

# 生物炭与木质素混合成型及其燃烧特性研究

秦丽元 张世慧 高忠志 蒋恩臣

(东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030)

**摘要:**以油茶壳热解炭粉和胶黏剂为原料,利用万能试验机进行生物质混合燃料成型试验。通过对比不同成型燃料抗压强度、松弛密度和比能耗,确定胶黏剂种类对燃料品质的影响。选取木质素作为胶黏剂考察了成型压力、温度、含水率、木质素添加量对成型燃料品质的影响,当优化成型工艺参数为成型压力 6 kN、成型温度 80 ~ 100℃、含水率 20%、木质素添加量 8% ~ 9% 时燃料品质最佳。对成型燃料进行热重试验,研究其燃烧过程及动力学特性。结果表明:燃烧主要分为 4 个阶段,着火温度为 356.9℃,燃尽温度为 553.3℃;燃料的挥发分燃烧是一级反应,固定碳燃烧是二级反应。

**关键词:**油茶壳;生物炭;木质素;成型燃料;热重分析;燃烧动力学

**中图分类号:** TK6      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-1298(2017)04-0276-08

## Molding Fuel and Combustion Characteristics of Biochar and Lignin

QIN Liyuan ZHANG Shihui GAO Zhongzhi JIANG Enchen

(College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

**Abstract:** With the increasing depletion of fossil energy, people pay more and more attention to renewable energy. Biomass energy is considered to be the most potential energy, which is a research hotspot for its cleanness, efficiency and safety. The development and utilization of biomass energy plays an important role in achieving sustainable development, improving the living environment and reducing carbon dioxide. Owing to the flourishing pore structure, biochar as a main product of biomass conversion has been widely used in the fields of adsorption separation, catalytic carrier and fuel and so on. The biochar prepared from *Camellia oleifera* shell pyrolysis and adhesive as raw materials was molded by using universal testing machine. By analyzing the compressive strength, relax density and specific energy consumption of molding fuel, the effects of different adhesives on physical quality of molding fuel were made sure. The influence of molding pressure, temperature, moisture content and lignin content was studied with lignin as molding fuel adhesive. The results showed that the fuel quality was the best at molding pressure of 6 kN, molding temperature of 80 ~ 100℃, moisture content of 20% and lignin content of 8% ~ 9%. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the microstructure of the fuel. The results showed that lignin can promote the formation of carbon powder particles, the structure of the fuel is complete and the surface is smooth. The combustion characteristics and kinetics of the fuel were studied by thermogravimetric analysis. The results showed that the combustion process included four periods: the dehydration stage of the raw material, the precipitation and combustion of volatile components, the combustion stage of the fixed carbon and the burnout stage, and the ignition temperature and burnout temperature was 356.9℃ and 553.3℃, respectively. The volatile combustion was a first order reaction, and the fixed carbon combustion was a two stage reaction. The significance of the research was to provide theoretical basis for the preparation of biomass carbon fuel which was easy to transport and storage.

**Key words:** *Camellia oleifera* shell; biochar; lignin; molding fuel; thermogravimetric analysis; combustion kinetics

收稿日期: 2017-01-22 修回日期: 2017-02-12

**基金项目:**“十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD06B04)、黑龙江省科学基金项目(QC2015049)、东北农业大学博士基金项目(2012RCB97)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12531002)和东北农业大学青年才俊项目(14QC36)

**作者简介:**秦丽元(1982—),女,副教授,主要从事生物质能源转化和利用研究,E-mail: qinliyuan2006@163.com

**通信作者:**蒋恩臣(1960—),男,教授,博士生导师,主要从事生物质能源转化和利用研究,E-mail: ecjiang@sina.com

## 引言

生物炭是生物质能转化的主要产物之一,具有孔隙结构发达、比表面积大、储量丰富、再生能力强等优点,其充分利用越来越受到重视。目前,生物炭广泛应用于农业、环境、材料、能源等领域<sup>[1-3]</sup>。

生物炭作为燃料使用,不但能够避免生物质直接燃烧带来的热值低、灰分大等问题,而且还能在一定程度上替代化石燃料,减少环境污染。常见的成型炭、易燃炭等生物炭可用于锅炉供暖、餐饮业等。木屑炭、竹屑炭、棉秆炭固定碳含量和热值较高,都可用作生活燃料,而且棉秆炭还可以作为烧烤炭使用<sup>[4]</sup>。但是生物炭存在密度低,运输、储存困难,利用率低等缺点。生物炭成型燃料与生物炭相比,具有形状规则、密度大,强度高,运输、储存方便,燃烧效率高,持续燃烧时间长,利用率高,粉尘污染低等优点<sup>[5]</sup>。所以压缩成型技术有利于实现生物炭的高效利用,而且生物炭成型燃料热值和同等密度的中质煤相当<sup>[6]</sup>。但炭粉自身在挤压成型后很难维持既定的形状,容易开裂和破碎,要加入一定量胶黏剂才能压缩成型<sup>[7]</sup>。

本文以油茶壳炭粉为原料,加入一定胶黏剂制

备生物炭炭化成型燃料。通过成型试验,确定生物炭成型燃料制备过程中的最佳成型压力、成型温度、物料含水率、胶黏剂的种类及添加量。并对含有胶黏剂和不含胶黏剂的2种成型燃料微观结构和燃烧特性进行分析,建立动力学模型,以期为制备便于运输、储存及燃烧性能优良的生物炭成型燃料及生物炭炭化成型燃料提供理论参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验原料

原料包括油茶壳炭粉(筛分粒度16~100目)、木质素、纤维素、氧化淀粉。试验所用的油茶壳炭粉由自制变螺距生物质连续热解装置制得<sup>[8]</sup>,热解生成的炭在推进过程中落入炭箱,挥发物继续进入冷凝系统时可冷凝部分被冷凝收集得到的液体产物,不可冷凝气体排出装置后引至炭箱底部回烧为炭箱提供热量,防止热解挥发物在炭箱内出现冷凝。装置为热解中产物的排出提供了有效空间,操作简单、成本低。木质素具有较高纯度(90%以上),纤维素纯度高达97%以上,氧化淀粉为化学纯。原料成分如表1所示,表中的质量分数是占空气干燥基的百分比。

表1 原料成分及元素分析(质量分数)

Tab.1 Properties of feedstock

原料	高位热值/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )	工业分析/%				元素分析/%				
		水分	固定碳	挥发分	灰分	C	H	O	N	S
油茶壳炭粉	29.653	6.92	64.90	21.01	7.17	75.17	3.068	21.076	0.62	0.066
木质素	17.264	8.32	9.70	48.29	33.69	48.27	5.414	42.650	0.09	3.576
纤维素	17.311	6.57	9.64	83.79		41.60	6.451	51.915	0.02	0.014
氧化淀粉	17.033	7.68	9.70	82.62		41.14	6.886	51.927	0.02	0.027

### 1.2 成型试验

成型过程中针对不同的胶黏剂种类、添加量、成型压力、成型温度和物料含水率对油茶壳炭粉成型燃料的品质(松弛密度、径向抗压强度和比能耗)的影响进行了研究。成型设备采用WD-100KE型电子万能试验机、自制的成型模具以及温度控制器3部分组成,结构如图1所示。

成型条件的设置:成型参数的选取范围应足够大,以保证能充分考察不同成型条件对油茶壳热解炭粉挤压成型的影响。因成型压力和温度过低都不利于成型,故成型压力以2kN为起点,以2kN为间距进行逐点试验。成型温度以40℃为起点,以20℃为间距进行逐点试验。综合成型过程中的能耗,取10kN和120℃作为成型过程中的最大压力和最高温度。含水率在实际生产中不能过低,试验中选取的最低含水率为10%,但含水率过高对燃料热值不

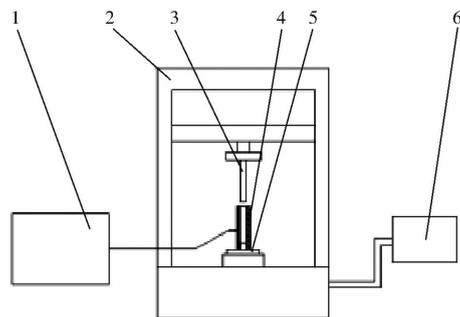


图1 成型设备

Fig.1 Forming model for experiment

1. 温度控制器
2. 万能试验机
3. 压杆
4. 模具
5. 底座
6. 控制系统

利,因此最高含水率设置为30%。成型试验选取木质素、纤维素、氧化淀粉作为胶黏剂,胶黏剂添加量过少,黏结作用不明显,故以5%为起点,以2%为间距进行逐点试验;成型成本随着胶黏剂的加入而增

大,因此胶黏剂的最高添加量为 13%。

图 2 中是油茶壳炭粉单独成型和木质素与油茶壳炭粉混合成型的样品。从图 2 中可以看出,添加木质素的炭粉成型燃料与油茶壳炭粉单独成型燃料相比结构完整、表面光滑,成型效果好。这是因为木质素在成型过程中,与邻近的油茶壳炭粉颗粒互相胶接,发挥了一定的黏结作用,因此添加胶黏剂能够提高成型燃料的品质。



(a) 油茶壳炭粉成型燃料



(b) 木质素与油茶壳炭粉混合成型燃料

图 2 成型燃料

Fig. 2 Molding fuels

### 1.3 微观结构分析与燃烧性能研究

成型燃料的微观结构采用 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)进行观察。将成型燃料沿径向切开,露出内部结构,取断裂的燃料放到载物台上,对燃料断面喷镀金属,然后进行观察。

生物质炭粉和成型燃料的热值通过 LI-THERM 型氧弹量热仪(长沙友欣仪器制造有限公司)进行测定:取 1 g 左右样品,在纯氧氛围中,以镍铬丝为点火剂,以蒸馏水为吸热介质。热重分析通过 STA 499 C 型热差热重综合分析仪(德国耐驰公司)进行测定:取 10~15 mg 样品,在氮气与空气的氛围中,以 20 K/min 的升温速率,逐渐升温至 900℃。

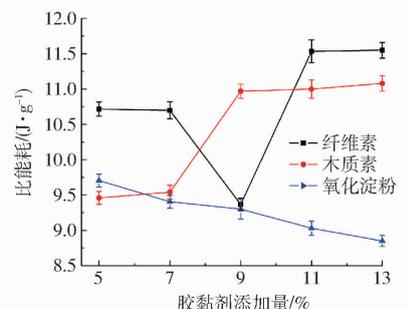
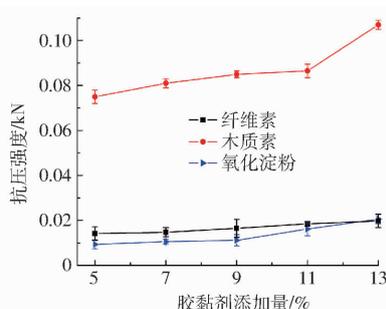
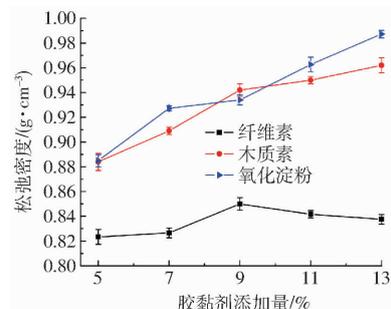


图 3 不同种类的胶黏剂添加量对成型燃料品质的影响

Fig. 3 Influence of different adhesive contents on quality of molding fuel

## 2 结果与分析

### 2.1 成型参数对品质及微观结构的影响

生物质炭是多孔性物质,胶黏剂与其混合时主要在炭粒表面和空隙间进行胶接提高成型性能,所以选择合适的胶黏剂对成型燃料的制备很重要<sup>[9]</sup>。采用不同种类和添加量的胶黏剂与油茶壳热解炭粉进行挤压,成型燃料的品质受其影响的结果如图 3 所示。松弛密度是衡量成型燃料物理品质和燃烧性能好坏的重要指标。抗压强度是成型燃料在外力作用下抵抗变形的能力,也是反映成型燃料品质的重要特性,抗压强度同时也可反映胶黏剂的黏合强度<sup>[7]</sup>。比能耗是评价成型压缩性能的重要参数。

从图 3 可以看出,松弛密度随着木质素和氧化淀粉的加入均不断增大,且在添加量相同的情况下,添加 2 种胶黏剂所得的成型燃料松弛密度相差不大。纤维素的加入对成型试样松弛密度影响不明显,在纤维素添加量为 9% 时稍有增加,但其值远低于前 2 种添加剂。随着胶黏剂添加量的增加,成型燃料的径向抗压强度不断增大。在胶黏剂添加量相同条件下,木质素胶黏剂在增强炭成型燃料抗压强度的方面作用显著。图 3 给出比能耗与各胶黏剂之间关系,发现随着氧化淀粉的加入,比能耗不断减小;随着木质素的不断加入,比能耗总体呈现上升趋势,但当木质素添加量超过 9% 时,比能耗基本保持不变;成型燃料的比能耗在纤维素添加量为 7% 之前减小不明显,之后急剧下降,在添加量为 9% 时达到最小值,之后比能耗随着纤维素的加入呈现出上升趋势。

通过以上分析可知,添加木质素的炭粉成型燃料抗压强度优于添加其他 2 种胶黏剂的成型燃料,这与木质素的空间网状结构有关,其在与油茶壳炭粉混合时能起到增塑剂的作用。木质素中苯环的第 5 位碳原子上没有取代基,可以发生交联固化反应<sup>[10]</sup>;而且木质素中存在大量的极性基团,它们能与油茶壳炭粉表面的极性基团形成分子间氢键。而且松弛密度也较大,因为木质素在适当的含水率时

受热软化后发挥黏结作用。随着木质素含量的增加,黏结作用增强,颗粒间接触面积增大,颗粒间结合越来越紧密,所以松弛密度和径向抗压强度都增大,而且比能耗在一定范围内介于其它两者之间。因此,选用木质素作为胶黏剂成型性能较好。但是木质素的黏结作用可看作颗粒之间的作用力,木质素的增加提高了颗粒之间的黏结力,又阻碍了成型过程,因此比能耗增大,所以选取木质素添加量为9%比较适宜。木质素本身属于非晶体,没有熔点但有软化点,当温度在70~110℃时软化具有黏性。适量的水分能够降低木质素的软化温度促进成型,研究表明含水率应高于20%但不超过30%<sup>[11-13]</sup>。在降低能耗和保证热值的前提下,为使木质素在成型中发挥黏结作用,成型初始温度设定为80℃,含水率取20%。

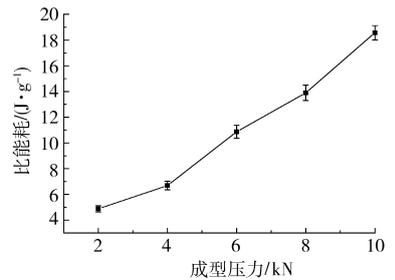
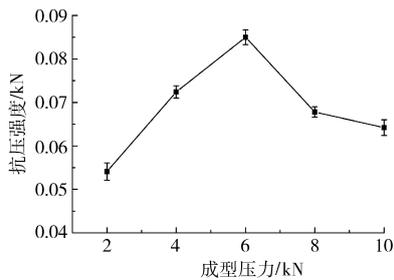
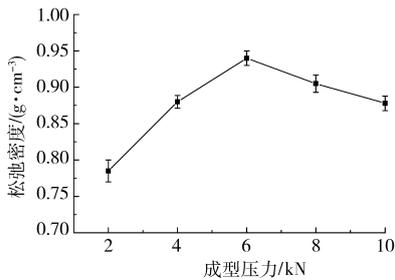


图4 成型压力对颗粒品质的影响

Fig. 4 Influence of different forming pressures on grain quality

在成型压力6 kN、含水率20%、木质素质量分数9%的条件下,测定了不同成型温度对油茶壳炭粉成型颗粒品质的影响,结果如图5所示。从图5中可知,燃料颗粒的松弛密度随成型温度的增大,呈现出先增大后减小的趋势;其原因是成型温度的升高,可以促使水分与木质素一并成为天然的胶黏剂,

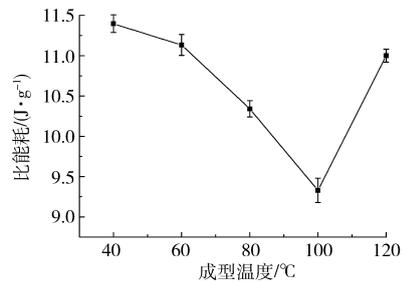
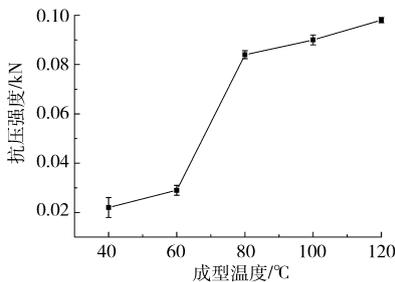
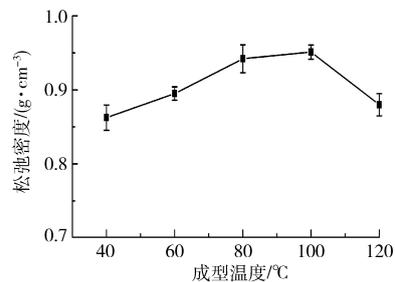


图5 成型温度对颗粒品质的影响

Fig. 5 Influence of different forming temperatures on grain quality

比能耗与成型过程密切相关,随着成型温度不断升高,比能耗先减小,温度大于100℃后又增大;因为温度升高木质素黏结作用增强,从而使挤压能耗降低,但温度达到一定值时,木质素会因温度过高而糊化,润滑性降低,因此能耗增大。所以通过以上3个性能参数的综合分析,选用木质素为胶黏剂的炭粉成型温度在80~100℃时,颗粒品质较好。

在成型温度80℃、含水率20%、木质素质量分数9%的条件下,研究不同成型压力对油茶壳炭粉成型颗粒品质(松弛密度、径向抗压强度、比能耗)的影响,结果如图4所示。从图4可知,燃料颗粒的松弛密度随成型压力的增大,呈现出先增大后减小的趋势,其原因是在开始成型时,随着成型压力的增大,颗粒间的空隙减小,成型燃料变得密实,成型体积也相应减小。但是成型压力过大会破坏分子间的作用力,影响成型;颗粒的径向抗压强度随着成型压力的升高,呈现出先增大后减小的趋势,因为随着成型压力的升高,颗粒在压力作用下发生机械镶嵌,颗粒间相互填充,结合紧密。但成型压力过大,会引起回弹和膨胀变形<sup>[14-15]</sup>;颗粒比能耗随着成型压力的增大,呈现出增大的趋势。所以成型压力在6 kN时,颗粒品质的效果较好。

有利于颗粒的成型<sup>[16]</sup>;当温度大于100℃时成型原料中水分蒸发,因此松弛密度又减小。而颗粒的径向抗压强度随着成型温度的升高呈逐渐增大趋势,因为木质素的软化程度随着温度的升高而增大,导致黏性增大,受压成型时在原料中流动扩散,冷却后与炭粉颗粒更加紧密胶结<sup>[17]</sup>。

图6给出了成型压力6 kN、成型温度80℃、木质素质量分数9%的条件下,不同物料含水率对油茶壳炭粉成型颗粒品质的影响结果。从图6可知,燃料颗粒的松弛密度随物料含水率的增大,呈现出增大的趋势,其原因是在压缩成型过程中,水分为薄膜状的胶黏剂,能够促进颗粒的嵌合,从而使得成型颗粒的体积减小。颗粒的径向抗压强度随着物料含

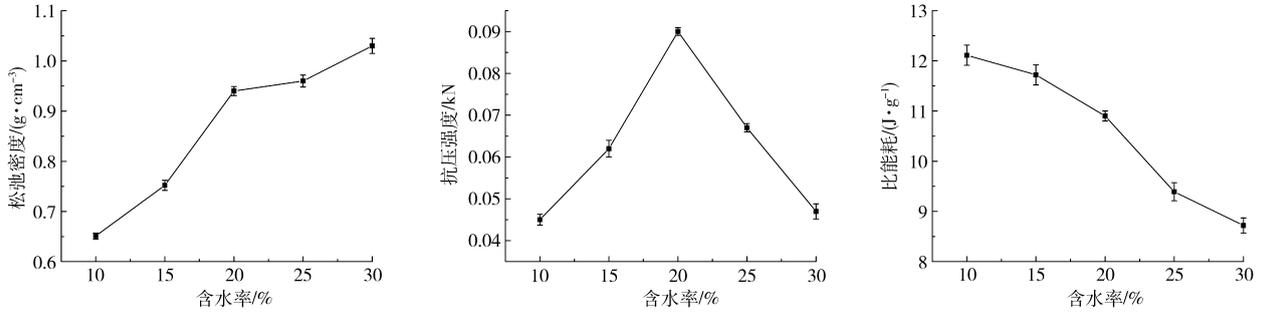
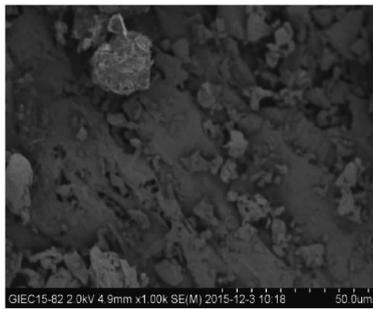


图6 含水率对颗粒品质的影响

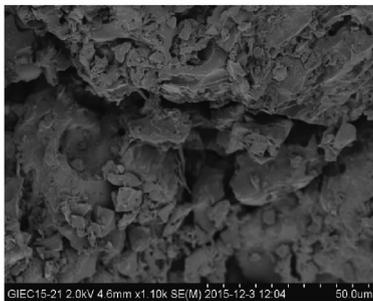
Fig. 6 Influence of different material moisture contents on grain quality

水率的升高,呈现出先增大后减小的趋势,因为水分通过分子间作用力使颗粒间实际接触面积增大,有助于颗粒的黏结;但含水率过高时,多余的水分填充于颗粒之间,使得颗粒间不能紧密接触<sup>[18]</sup>,成型效果差。比能耗随着物料含水率的升高,呈现逐渐减小的趋势,其原因是水分作为润滑剂能够减少颗粒与颗粒之间和颗粒与模具之间的摩擦。所以,物料含水率为20%时,颗粒品质最好。

根据以上成型试验所得结果,选取最佳成型条件(成型压力6 kN、成型温度80℃、含水率20%)下制备的成型燃料进行微观结构观察,结果如图7所示。图7分别是油茶壳炭粉单独成型燃料以及木质素质量分数为9%的油茶壳炭粉成型燃料的扫描电镜结果。可以明显看出图7b中炭粉颗粒比图7a中结合得更紧密,且颗粒之间有丝状物连接,该丝状物为木质素。这说明木质素软化促进了炭粉颗粒的流动,使得颗粒间的接触面积增大,木质素将油茶壳炭粉颗粒黏结在一起,因此添加一定量的木质素将有



(a) 油茶壳炭粉单独成型燃料



(b) 木质素质量分数为9%的油茶壳炭粉成型燃料

图7 成型颗粒扫描电镜图片

Fig. 7 Molding fuel scanning electron microscopy images

利于促进油茶壳炭粉颗粒的成型。

## 2.2 生物质炭粉与木质素混合成型颗粒的燃烧特性

### 2.2.1 热值与热重曲线分析

油茶壳炭粉热值为29.65 MJ/kg,木质素质量分数为5%的成型燃料热值为29.08 MJ/kg,木质素在其质量分数小于等于9%之前每增加2%,燃料热值都降低0.1 MJ/kg左右,木质素质量分数为9%的成型燃料热值为28.89 MJ/kg。木质素质量分数11%和13%的成型燃料热值相差不大,都在28.70 MJ/kg左右。因此,木质素的加入降低了成型燃料热值。

由元素分析可知,木质素主要由C、H、O 3种元素组成,O元素占42.65%,木质素的加入使得成型燃料中O元素所占比例增大,且木质素质量分数每增加2%,O元素质量分数相应增加0.5%左右,然而O元素在燃烧过程中对热值没有任何贡献。从工业分析数据可知,木质素中固定碳质量分数仅为9.70%,而灰分质量分数是其3倍左右。木质素质量分数为5%时,燃料中的灰分质量分数由原来的7.17%增加到了8.3%,且木质素质量分数每增加2%,灰分质量分数相应增加0.5%左右。所以木质素的加入增大了成型燃料的灰分含量从而降低燃料热值。

油茶壳炭粉与木质素(9%)混合成型燃料的TG-DTG曲线如图8所示。成型燃料的燃烧主要分为4个阶段。第1阶段:室温(20℃)到176℃为原料本身的失水阶段,DTG曲线在83.9℃对应失重

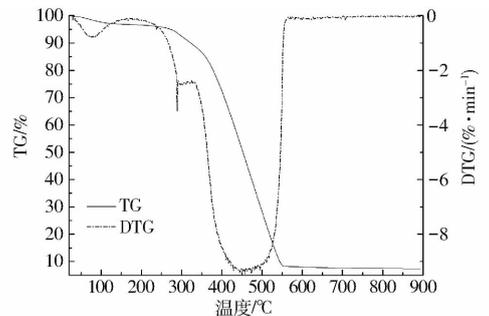


图8 油茶壳炭粉与木质素混合成型燃料的燃烧特性曲线

Fig. 8 Combustion characteristic curves of molding fuel of *Camellia oleifera* shell and lignin

峰,此阶段仅失水 3.17%。第 2 阶段:176 ~ 340℃ 为挥发分的析出与燃烧阶段,其中 DTG 曲线在 280℃ 对应挥发分析出的第 1 个峰值。木质素中的挥发分含量远高于油茶壳炭粉中的(表 1),木质素质量分数为 9% 的成型燃料中挥发分含量增加了 2.5% 左右,燃料随着挥发分含量的升高更加容易点燃。同时挥发分析出并被点燃后,放出大量热,加快了成型燃料本身温度升高的速度,也促进了炭粉的燃烧和其中挥发分的析出。所以木质素的加入对成型燃料的热值提高有限,但使得油茶壳炭粉的燃烧反应速率加快,放热强度变大。第 3 阶段:340 ~ 553.3℃ 为固定炭的燃烧阶段,主要发生的是剩余的木质素继续热分解和焦炭的燃烧。其中 356.9℃ 对应着火点,在 480.4℃ 时 DTG 曲线达到第 2 个峰值。挥发分析出后在成型燃料内部形成了许多通道,从而使得燃料由外向内的反应速率受反应进程影响较小。第 4 阶段:553.3℃ 以后为燃尽阶段。燃烧过程的总失重率为 92.66%,其中固定炭的燃烧阶段为燃烧过程中主要质量损失阶段。成型颗粒的着火温度( $T_i$ )是采用 TG - DTG 联合定义法确定的<sup>[19]</sup>,燃尽温度( $T_e$ )取样品失重率达到 99% 时对应的温度<sup>[20]</sup>,由图 8 可以看出  $T_i$  为 356.9℃,  $T_e$  为 553.3℃。

### 2.2.2 动力学分析

根据 Arrhenius 方程和质量作用定律,燃烧反应速率方程可表示为<sup>[21-22]</sup>

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

其中  $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$        $\beta = \frac{dT}{dt}$

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

式中  $\alpha$ ——转化率       $t$ ——反应时间, min

$A$ ——指前因子,  $\text{min}^{-1}$

$\beta$ ——升温速率,取 20 K/min

$E$ ——反应的活化能, kJ/mol

$R$ ——气体常数,取 8.314 J/(mol·K)

$T$ ——绝对温度, K

$f(\alpha)$ ——反应机理函数

$m_0$ ——成型颗粒的初始质量, g

$m_t$ —— $t$  时刻成型颗粒的质量, g

$m_\infty$ ——反应结束后成型颗粒的残余质量, g

$n$ ——反应级数

本试验中对燃料的燃烧动力学研究是以动力学三因子:活化能  $E$ 、指前因子  $A$ 、反应机理函数  $f(\alpha)$  为主。Coats - Redfern 积分法<sup>[23]</sup> 只从一条热分析曲

线上就能得到所要求的动力学参数,处理方式简单,试验数据相关系数高,结果精确满足要求,因此被很多研究者采用<sup>[24-25]</sup>。利用 Coats - Redfern 积分法进行分离变量积分整理,并取近似值可得:

当  $n = 1$  时

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

当  $n \neq 1$  时

$$\ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

对一般的反应温区及大部分的  $E$  而言,  $\ln \left( \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right)$  可看作常数。以  $\frac{1}{T}$  为自变量对  $\ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}$  和  $\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}$  制图。如果选定的  $n$  值正确,则两者均为直线,斜率为  $-\frac{E}{R}$ ,截距为  $\ln \left( \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right)$ ,由此可求出活化能和指前因子的值。

当  $n = 1$  时,以自变量  $\frac{1}{T}$  对  $\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}$  制图,即可得到一条直线,拟合直线见图 9、10。

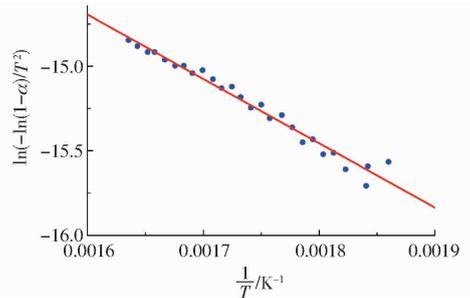


图 9 挥发分析出与燃烧段拟合直线

Fig. 9 Fitting line of devolatilization and burning stage

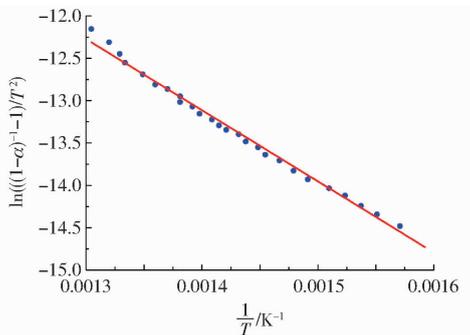


图 10 固定碳燃烧段拟合直线

Fig. 10 Fitting line of fixed carbon burning stage

对 TG 曲线上的挥发分析出与燃烧阶段和固定碳燃烧阶段,分别取不同的反应级数  $n$  进行试算。线性拟合结果和计算得到的成型燃料的动力

学参数如表2所示。从表2可以看出:这2个阶段的拟合方程决定系数 $R^2$ 最小为0.9738,线性回归比较合理。高温段的 $E$ 和 $A$ 都大于低温段,说明固定碳燃烧阶段比挥发分燃烧阶段困难。成型燃料高温段活化能是低温段活化能的2倍多,说明成型燃料在挥发分燃烧阶段所需热量低,而固定碳燃烧阶段需要较高的热量。从指前因子看,固定碳燃烧阶段比挥发分燃烧阶段更剧烈。挥发分的燃烧是一级反应,固定碳的燃烧是二级反应。

表2 燃烧动力学参数

Tab.2 Fuel combustion kinetic parameters

温度/ ℃	反应级数 $n$	指前因子/ $\text{min}^{-1}$	活化能/ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	决定系数
176~340	1	13.99	31.59	0.9738
340~553.3	2	6150	70.58	0.9778

### 3 结论

(1)木质素胶黏剂对油茶壳炭粉成型燃料抗压强度的增强作用显著。添加木质素的油茶壳炭粉成型效果比油茶壳炭粉单独成型的效果好,成型过程中木质素软化,起到黏结作用。

(2)当成型压力为6 kN,成型温度为80~100℃,物料含水率为20%,木质素添加量的范围为8%~9%时,成型后油茶壳炭粉的品质最好。

(3)成型燃料的燃烧过程分为原料失水、挥发分的析出与燃烧、固定炭的燃烧、燃尽4个阶段。其中固定炭的燃烧阶段340~553.3℃为燃烧过程中主要质量损失阶段。燃烧过程的着火温度 $T_i$ 为356.9℃,燃尽温度 $T_e$ 为553.3℃。通过建立燃烧反应的动力学模型,得到木质素质量分数为9%的成型燃料,挥发分析出与燃烧段是一级反应,固定碳燃烧段是二级反应。

### 参 考 文 献

- 孔丝纺,姚兴成,张江勇,等. 生物质炭的特性及其应用的研究进展[J]. 生态环境学报,2015,24(4):716-723.  
KONG Sifang, YAO Xingcheng, ZHANG Jiangyong, et al. Review of characteristics of biochar and research progress of its applications[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(4):716-723. (in Chinese)
- 姚宗路,吴同杰,赵立欣,等. 生物质固定燃烧源烟气稀释采样装置设计与试验[J/OL]. 农业机械学报,2016,47(3):174-178,394. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=20160325&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160325&flag=1). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.03.025.  
YAO Zonglu, WU Tongjie, ZHAO Lixin, et al. Design and experiment of flue gas dilution sampler for biomass fixed combustion source[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(3):174-178, 394. (in Chinese)
- 秦丽元,王秋静,蒋恩臣,等. 改性木质素粘结生物质炭包膜尿素肥料性能试验[J/OL]. 农业机械学报,2016,47(5):171-176,182. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=20160523&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160523&flag=1). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.05.023.  
QIN Liyuan, WANG Qiuqing, JIANG Enchen, et al. Study on biochar coated urea fertilizer with lignin adhesive modified by different solvents[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(5):171-176, 182. (in Chinese)
- 熊绍武,张守玉,吴巧美,等. 生物质制备燃料炭实验研究[J]. 太阳能学报,2015,36(5):1041-1047.  
XIONG Shaowu, ZHANG Shouyu, WU Qiaomei, et al. Study on biomass carbonization for fuel charcoal preparation[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2015, 36(5):1041-1047. (in Chinese)
- 侯宝鑫,张守玉,茆青,等. 生物质炭成型燃料直燃特性分析[J]. 燃烧科学与技术,2016,22(2):173-178.  
HOU Baoxin, ZHANG Shouyu, MAO Qing, et al. Direct combustion characteristics of biomass carbonized forming fuel[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2016, 22(2):173-178. (in Chinese)
- 张百良. 生物质成型燃料技术与工程化[M]. 北京:科学出版社,2012.
- 钱湘群,陈腾蛟,盛奎川,等. 玉米/木薯淀粉基竹炭成型燃料的品质特性[J]. 农业工程学报,2011,27(增刊1):157-161.  
QIAN Xiangqun, CHEN Tengjiao, SHENG Kuichuan, et al. Quality characteristics of bamboo charcoal briquette based on corn and cassava starch adhesive[J]. Transactions of the CASE, 2011, 27(Supp. 1):157-161. (in Chinese)
- 蒋恩臣,孙焱,秦丽元,等. 松子壳热解重质油的催化改性[J]. 农业工程学报,2014,30(10):201-208.  
JIANG Enchen, SUN Yan, QIN Liyuan, et al. Catalytic upgrading of heavy bio-oil from pyrolysed pinenut shell[J]. Transactions of the CASE, 2014, 30(10):201-208. (in Chinese)
- 吕微,蒋剑春,刘石彩,等. 生物质炭成型燃料的制备及性能研究进展[J]. 生物质化学工程,2010,44(5):48-52.  
LÜ Wei, JIANG Jianchun, LIU Shicai, et al. Research progress on molding fuel of biomass charcoal preparation and performance[J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(5):48-52. (in Chinese)
- 黄志桂,黄冬根. 改性黑液木质素胶-木屑纤维板的研制[J]. 西南师范大学学报:自然科学版,1993,18(1):45-51.  
HUANG Zhigui, HUANG Donggen. The making of the superhard sawdust fiberboard with the modified black lignin as adhesive[J]. Journal of Southwest China Normal University: Natural Science, 1993, 18(1):45-51. (in Chinese)
- KURUN B, BAKSHI B R, MAHATA M, et al. Life cycle and emergy based design of energy systems in developing countries: centralized and localized options[J]. Ecological Modelling, 2015, 305:40-53.

- 12 ISHII K, FURUICHI T. Influence of moisture content particle size and forming temperature on productivity and quality of rice straw pellets[J]. *Waste Management*, 2014, 34(12): 2621 – 2626.
- 13 侯振东, 田潇瑜, 徐杨. 秸秆固化成型工艺对成型块品质的影响[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(5): 86 – 89.  
HOU Zhendong, TIAN Xiaoyu, XU Yang. Effect of densification processing on physical quality and mechanical properties of corn stover[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(5): 86 – 89. (in Chinese)
- 14 甘琦, 周昕, 赵斌元, 等. 成型活性炭的制备研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(1): 61 – 63, 68.  
GAN Qi, ZHOU Xin, ZHAO Binyuan, et al. The advance of research on formed activated carbon preparation[J]. *Materials Review*, 2006, 20(1): 61 – 63, 68. (in Chinese)
- 15 闫新龙, 刘欣梅, 乔柯, 等. 成型活性炭制备技术研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(12): 1868 – 1872, 1881.  
YAN Xinlong, LIU Xinmei, QIAO Ke, et al. Research progress of preparation technique of activated carbon monolith[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 27(12): 1868 – 1872, 1881. (in Chinese)
- 16 NALLADURAI Kaliyan, VANCE Morey R. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switch grass[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 1082 – 1090.
- 17 STELTE Wolfgang, HOLM Jens Kai, SANADI Anand R, et al. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(2): 910 – 918.
- 18 柴琦, 袁兴中, 李辉, 等. 工业油料饼粕与鬲蒴栲木屑协同成型实验研究[J]. *太阳能学报*, 2015, 36(5): 1060 – 1066.  
CHAI Qi, YUAN Xingzhong, LI Hui, et al. Experimental investigation of the pelletization of *Castanopsis fissa* Rehd. et Wils sawdust mixed with oil cake from industrial oil plant[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2015, 36(5): 1060 – 1066. (in Chinese)
- 19 方立军, 于澜. 富氧环境下煤粒燃烧特性的热重试验[J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(4): 297 – 302.  
FANG Lijun, YU Lan. Thermo-gravimetric experiment on combustion performance of coal particle in oxygen-enriched environments[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2014, 20(4): 297 – 302. (in Chinese)
- 20 GANNOUN H, OTHMA N B, BOUALLAGUI H, et al. Mesophilic and thermophilic anaerobic codigestion of olive mill wastewaters and abattoir wastewaters in an upflow anaerobic filter [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(21): 6737 – 6743.
- 21 HUANG Y F, CHIUEH P T, KUAN W H, et al. Pyrolysis kinetics of biomass from product in formation[J]. *Applied Energy*, 2013, 110: 1 – 8.
- 22 常健, 苏步新, 张建良, 等. 煤粉添加高炉除尘灰混合燃烧特性及动力学研究[J]. *过程工程学报*, 2012, 12(2): 239 – 246.  
CHANG Jian, SU Buxin, ZHANG Jianliang, et al. Combustion characteristics and kinetics of blast furnace dust and coal blends[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2012, 12(2): 239 – 246. (in Chinese)
- 23 COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Nature*, 1964, 201(4914): 68 – 69.
- 24 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: Natural Science Edition*, 2012, 40(1): 128 – 132. (in Chinese)
- 25 张林海, 薛党琴, 李刚, 等. 农作物秸秆混配燃烧特性与动力学分析[J/OL]. *农业机械学报*, 2014, 45(增刊): 202 – 206.  
[http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=2014s132&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=2014s132&flag=1). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.S0.032.  
ZHANG Linhai, XUE Dangqin, LI Gang, et al. Straw mixed combustion characteristics and kinetic analysis[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(Supp.): 202 – 206. (in Chinese)