

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.05.005

青竹炭与无烟煤的共燃特性和动力学研究

张益民¹, 邢献军²

(1. 合肥工业大学 汽车与交通工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥综合性国家科学中心环境研究院, 安徽 合肥 230051)

摘要:为揭示青竹炭和无烟煤的共燃反应机理, 阐明影响混合物共燃反应的主要因素, 同时也为确定混合燃料中生物质热解炭的最佳配比以及生物质热解炭在电厂锅炉的应用提供理论依据, 文章采用非等温热重分析方法, 对青竹炭和无烟煤进行系统研究。结果表明: 生物质由于炭化, 使得挥发分显著减少、固定碳明显增加而具有较好的燃烧性能, 而无烟煤的燃烧性能相对较差; 生物质炭的加入可以改善无烟煤的燃烧性能。由于混合物的挥发分质量分数和炭化程度不同, 共燃过程中存在明显的协同作用; 通过 KAS(Kissinger-Akahira-Sunose)法和 FWO(Flynn-Wall-Ozawa)法对混合物的燃烧反应进行了动力学拟合, 但 FWO 方程的拟合效果优于 KAS 方程。FWO 动力学拟合结果表明, 青竹炭与无烟煤按质量比 5:5 混合, 炭化温度为 460 °C, 活化能最小, 为 25.39 kJ/mol。该生物质热解炭和无烟煤的共燃研究对形成生物质资源的工业应用具有重要意义。

关键词:青竹; 青竹炭; 无烟煤; 燃烧特性; 动力学

中图分类号:TK62 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)05-0606-08

Research on co-combustion characteristics and kinetics of green bamboo charcoal and anthracite

ZHANG Yimin¹, XING Xianjun²

(1. School of Automobile and Traffic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Environment, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230051, China)

Abstract: The aim of this study is to reveal the co-combustion reaction mechanism of green bamboo charcoal and anthracite, and to clarify the main factors affecting the co-combustion reaction of the mixture. At the same time, it also provides a theoretical basis for revealing the optimal ratio of biomass pyrolytic carbon in mixed fuel and the application of biomass pyrolytic carbon in power plant boilers. The non-isothermal thermogravimetric(TG) analysis method was used to study green bamboo charcoal and anthracite. The results show that biomass has good combustion performance due to carbonization, which significantly reduces volatile matter and significantly increases fixed carbon, while the combustion performance of anthracite is relatively poor. The addition of biochar can improve the combustion performance of anthracite. Due to the different volatile content and carbonization degree of the mixture, there is obvious synergistic effect in the co-combustion process. Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) and Flynn-Wall-Ozawa(FWO) methods were used to fit the combustion reaction of the mixture, and the fitting effect of FWO equation was better than that of KAS equation. FWO kinetic fitting results showed that when the mass ratio of green bamboo charcoal to anthracite was 5:5, the carbonization temperature was 460 °C, the activation energy reached its minimum value of 25.39 kJ/mol. The research on the co-combustion of biomass pyrolytic carbon and anthracite is of great significance to the industrial application of biomass resources.

收稿日期:2023-06-28; **修回日期:**2023-10-31

基金项目:安徽省科技重大专项资助项目(2021e03020003)

作者简介:张益民(1994—), 男, 湖南益阳人, 合肥工业大学硕士生;

邢献军(1964—), 男, 安徽无为, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师, 通信作者, E-mail: xxianjun@hfut.edu.cn.

Key words: green bamboo; green bamboo charcoal; anthracite; combustion characteristics; dynamics

随着世界经济的快速发展,化石燃料的消耗量与日俱增,导致严重的环境污染问题。为应对全球环境挑战,我国提出了“碳达峰”和“碳中和”的“双碳”目标。然而我国能源行业已成为煤炭资源消耗的重点产业,例如发电厂消耗了大量化石能源(煤、天然气等)。因此,目前国内的研究重点是基于可再生、绿色环保的低碳燃料用于替代化石燃料^[1]。

生物质作为一种绿色燃料,具有体积小、密度高、运输和储存方便等特点,有可能通过取代化石燃料来降低二氧化碳排放。生物质资源替代煤粉技术引起了越来越多研究人员的关注。

基于生物质的结构特点,使用生物质燃料作为电厂燃料,必须满足一些物理、化学和基本性质^[2]。一方面,生物质必须具有良好的可磨性,使其更容易获得较小尺寸的样品;另一方面,生物质必须具有与注入煤相似的化学成分和燃烧特性。文献^[3]研究表明,生物质的能量密度和热值低,且碱金属质量分数高,燃烧性不稳定,极大限制生物质原料的大规模使用。

文献^[4]总结发现生物质热解技术可以将各种类型的生物质(如木材、青竹、稻草)转化为能量密度高、性能优异的固体燃料,提高生物质资源的应用价值。为促进生物质炭在锅炉中的利用,需要对生物质炭的物理化学性质和燃烧性能进行测定。文献^[5]通过热解技术研究生物质资源的热化学转化,可将生物质热解为经济价值较高的活性炭、可燃烧气体以及生物油产品;文献^[6]通过热解方法研究热解可以使木质纤维素中产生疏水、均质、富含碳和能量密集的固体燃料,同时增强物理性能、耐久性和吸湿特性;文献^[7]通过热解方法研究炭化温度对元素组成的影响,当炭化温度由 350 °C 升到 650 °C 时,山核桃蒲壳炭和玉米秸秆炭的碳质量分数分别提高 24.6%、13.2%,生物质炭的 pH 值、水溶性 K⁺ 和 Na⁺ 质量浓度呈上升趋势;文献^[8-10]通过热解方法发现,炭化温度越高,比表面积增大,吸附作用增强,官能团丰度降低。综上所述,热解技术提高了生物质资源的应用价值。

本文以青竹(简称 B_G)和无烟煤(简称 C_A)为原材料,基于不同的炭化温度、掺混比例、升温速率等条件,运用热重分析法对材料的燃烧性能进行研究,并结合 KAS(Kissinger-Akahira-Sunose)

法和 FWO(Flynn-Wall-Ozawa)法对混合物的动力学特性参数进行分析,明确生物质炭与煤的最佳配比。

本研究阐明影响混合物共燃反应的主要因素,同时也为揭示混合燃料中生物质热解炭的最佳配比及生物质热解炭在电厂锅炉中的大规模应用提供重要理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

B_G 和 C_A 分别选自安徽省六安市和安徽省淮南市。两者分别置于 110 °C 的恒温干燥箱内干燥 8 h 后,取干燥后的样品,经过破碎机,使其变成粉末状,并通过 100 目(0.150 mm)的筛盘筛选。材料均用塑料袋密封。

1.2 实验方法

称取 5 g 保存的 B_G,平铺在坩埚内,然后放入管式炉中,向管式炉通入 10 min 的 N₂,排尽管式炉内空气,保证在 N₂ 的气氛下热解,然后在石英管两侧放入保温塞。管式炉从 50 °C 开始,以 10 °C/min 的速率升温至 460 °C^[11-12],并在 460 °C 的温度下保温 30 min,然后以 10 °C/min 降温。待温度降至 80 °C 以下时,关闭氮气,取出炭化后的样品(520 °C 过程同理)。炭化后的 B_G 与 C_A 按照不同的质量比(0:10、3:7、5:5、7:3、10:0)混合。对不同炭化温度、不同质量比的 B_G、C_A 掺混物进行命名,例如当炭化温度为 460 °C, B_G 与 C_A 掺混比为 3:7 时,命名为 B_G3-460:C_A7,其他的掺混物命名以此类推。将配比好的掺混物放入玛瑙研钵混合均匀后,将样品装入塑料袋标记密封保存。

1.3 实验测试方案

原料和炭化产物的元素和工业分析分别按照国家标准 GB/T 212—2008 和 GB/T 31391—2015 进行测试,使用减差法计算 O 元素质量分数。各样品元素分析和工业分析数据见表 1 所列,表 1 中 Q 为低位发热量。

燃烧测试仪器为同步热重分析仪,采用模拟空气气氛(N₂ 与 O₂ 体积比为 4:1)作为实验的载气,每次称取(11.0±0.2) mg 的实验样品。升温速率分别选择 20、30、40 °C/min,从 50 °C 升至 100 °C。

为减小误差,在实验前先进行空白实验。

表 1 样品的元素分析和工业分析结果

样品	工业分析				元素分析					Q/ (MJ/kg)
	w(水分)/%	w(挥发分)/%	w(灰分)/%	w(固定碳)/%	w(C)/%	w(H)/%	w(O)/%	w(N)/%	w(S)/%	
C _A	2.33	13.32	41.21	43.14	48.76	2.33	3.97	0.71	0.69	4 312.10
B _G	4.77	83.17	0.98	11.08	47.91	5.92	39.93	0.35	0.14	6 430.32
B _G -360	3.30	62.52	2.00	32.18	61.04	5.87	27.16	0.45	0.18	6 787.69
B _G -400	3.21	42.64	2.92	51.23	72.79	4.82	15.50	0.55	0.21	7 017.96
B _G -460	3.48	36.17	3.35	57.00	77.02	4.12	11.17	0.64	0.22	7 076.09
B _G -520	3.68	30.19	3.57	62.56	79.89	3.87	8.07	0.71	0.22	7 189.41

1.4 燃烧特性参数

采用综合燃烧特性指数 S 、火焰燃烧稳定性指数 F_{ith} 和可燃指数 C 对燃料燃烧性能进行评价。 C 可以综合评价挥发分和焦炭的燃烧过程, C 越大, 燃烧性能越好; S 值越大则燃料的燃烧特性越好; 而 F_{ith} 是判断燃烧稳定性指标^[13]。3 个指标的计算式分别为:

$$S = [(dm/dt)_{\max} (dm/dt)_{\text{mean}}] / (T_i^2 T_f) \quad (1)$$

$$F_{\text{ith}} = (dm/dt)_{\max} / [T_i (T_f - T_i)] \quad (2)$$

$$C = (dm/dt)_{\text{mean}} / T_i^2 \quad (3)$$

其中: $(dm/dt)_{\max}$ 为最大质量损失速率; $(dm/dt)_{\text{mean}}$ 为平均质量损失速率; T_i 为着火温度; T_f 为燃尽温度。

2 结果与讨论

2.1 燃烧热重曲线分析

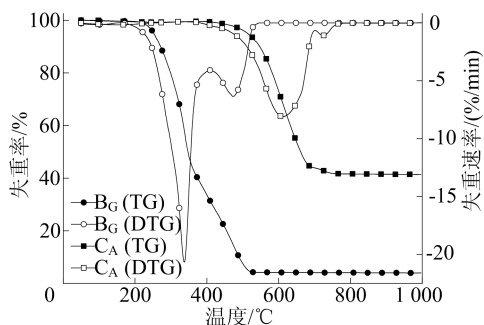
2.1.1 燃烧的热重曲线分析

原材料在升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的燃烧热重(thermogravimetric, TG)和微商热重(derivative thermogravimetric, DTG)如图 1 所示, 其燃烧特性参数见表 2 所列。

从图 1 可以看出, 青竹的燃烧分为 3 个阶段: 第 1 阶段 ($50 \sim 155^\circ\text{C}$) 为水分脱水阶段, 主要是水分受热析出, 这一阶段失重不明显, 失重率为 0.6% ; 第 2 阶段 ($155 \sim 410^\circ\text{C}$) 为挥发性物质释放, 主要是半纤维素、纤维素和少部分木质素的分解^[14], 存在尖锐的失重峰, 失重率为 68.4% , 是 B_G 燃烧的主要阶段; 第 3 阶段 ($410 \sim 544^\circ\text{C}$) 主

要是木质素的分解, 失重率为 27.0% 。

无烟煤的燃烧分为 3 个阶段: 第 1 阶段 ($50 \sim 340^\circ\text{C}$) 为脱水段, 在此期间样品中水分和挥发分受热汽化析出, 损失质量大约占样品总质量的 0.6% ; 第 2 阶段 ($340 \sim 701^\circ\text{C}$) 为固定碳的燃烧阶段, TG 曲线趋势急剧下滑, 失重率为 55.5% , 最大失重速率约为 $8.1\%/ \text{min}$; 第 3 阶段 ($701 \sim 760^\circ\text{C}$) 为碳酸盐及碱金属化合物的高温分解反应^[15]。在空气气氛下, 煤的质量可能会有所增加。这是由于随着温度升高, 样品周围的气体受热膨胀, 相对密度随之逐渐下降, 煤样出现增重现象^[16]。

图 1 B_G 和 C_A 在 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 TG 和 DTG 曲线

从表 2 可以看出, 与 C_A 相比, B_G 有较低的 T_i (287°C) 和较低的 T_f (530°C), 由于 B_G 有较高的挥发分, 容易着火。此外, B_G 、 C_A 这 2 种样品的 S 、 C 、 F_{ith} 计算结果均为 B_G 高于 C_A , 说明 B_G 的燃烧性能大于烟煤。

表 2 B_G 和 C_A 在升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的燃烧特性参数

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$(dm/dt)_{\max}/$ (%/min)	$(dm/dt)_{\text{mean}}/$ (%/min)	$S/$ ($10^{-7} \text{ min}^2 \cdot ^\circ\text{C}^3$)	$F_{\text{ith}}/$ ($10^{-5} \text{ min} \cdot ^\circ\text{C}^2$)	$C/$ ($10^{-5} \text{ min} \cdot ^\circ\text{C}^2$)
C_A	532	760	8.09	1.23	0.46	6.67	0.44
B_G	287	530	20.66	2.00	9.48	29.62	2.43

2.1.2 不同炭化温度对燃烧热重曲线的影响

不同炭化温度 B_G 在升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,

TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。在 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的燃烧过程中, 炭化青竹与煤单独燃烧过程有相似

部分。这证实了炭化改变了竹子的燃料性质,使其更接近煤炭的性质^[17]。与生物质原料相比,炭化产生的固体均匀产品水分质量分数较低,能量较高。此外,完全炭化的生物质已经失去了原来的纤维结构,使其非常适合被制粉。这是由于炭化使青竹中发生解聚、脱甲基氧化、键裂和缩合反应,木质素质量分数显著增加^[18-19]。

由图 2 可知,240~360 °C 出现青竹炭总质量大于原样品质量。这是由于炭化产物和煤结构中大量空隙,且炭化温度越高, B_G 中的空隙越多,吸附能力增强^[20]。与此同时,由表 1 和图 2 可知,随着炭化温度的升高,虽然着火温度 T_i 从 363 °C 增加到 419 °C,燃尽温度 T_f 从 581 °C 增加

到 589 °C,但随着炭化程度深化,挥发分显著减少,固定碳明显增加,低位发热量增加。因此,在燃烧过程中,炭化温度是一个重要参考因素。

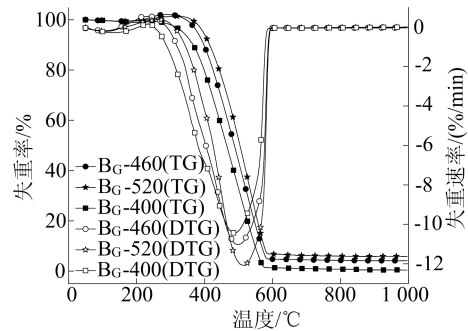


图 2 不同炭化温度下 B_G 在 20 °C/min 时的 TG 和 DTG 曲线

表 3 B_G 在炭化温度为 400、460、520 °C 时的燃烧特性参数

样品	T _i /°C	T _f /°C	(dm/dt) _{max} / (%/min)	(dm/dt) _{mean} / (%/min)	S/ (10 ⁻⁷ min ² · °C ³)	F _{inh} / (10 ⁻⁵ min · °C ²)	C/ (10 ⁻⁵ min · °C ²)
B _G 10-400 : C _A	363	581	10.44	2.10	2.86	13.19	1.59
B _G 10-460 : C _A	392	587	11.02	2.02	2.47	14.41	1.31
B _G 10-520 : C _A	419	589	12.08	1.98	2.32	16.95	1.13

2.1.3 掺混比对燃烧特性的影响

在升温速率为 20 °C/min 时,不同掺混比的 B_G-460 和 C_A 燃烧的 TG 和 DTG 曲线如图 3 所示。

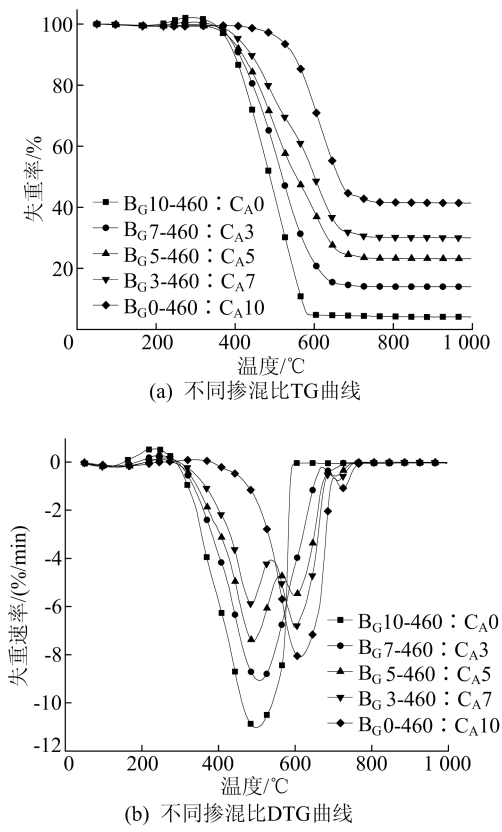


图 3 样品 TG 和 DTG 曲线

不同掺混比的 B_G-460 和 C_A 的燃烧特性参数见表 4 所列。

燃烧速率曲线显示 B_G 在 497 °C 附近具有显著的燃烧峰值,而 C_A 在 615 °C 附近具有明显的燃烧峰值。混合物在 497~615 °C 之间包括 2 个不同的燃烧峰,表明混合物的燃烧受到 B_G 和 C_A 的影响。然而,随着 B_G 样品质量分数的增加,615 °C 附近的峰值逐渐减弱,而 497 °C 附近的峰值显著增强。混合物的第 1 燃烧峰值随着 B_G 质量分数的增加而逐渐增大,而第 2 燃烧峰值逐渐减小。结果表明,随着 B_G 质量分数的增加,B_G 对混合物的燃烧过程有显著影响。

为定量评价 B_G 的添加对 C_A 燃烧性能的影响,计算不同混合物在 20 °C/min 时燃烧特性参数。随着 B_G 添加量的增加,T_i 和 T_f 值逐渐降低,但 T_i 值的降低幅度大于 T_f 值。当混合物中 B_G 的添加量增加到 70% 时,T_i 值降低了 130 °C,而 T_f 值仅降低了 51 °C。T_i 值降低的主要原因是 B_G 的 T_i 值较低,B_G 在较低的温度下开始燃烧并释放热量,提高了混合物的温度,促进了 C_A 中挥发分的释放和燃烧。

与此同时,文献^[21]指出生物质中大量的碱金属会促进燃烧反应,从而提高样品的最终燃烧温度。随着混合物中 B_G 添加量的增加,样品燃烧性能逐渐提高。S 值从 0.46 × 10⁻⁷ min² · °C³

提高到 $1.43 \times 10^{-7} \text{ min}^2 \cdot \text{C}^3$, C 值从 $0.44 \times 10^{-5} \text{ min} \cdot \text{C}^2$ 提高到 $1.12 \times 10^{-5} \text{ min} \cdot \text{C}^2$, 这表明 B_G 的加入可以促进 C_A 的燃烧性能, 也表明

了 B_G 和 C_A 共燃烧反应的复杂性。然而, T_i 、 T_f 、 C 和 S 的变化不是线性的, 表明 B_G 与 C_A 的燃烧反应过程可能存在协同效应。

表 4 不同掺混比的 B_G -460 和 C_A 的燃烧特性参数

样品	T_i/C	T_f/C	$(dm/dt)_{\max}/$ (%/min)	$(dm/dt)_{\text{mean}}/$ (%/min)	$S/$ ($10^{-7} \text{ min}^2 \cdot \text{C}^3$)	$F_{\text{ith}}/$ ($10^{-5} \text{ min} \cdot \text{C}^2$)	$C/$ ($10^{-5} \text{ min} \cdot \text{C}^2$)
B_G 10-460 : C_A 0	392	587	11.02	2.02	2.47	14.41	1.31
B_G 7-460 : C_A 3	402	709	9.07	1.81	1.43	7.35	1.12
B_G 5-460 : C_A 5	405	726	7.40	1.62	1.01	5.69	0.99
B_G 3-460 : C_A 7	408	741	6.87	1.47	0.82	5.06	0.89
B_G 0-460 : C_A 10	532	760	8.09	1.23	0.46	6.67	0.44

2.1.4 不同升温速率对燃烧热重曲线影响

升温速率为 20、30、40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, B_G 5-460 : C_A 5 燃烧的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示。升温速率为 20、30、40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, B_G 5-460 : C_A 5 的燃烧特性参数见表 5 所列。

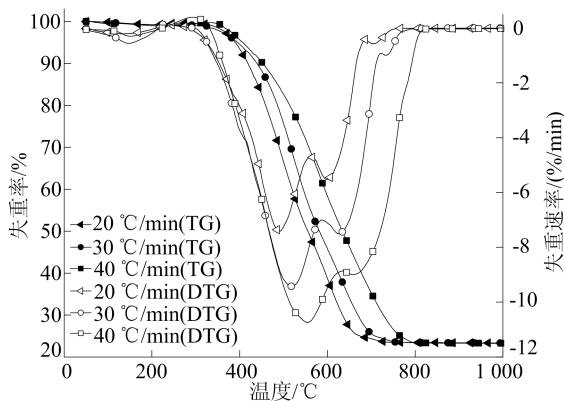


图 4 不同升温速率下 B_G 5-460 : C_A 5 的 TG 和 DTG 曲线

由图 4 可知, 不同升温速率下, B_G 5-460 : C_A 5 具有大致相同的曲线走势, 选择 460 $^{\circ}\text{C}$ 的热解温度是依据表 1, 由于纤维素热解是集中在更

高的温度范围 (315 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$)^[22]。当温度低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 青竹的半纤维素和纤维素不能完全裂解。在炭化温度为 460 $^{\circ}\text{C}$ 时, B_G 具有较高的得炭率和发热量, 且制备成本较低。从这些因素综合考量, 选择 460 $^{\circ}\text{C}$ 的炭化青竹研究升温速率的影响更具有代表性。

当升温速率增加时, 燃料的热重曲线都出现了延迟。同时, DTG 最大值降低, 炭化青竹及煤的共混物峰值温度向右移动。这可能是青竹的热传导性能不佳, 青竹外部与内部存在温度差异。当温度升高时, 热传导滞后现象加剧, 这表明升温速率与温度梯度呈正相关^[23]。

在较高的升温速率情况下, DTG 曲线变宽, 峰值温度越高, 反应效率越低, 燃烧时间越长。升温速率增加导致分解过程延迟。升温速率从 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 增加到 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, S 、 C 、 F_{ith} 也随之增加, 分别增加了 120%、17.4%、61.6%。这说明升温能够改善煤的着火特性, 使燃烧反应更容易进行, 有利于煤的着火及稳定燃烧。因此, 在燃烧过程中, 加热速率是一个重要参考因素。

表 5 不同升温速率下 B_G 5-460 : C_A 5 的燃烧特性参数

升温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_i/C	T_f/C	$(dm/dt)_{\max}/$ (%/min)	$(dm/dt)_{\text{mean}}/$ (%/min)	$S/$ ($10^{-7} \text{ min}^2 \cdot \text{C}^3$)	$F_{\text{ith}}/$ ($10^{-5} \text{ min} \cdot \text{C}^2$)	$C/$ ($10^{-5} \text{ min} \cdot \text{C}^2$)
40	440	803	10.66	3.21	2.20	6.68	1.66
30	431	761	9.43	2.42	1.61	6.63	1.30
20	405	726	7.40	1.62	1.01	5.69	0.99

2.2 炭化青竹与煤产物燃烧中的协同效应

为了分析无烟煤与炭化青竹产物在燃烧过程中是否具有协同效应, 应先计算各组分单独燃烧的理论值, 然后按一定比率计算得到混合物的理论失重曲线。引入理论失重率 W_{cal} , 其计算公

式为:

$$W_{\text{cal}} = \lambda_B W_B + \lambda_A W_A \quad (4)$$

其中: λ_B 和 λ_A 分别为混合物中 B_G -460 和 A 的质量比; W_B 和 W_A 分别为 B_G -460 和 C_A 各自燃烧的失重率。为计算燃烧过程中理论失重率与实际

失重率,引入失重率差值 ΔW ,计算公式为:

$$\Delta W = W_{\text{exp}} - W_{\text{cal}} \quad (5)$$

其中, W_{exp} 和 W_{cal} 分别为实际燃烧失重率和理论燃烧失重率。 $\Delta W > 0$ 表示相互抑制作用, $\Delta W < 0$ 表示相互促进作用。

在 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下, TG 曲线实验失重率与理论失重率的对比如图 5 所示。

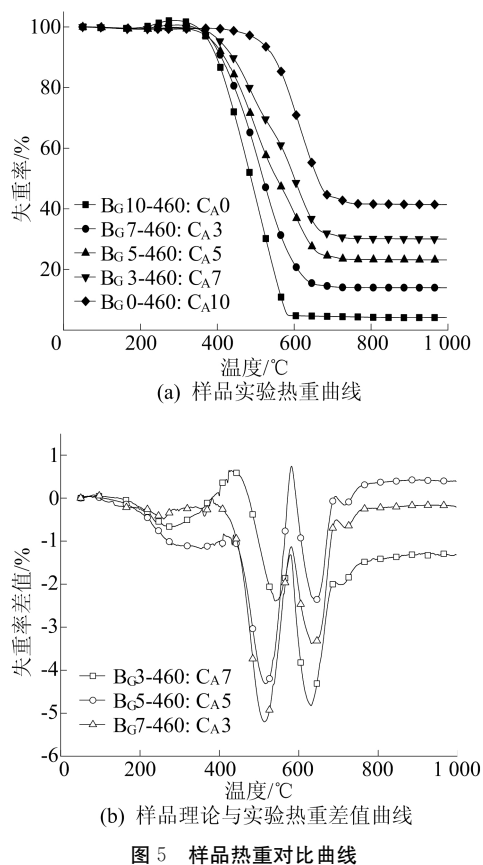


图5 样品热重对比曲线

从图 5 可以看出,计算 TG 曲线和理论 TG 曲线之间存在差值,说明 2 种燃料之间存在相互作用。当温度低于 $345\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TG 曲线的值变化不大,由于 2 种燃料的点火温度均高于 $345\text{ }^\circ\text{C}$,在此阶段未发生热分解;当温度在 $345\sim 694\text{ }^\circ\text{C}$ 时,出现 2 个较明显的波峰,并且理论 TG 曲线总体上滞后于计算 TG 曲线,说明混合物之间是相互促进;当温度大于 $694\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TG 差值曲线基本不再变化,这是由于此时接近燃尽温度了,质量不再发生变化。

在 $694\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, $\text{Bg}5\text{-}460\text{:CA}5$ 出现 $\Delta W > 0$ 。这是由于 C_A 燃烧产生的灰分在增加并附着在 B_G 的表面, B_G 中挥发分只能部分扩散,从而出现抑制燃烧的效果。

在不同掺混比中, $\text{Bg}7\text{-}460\text{:CA}3$ 的 $\Delta W < 0$,

这是由于 B_G 中含有较高的挥发分,可以促进 C_A 的燃烧,还有可能是含有一些碱金属元素,随温度升高对煤的促进燃烧作用增强^[24],其中 $\text{Bg}7\text{-}460\text{:CA}3$ 的协同作用最为明显。总的来说, $\text{B}_G\text{-}460$ 的加入促进了 C_A 在共燃过程中的点燃和燃烧。

2.3 动力学分析

采用 KAS 法和 FWO 法计算不同炭化温度、不同掺混比的青竹炭与无烟煤之间的活化能。由于它们的燃烧是固体非均相反应,其反应过程符合以下非等温曲线下燃烧反应的动力学方程^[25],具体如下:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (7)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

其中: α 为转化率; T 为反应温度; A 为指前因子; β 为升温速率; $f(\alpha)$ 为反应机理函数; E 为活化能; R 为理想气体常数, $R = 8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; m_0 为样品的初始质量; m_t 为样品在时间 t 时刻的质量; m_∞ 为残渣质量; n 为反应级数,取 $n = 1$ 。

KAS 法计算公式如下:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

其中: $g(\alpha)$ 为对式(6)积分后 $f(\alpha)$ 的函数,当转化率 α 为定值时,以 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 作线性拟合,计算反应的活化能 E 。

FWO 法计算公式为:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (10)$$

当转化率 α 确定时,利用 $\ln \beta$ 与 $1/T$ 作线性拟合直线,从拟合直线斜率中,计算反应的活化能 E 。

样品活化能与转化率间的关系曲线如图 6 所示。

由图 6a 可知, α 在 $0.1\sim 0.3$ 之间时,不同掺混比的平均活化能随温度的升高而减小,出现低温区的活化能高于高温区的活化能。这是由于在低温区域,存在分子断链与分子重组之间的相互作用^[26]以及挥发分的析出,而这需要更多的能量来维持燃烧反应。

$\alpha \geq 0.3$ 时, $\text{Bg}7\text{-}460\text{:CA}3$ 活化能减小,在非等温实验中,样品的物理结构随反应的变化而变化。在高温阶段,固定碳通过增加的孔隙结构和降低扩散阻力来消耗,从而提高反应速率,降低活化能^[27]。

α 在 0.3~<0.6 之间时, $B_G5-460 : C_A5$ 的活化能增加, 需要更多的活化能才能燃烧固定碳等有机物; α 在 0.6~0.9 之间时, 随着固定碳等有机物的慢慢燃尽, 活化能 E 逐渐减小。

由图 6b 可知: 当 α 较低时, 青竹所需的活化能明显要比炭化青竹的活化能低, 因为青竹的挥发分是炭化青竹的 1.95~2.75 倍, 所以燃烧反应更容易进行; 当 α 处于 0.1~0.6 时, 青竹的活化能升高, 原因是固定碳的燃烧需要更多的活化能; 当 $\alpha > 0.7$ 时, 青竹慢慢燃尽, 活化能降低。

样品的动力学参数见表 6 所列。由表 6 可知, 当炭化温度从 400 °C 增加到 520 °C 时, 采用 KAS 法的平均活化能从 14.98 kJ/mol 减小到了 10.30 kJ/mol, 活化能降低了 31.24%, 生物质炭的理化性质可以影响平均活化能, 如碳微晶结构、矿物质的催化作用以及孔隙结构等^[28], 且炭化温度越高, 炭化产物燃烧越容易进行。炭化青竹平均活化能比未炭化青竹的平均活化能低 3.37~7.99 kJ/mol, 反应更容易进行。

FWO 法得到的平均相关系数都大于 0.93, 相比 KAS 法同等条件下的平均相关系数要大 0.01~0.03, 这说明 FWO 法计算的活化能更为可靠, 模型较优。当 B_G-460 与 C_A 按 5 : 5 混合时, 采用

FWO 法计算, 此时所需的活化能最小 (25.39 kJ/mol)。结果表明两者混合具有一定的协同作用, 且相关系数为 0.93, 具有较高的可信度。

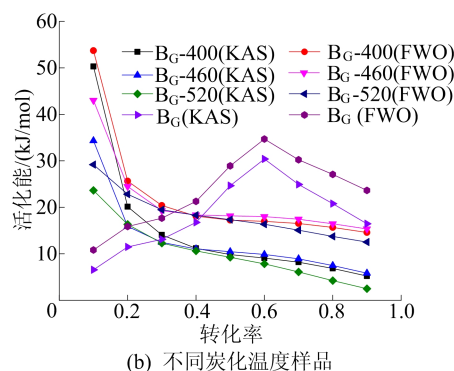
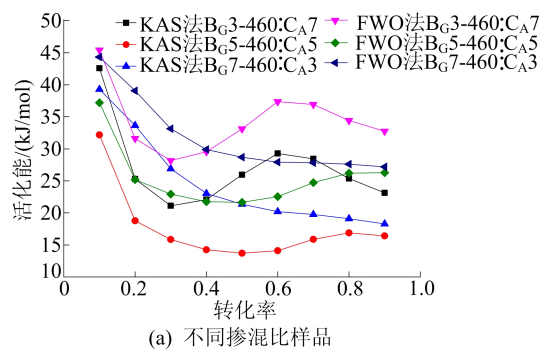


图 6 样品活化能与转化率之间的关系曲线

表 6 样品的动力学参数

样品	KAS 法		FWO 法	
	平均活化能/(kJ/mol)	线性相关系数	平均活化能/(kJ/mol)	线性相关系数
B_G	18.35	0.92	23.35	0.95
$B_G3-460 : C_A7$	27.03	0.91	34.36	0.94
$B_G5-460 : C_A5$	17.56	0.91	25.39	0.93
$B_G7-460 : C_A3$	24.96	0.94	32.08	0.96
B_G-400	14.98	0.94	22.09	0.95
B_G-460	12.93	0.93	21.17	0.96
B_G-520	10.30	0.95	20.86	0.97
C_A	24.67	0.91	29.36	0.94

3 结 论

本文采用 KAS 法和 FWO 法对青竹、炭化青竹、无烟煤燃烧特性与动力学进行对比分析, 得出如下结论:

1) 青竹炭随着炭化温度的增加, 固定碳质量分数、热值均会增加, 燃烧曲线与煤相近。

2) 青竹炭对煤的燃烧行为有显著的促进作用, 这种促进作用会随着青竹炭在混合物中所占比例的增加而增加。

3) 在共燃过程中, 青竹炭和煤之间存在一定

程度的相互作用, 当青竹炭与煤的掺混比为 7 : 3 时, 相互作用最为显著。

4) 在 FWO 法中, $B_G5-460 : C_A5$ 样品的平均活化能最低 (25.39 kJ/mol), 同时, 炭化温度越高, 炭化产物燃烧的活化能越低。

5) 结合燃烧性能和经济成本的综合因素, 当升温速率为 40 °C/min 时, $B_G5-460 : C_A5$ 的燃烧特性指数最大 ($2.20 \times 10^{-7} \text{ min}^2 \cdot \text{C}^3$)。电厂锅炉的燃料通过按 $B_G5-460 : C_A5$ 的方案进行配比, 相比于无烟煤, 可以使 T_i 降低 127 °C, T_f 降低 34 °C, S 和 C 分别提升 120% 和 125%, 该研究

结果为生物质热解炭在电厂锅炉的应用提供了理论依据。

[参 考 文 献]

- [1] XU Z H, QI R Z, XIONG M M, et al. Conversion of cotton textile waste to clean solid fuel via surfactant-assisted hydrothermal carbonization; mechanisms and combustion behaviors[J]. *Bioresour Technology*, 2021, 321: 124450.
- [2] DANG H, WANG G W, WANG C, et al. Comprehensive study on the feasibility of pyrolysis biomass char applied to blast furnace injection and tuyere simulation combustion [J]. *ACS Omega*, 2021, 3(1): 20166-20180.
- [3] CAHYANTI M N, DODDAPANENI T R K C, KIKAS T. Biomass torrefaction; an overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements[J]. *Bioresour Technology*, 2020, 301: 122737.
- [4] IMANE B, YOUNES C, FATIMA E M A, et al. Investigation of (co)-combustion kinetics of biomass, coal and municipal solid wastes[J]. *Waste Management*, 2019, 97(9): 10-18.
- [5] 郭怡君, 李军, 黄宏宇, 等. 有机固体废弃物热解技术及热解气组成综述[J]. *新能源进展*, 2023, 11(2): 106-122.
- [6] ACHARYA B, DUTTA A, MINARET J. Review on comparative study of dry and wet torrefaction[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2015, 12: 26-37.
- [7] 施腾楠, 张敏, 陈志安, 等. 炭化温度对植物基生物质炭与易腐垃圾炭的理化特性影响比较[J]. *环境化学*, 2023, 42(7): 1-10.
- [8] 张伟明, 修立群, 吴迪, 等. 生物炭的结构及其理化特性研究回顾与展望[J]. *作物学报*, 2021, 47(1): 1-18.
- [9] KIM K H, KIM J Y, CHO T S, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*pinus rigida*) [J]. *Bioresour Technology*, 2012, 118: 158-162.
- [10] LI H B, DONG X L, SILVA E B D, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars; biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [11] MA L Y, GOLDFARB J L, SONG J, et al. Enhancing cleaner biomass-coal co-combustion by pretreatment of wheat straw via washing versus hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 366: 132991.
- [12] WANG Z T, GONG Z Q, WANG Z B, et al. A TG-MS study on the coupled pyrolysis and combustion of oil sludge[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 663(5): 137-144.
- [13] 张萌. 生物质与低挥发分煤粉共燃特性的试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2016.
- [14] 胡剑坤, 邢献军, 常珠侠. 城市污泥与秸秆共水热炭化产物的燃烧特性与动力学研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(7): 135-140.
- [15] YANG H P, YAN R, CHIN T, et al. TGA/FTIR analysis of palm oil wastes pyrolysis[J]. *Energy Fuel*, 2004, 18: 1814-1821.
- [16] LIN Y S, MA X Q, PENG X W, et al. Combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification characteristics of hydrothermal carbonization solid fuel from municipal solid wastes [J]. *Fuel*, 2016, 181: 905-915.
- [17] 张磊. 煤掺混污泥的混烧特性及动力学分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [18] 王则祥, 李航, 谢文鑫, 等. 木质素基本结构、热解机理及特性研究进展[J]. *新能源进展*, 2020, 8(1): 6-14.
- [19] LIU Z J, HU W H, JIANG Z H, et al. Research on the co-combustion characteristics and kinetics of agricultural waste hydrochar and anthracite[J]. *Renewable Energy*, 2022, 194: 1119-1130.
- [20] LIANG W, JIANG C H, WANG G W, et al. Experiment study on mixed combustion of biomass and coal[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 978: 3-6.
- [21] CHEN Z H, HU M, ZHU X L, et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis[J]. *Bioresour Technology*, 2015, 192: 441-450.
- [22] 张果, 岳凌宇, 叶建斌, 等. 基于 TG-FTIR 技术的竹粉热解特性及其动力学行为分析[J]. *轻工学报*, 2021, 36(2): 74-82.
- [23] XU J, TANG H, SU S, et al. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics; the insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals[J]. *Applied Energy*, 2018, 212(2): 46-56.
- [24] LIU Z Y, WANG L H, JENKINS B M, et al. Influence of alkali and alkaline earth metallic species on the phenolic species of pyrolysis oil[J]. *Bioresources*, 2017, 12(1): 1611-1623.
- [25] ZOU H H, LI W X, LIU J Y, et al. Catalytic combustion performances, kinetics, reaction mechanisms and gas emissions of *Lentinus edodes* [J]. *Bioresour Technology*, 2020, 300: 122630.
- [26] WANG G W, ZHANG J L, SHAO J G, et al. Characterisation and model fitting kinetic analysis of coal/biomass co-combustion[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 591: 68-74.
- [27] YAO Z L, MA X Q, WANG Z H, et al. Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrochar with oil shale; a thermogravimetric analysis[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 110: 1420-1427.
- [28] 熊绍武. 生物质制燃料炭燃烧特性实验研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2013.

(责任编辑 吴 亮)