 2009, 88(1): 132–138.
- 15 Faúndez J, Arias B, Rubiera F, et al. Ignition characteristics of coal blends in an entrained flow furnace [J]. Fuel, 2007, 86(14): 2076–2080.

Straw Mixed Combustion Characteristics and Kinetic Analysis

Zhang Linhai^{1,2} Xue Dangqin^{1,2} Li Gang² Hou Shulin²

(1. College of Mechanical and Automotive Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China

2. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Taking corn stalks in Beijing Daxing District as the main raw material, and the peanut shells and wheat straw as affixation, the combustion characteristics of mixed materials were studied by using thermogravimetric analysis. The combustion dynamics was analyzed by using Coats – Refern method to offer practical and theoretical data for crop straw combustion. Studies showed that combustion curve of three samples had two distinct peaks, which could be divided into four basic stages: water evaporated to dryness, the combustion of volatiles, fixed carbon combustion and burnout. At the same time, a larger overlapping area was laid in the entire combustion stage. The combustion characteristics and kinetic parameters of mixed materials were influenced by adding peanut shells, and less affected on adding wheat straws.

Key words: Straw Compounding Combustion characteristics Thermogravimetry Kinetic