

玉米秸焦的低温氧化及动力学特性的恒温量热分析

范朋慧 樊双 盛昌栋

(东南大学 能源与环境学院江苏省太阳能技术重点实验室 江苏 南京 210096)

摘要: 针对生物质焦的低温氧化和自加热问题,采用恒温量热分析方法对玉米秸 250、500 °C 焦及其原样在 4 个温度 35、45、55、65 °C 下的低温氧化放热和动力学特性进行了实验研究。放热特性分析表明,3 种样品各温度下热流率随着时间的变化具有相似的趋势,反应温度对焦放热特性的影响也相似,即随着温度升高,样品的最大放热率和相同时间的累积放热量显著增加。动力学分析表明,烘焙焦(即 250 °C 焦)与原样具有相近的活化能,但指前因子较小,因此烘焙可一定程度上降低自加热倾向;500 °C 焦的活化能 E_a 较大,但反应放热对温度变化敏感,因而具有很强的自加热和自燃倾向。

关键词: 玉米秸焦;低温氧化;放热特性;动力学;等温量热分析

中图分类号: TK6 文献标识码: A
DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2016.02.019

引言

生物质焦是在乏氧条件下生物质材料热转化过程的固体产物。广义上说,生物质焦包括:传统的木炭、热解碳化的固体产物、热解和气化产生液体或气体燃料的固体副产品,用于土壤改良和固碳的生物炭、烘焙生物质燃料、生物质基活性炭等^[1-2]。随着对生物质能利用的重视,生物质焦产量和应用日益增加,这意味着大量生物质焦产品需要堆积储存和运输。生物质焦因具有极强的氧化反应性^[2-4],在堆积条件下与空气中的氧气发生相互作用而放热,可能导致堆内温度的升高即发生自加热甚至自燃^[4-7]。众所周知,生物质焦的特性取决于生物质种类和焦生成的条件,其低温氧化和自燃特性也可能随这些条件而变化。但目前针对生物质焦低温氧化及自燃特性和制焦条件等影响的研究还很少,而研究焦的低温氧化动力学特性是评价和预测不同材料、不同条件生产的生物质焦的自加热趋势、防止自燃发生的基础。

应用于碳材料低温氧化动力学分析的方法很

多,其中热分析技术如 TGA(热重分析)、DSC(差示热扫描分析)和恒温量热分析等较常用^[8]。受限于低温下重量、热量测量的精度,TGA 和 DSC 方法只能测量相对较高温度(一般 > 100 °C)下的低温氧化特性^[8-10]。而在实际储存过程中,自加热过程都开始于室温时焦样与氧气的相互作用。相对而言,由于量热精度高,恒温量热分析更适合研究燃料在接近于室温下的(< 100 °C)低温氧化特性^[11],因此,已被用于生物质、煤等材料的低温氧化和自加热特性的研究^[11-12]。本研究采用热导式恒温量热仪,测量玉米秸 250、500 °C 焦样及其原样在 4 个温度 35、45、55、65 °C 下的热效应,研究 3 种样品的低温氧化放热过程及动力学特性,通过热释放速率和反应放热量等参数来比较和评价它们的自加热及自燃趋势。

1 实验方法

1.1 实验材料及性质

实验原料为玉米秸,经植物粉碎机破碎至 500 μm 以下作为实验的基础样品。利用水平管式炉分别在 250 °C 和 500 °C 的热处理温度下制取焦样。步骤为:在 N_2 气氛下将炉温升到设定值后,将装有约 10 g 玉米秸的坩埚快速推入反应管中央开始热解;加热 30 min 后快速冷却得到焦样。所得焦样及其原样的特性如表 1 所示。这里 250 °C 制焦是为了探索烘焙生物质的自加热特性,而 500 °C 则是代表常见热解制焦、制油等的热处理温度。

1.2 恒温量热分析实验

实验采用瑞典雷特拉仪器公司生产的 TAM(恒温微量热仪(TAM air 型)),它是一种热导式微量热仪,有 8 个平行通道,每个通道放置两个 20 ml 安瓿瓶,分别装载试验样品和惰性的参比样,通过测量试验样和参比样的差热以测量试验样品在恒定温度下的反应热效应及其随时间的变化。TAM 实验前在

收稿日期: 2015-03-18; 修订日期: 2015-04-15

作者简介: 范朋慧(1988-),女,河南濮阳人,东南大学硕士研究生。

设定好的温度下恒温 24 h 使系统稳定, 并进行较准。实验时称取约 1 g 的玉米秸样品, 根据热容相同的原则称取相应质量的石英作为参比样, 然后将装有测量样品和相应参比样的安瓿瓶成对置于

TAM 的平行通道中, 等待 45 min 使系统温度信号稳定后开始记录热流信号, 每一次实验均持续 50 h 左右^[13]。为保证实验可重现性, 每种条件的样品测量至少重复 3 次。

表 1 玉米秸及其焦样的特性

Tab. 1 Characteristics of corn cob chars and its raw material

样品	工业分析 $W_{ad}/\%$				$Q_{gr,ad}/MJ \cdot kg^{-1}$	元素分析 $W_{ad}/\%$				
	M	A	V	FC		C	H	O	N	S
原样	5.98	1.62	77.47	14.93	14.49	42.41	3.82	43.62	1.83	0.72
250 °C 焦	3.00	1.92	72.50	22.58	16.32	46.88	3.90	41.67	1.92	0.70
500 °C 焦	3.70	6.24	18.10	71.96	26.47	70.34	3.25	13.73	2.37	0.37

1.3 动力学参数的确定

事实上, 反应产热是多种复杂反应热效应的共同结果, 主要包括氧气化学吸附及氧化反应等, 一般难以用理论模型描述, 因而常用简单表观动力学模型。对于质量 m 、单位质量反应放热量为 Q 的样品, 如果采用简单的 Arrhenius 原则描述其表观化学反应速度, 则 TAM 测量的反应热可表示为^[6, 11, 12]:

$$q = mQA \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

整理该式可得

$$\ln q' = \ln(q/m) = \ln(QA) - E_a/RT \quad (2)$$

式中: q —反应热, W; m —样品质量, g; E_a —活化能, kJ/mol; R —摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K); T —温度, K; q' —单位质量样品反应放热的速度, W/g。根据式(2), 由一系列温度 T 下 TAM 分析得到的 q' 的测量数据, 即可拟合得到样品的动力学参数, 即活化能 E_a 和指前因子 QA 。

2 实验结果与分析

2.1 低温氧化放热特性

图 1 所示为玉米秸焦样及原样在 4 个温度下的 TAM 测量结果, 其中左侧各图所示为样品的热流率 q' 随反应时间的变化, 右图则表示相应的累积放热量 Q_i 随时间的变化。

从图 1 中的热流率曲线可以看出, 3 种样品在恒温条件下反应时的放热过程具有相似的规律。反应初期 q' 迅速升高, 在约 45 min 内基本都达到了峰值; 之后随着反应时间的增加, q' 逐渐降低, 且降低的速度随时间逐渐变缓。这种变化趋势与 Wadsö 研究生物质^[12]、Li 等人研究煤的 TAM 测量结果是一致的^[6]。这是因为实验初期样品经历加热的过

程, 同时发生氧气吸附和慢速的氧化反应, 随着样品温度的升高, 氧气吸附及氧化反应速度加快, 因而 q' 和 Q_i 快速增加; 当样品温度达到设定值后, 氧化反应速度不再增加, 氧吸附也因样品表面活性位的逐渐减少而趋于饱和, 因此 q' 达到最大值。此后, 随着反应继续进行, 样品表面因已经发生了一系列复杂的化学反应, 氧气和反应产物气体(如 CO_2 、 H_2O 等)的吸附导致表面活性位减少, 它们对反应表面的覆盖和孔隙的堵塞也导致有效反应面积减少^[14], 另一方面, 因反应在密封的安瓿瓶进行, 前期的反应导致其内部氧浓度的逐渐降低, 因而氧化反应速度也降低。这些过程共同导致随着反应时间的延长, 反应速度逐渐降低, 相应地 q' 也随之降低^[15]。

图 1 还可以看出, 反应温度对 250 °C 焦和 500 °C 焦的 q' 和 Q_i 的影响较一致, 即随着反应温度的升高, q'_{max} 有明显提高(如表 2), 且整体上 q' 和 Q_i 一般也相对较高。这显然是因为温度升高更有利于焦对氧气的化学吸附和表面氧化反应的进行, 因而反应速度大而放热多。对玉米秸原样, 图 1(a) 显示, 随反应温度由 35 °C 升高至 55 °C, q' 、 Q_i 同样明显升高, 但当反应温度为 65 °C 时原样的 q'_{max} 比 45 °C 时低, 且 q'_{max} 后 q' 迅速降低, 在反应进行到 9.3 h 时 q' 变甚至为负值, 此后又逐渐增加。这可能是由于生物质的低温氧化放热机理与生物质焦有所不同。焦的低温氧化放热主要是氧气的物理化学吸附和氧化反应, 而生物质低温氧化放热除氧化反应外还有热分解、微生物的活动等^[16-17]。生物质中一些易分解成分(如糖类、淀粉等)在较高温度的分解会吸热, 而在温度接近 70 °C 时嗜热微生物活动可能显著减少, 因此在反应初期当这些影响超过氧化放热时总体上放热量会显著下降^[18], 而一定时间后反应放热热流率的增加可能是氧化反应起主导作用的结果。

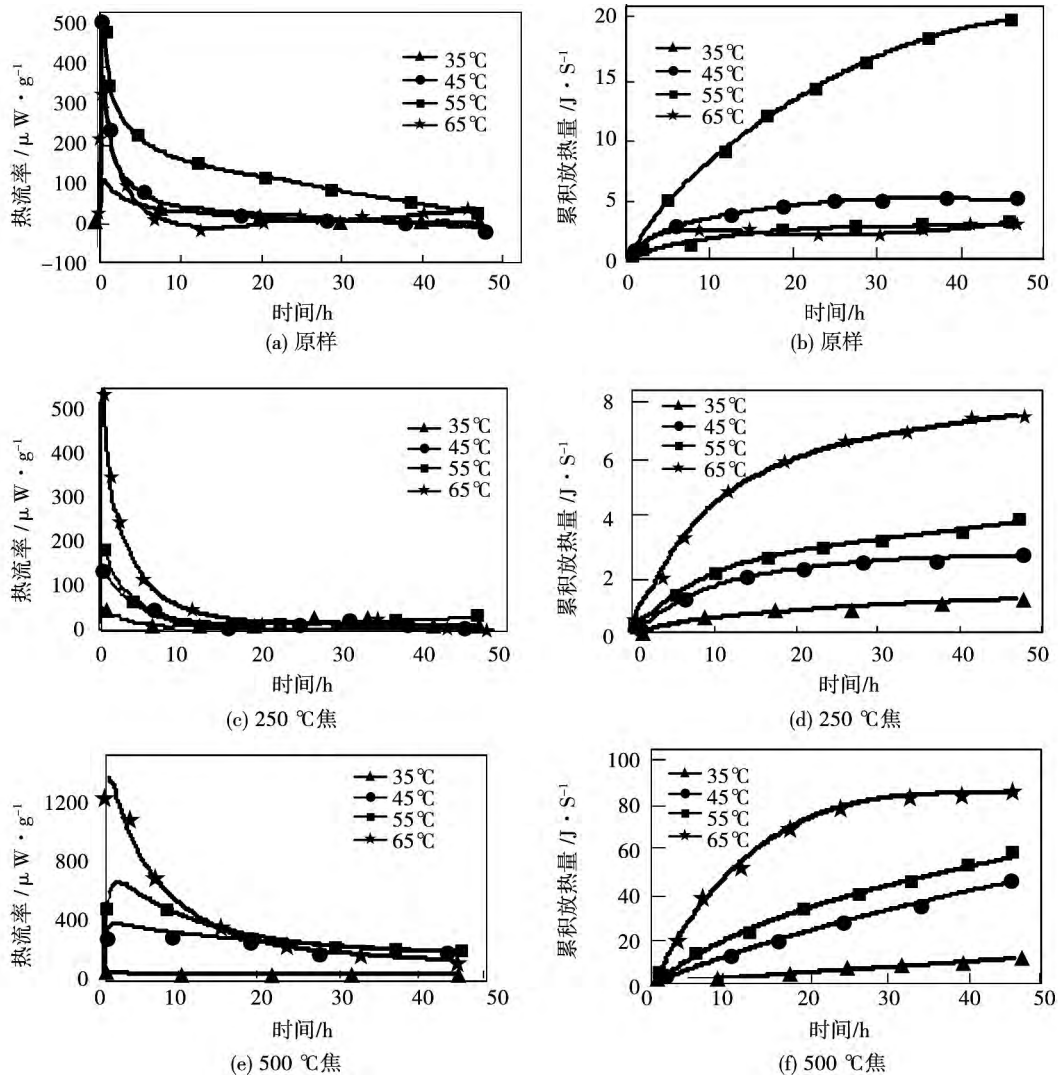


图 1 玉米秸焦样及其原样在不同温度下热流率和累积放热量随时间的变化

Fig. 1 Heat rate and cumulative heat release of corn cob chars and its raw material at different temperatures

为了定量比较 3 种样品低温氧化过程特性及其随温度的变化, 将它们在 4 个温度下的最大热流率和几个时间段内的累积放热量分别综合在表 2 和表 3 中。

表 2 各反应温度下样品的最大放热热流率
Tab. 2 Maximum heat rates of samples at different temperatures

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	热流率最大值 $q'_{\max}/\mu\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$		
	原样	250 °C 焦	500 °C 焦
35	106	52	58
45	374	146	383
55	513	183	660
65	338	535	1362

比较 250 °C 焦与原样, 由表 2 和表 3 可以看出, 除 65 °C 时的反应以外, 玉米秸的 q'_{\max} 、 Q_i 均比 250 °C 焦高得多。对于 500 °C 焦, 各温度下 q' 和 Q_i 都比 250 °C 焦大得多, 也比玉米秸大得多, 这意味着 500 °C 焦的氧吸附与氧化反应能力强得多, 因而具有较强的自加热趋势。对纤维素、木炭和生物质焦的研究^[3-4, 19-20]表明, 400-500 °C 热处理得到的焦具有最强的氧化学吸附能力, 而较低温度和较高温度下焦的氧吸附能力则相对较低。因此, 这里对玉米秸焦低温氧化放热测量的结果与这些研究的结论是一致的。值得指出的是, 250 °C 是通常生物质烘焙的温度, 这里的比较的意思是相对于玉米秸原样, 烘焙可一定程度上降低自加热倾向。

表 3 3 种生物质样品在不同时间内的
累积放热量 $Q_i/J \cdot g^{-1}$

Tab. 3 Cumulative heat releases of three
samples during different periods

样品	累积时间 t/h	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C
YMJ - yy	0 - 12	1.89	3.67	9.16	2.43
	0 - 24	2.62	4.77	14.74	2.10
YMJ - F - 250	0 - 48	2.79	4.88	20.09	3.20
	0 - 12	0.81	2.19	2.81	5.98
YMJ - F - 250	0 - 24	1.12	2.55	3.65	7.13
	0 - 48	1.28	2.56	5.56	8.27
	0 - 12	2.79	14.26	22.52	54.60
YMJ - F - 500	0 - 24	5.62	26.67	37.23	77.90
	0 - 48	11.03	45.41	56.34	84.85

2.2 低温氧化反应动力学特性

根据 TAM 测量结果进行动力学分析的简单方法有 2 种。一是 Jones 的方法^[11, 21-22], 它基于一定温度下放热达到稳定时的放热率, 利用式 (2) 得到动力学参数。但要得到稳定的放热率需要极小量的样品或采用开放容器测量, 这些都影响测量的准确性, 另一方面, 即使能保持这样的条件, 因上述活性位、反应表面积变化导致反应性降低, 对活性强的材料、较高反应温度则难以得到稳定值。另一种是 Wadsö 提出的方法^[12], 它基于封闭容器测量得到的最大放热率进行动力学分析。由前文分析可知, q'_{max} 对应的时间是反应初期, 此时安瓿瓶内的氧气浓度高, Q_i 也很少, 故氧气的消耗基本上不会影响 q'_{max} , 而放热速度则反映的是材料本身的氧吸附和化学反应性特征, 可以利用 q'_{max} 来表征生物质焦样品本征的低温氧化放热能力, 而避免长时间反应后多种复杂因素对放热率的影响。因此, 参考 Wadsö 提出的方法进行动力学分析, 即利用多个温度下的一系列 q'_{max} 来确定某一样品的动力学参数。

3 种实验样品在 4 个温度下 TAM 测量得到的热流率最大值见表 2。根据式 (2), 可以得到 $\ln(q'_{max}/m)$ 和 $1000/T$ 之间的对应关系, 通过 Arrhenius 拟合则可得到样品的动力学参数 (E_a 、 QA)。实验测量结果及其拟合如图 2 所示, 相应计算出的动力学参数 E_a 和 QA 值见表 4。

图 2 可看出, 500 °C 焦和原样的氧化放热反应速度比 250 °C 焦大得多, 这与图 1 中的直观观察结果一致。500 °C 焦与原样相比, 虽然图 2 中显示二者在实验测量温度范围内放热反应速度大致接近,

但 500 °C 焦在较高反应温度下具有较强的 q' , 即具有较强的氧化放热能力, 而其在较低的反应温度下具有较强的 q' 。通过拟合计算可以得到 500 °C 焦的 E_a 相比 250 °C 焦和原样的更大, 综上分析说明, 500 °C 焦氧化反应放热对温度的变化更加敏感, 虽然其在较低温度下氧化放热能力比原样低, 但随着温度升高, 放热能力显著升高。这意味着这一温度的焦在低温下自加热能力比原样弱, 但一旦因低温自加热导致温度升高, 则反应放热迅速增加, 也具有强烈的自加热和自燃倾向, 因此在储存时特别注意加强低温时的散热以避免自加热过程的加速而导致自燃^[23-24]。

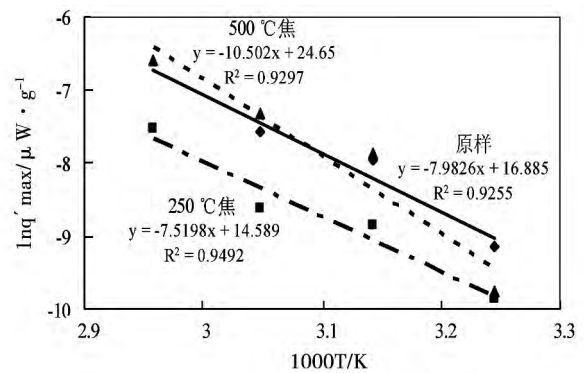


图 2 3 种样品 $\ln(q'_{max})$ 与
 $1000/T$ 之间的关系及拟合直线
Fig. 2 The relation between $\ln(q'_{max})$ and
 $1000/T$ of three samples and their fitting lines

250 °C 焦和原样的 E_a 值非常接近, 这主要是因为玉米秸经 250 °C 的低温烘焙后, 只有少量的半纤维素和可提取物(如淀粉、糖分等)热解, 因此焦的表面化学结构特性与原样差别不大, 则 E_a 值较接近, 然而烘焙后焦样中的活性成分分解会导致氧化活性位显著减少, 故 250 °C 焦的 QA 相对较小。

表 4 TAM 方法确定的低温氧化动力学参数
Tab. 4 Low temperature oxidation kinetic
parameters determined by the TAM method

	原样	250 °C	500 °C
$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	66.37	62.52	87.31
$QA/W \cdot g^{-1}$	2.15×10^7	2.17×10^6	5.07×10^{10}

TAM 方法是在恒温条件下得样品在接近环境温度低温阶段(35 - 65 °C)的放热特性, 与 TGA、DSC 等热分析方法相比, 测量温度条件更接近于实际储存时的自加热过程, 因此, 所得到的放热特性和

动力学参数可用于比较和评价生物质焦及生物质的自加热和自燃倾向。值得指出的是, TAM分析采用极小的样品量, 并采用加盖密封安瓿瓶进行测量以避免与外界环境间的相互影响, 这些决定了所得到的放热特性和动力学反映的是材料低温氧化反应的本征特性, 但如果结合实际堆积条件和环境条件下的热、质传输过程, 则可用于实际过程中生物质焦等自加热过程的描述, 这也是值得进一步研究的内容。

3 结 论

(1) 玉米秸焦及原样放热曲线具有相似的变化规律。反应初期热流率 q' 迅速升高, 在约 45 min 内基本上达到峰值; 之后随反应进行 q' 逐渐降低, 且降低的速度逐渐变缓。反应温度的影响也具有相似的规律, 随着反应温度的升高, 玉米秸焦热流率最大值 q'_{\max} 明显提高, 相同时间时的放热热流率和累积放热量也显著增加。

(2) 动力学分析表明, 500 °C 焦的活化能 E_a 大于 250 °C 焦, 而 250 °C 焦与原样的 E_a 值虽相差不多, 但 QA 值明显低。

(3) 低温氧化放热特性及动力学分析均表明, 500 °C 焦氧化反应放热对温度的变化更加敏感, 在较高温度下氧吸附与氧化反应能力更强, 因此也具有很强的自加热和自燃倾向; 而相对于原样, 烘焙可一定程度上降低自加热倾向。

参考文献:

- [1] Kambo H S, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 45: 359 - 378.
- [2] Antal JR M J, Gronli M. The art, science, and technology of charcoal production [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42: 1619 - 1640.
- [3] Zhao M Y, Eenders A, Lehmann J. Short- and long-term flammability of biochars [J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 69: 183 - 191.
- [4] Bowes P C. Self-heating: Evaluating and controlling the hazards [M]. London: Building Research Establishment, 1984.
- [5] Koppejan J, Lonnermark A, Persson H, et al. Health and Safety Aspects of Solid Biomass Storage, Transportation and Feeding [R]. Report of International Energy Agency Bioenergy, 2013.
- [6] Li X R, Koseki H, Iwata Y. A study on spontaneous ignition of bituminous coal [J]. Thermal Science, 2009, 13(1): 105 - 112.
- [7] Buggeln R, Rynk R. Self-heating in yard trimmings: Conditions leading to spontaneous combustion [J]. Compost Science & Utilization, 2002, 10(2): 162 - 82.
- [8] Mohalik N K, Panigrahi D C, Singh V K. Application of thermal analysis techniques to assess proneness of coal to spontaneous heating-an overview [J]. Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 98: 507 - 19.
- [9] Slovak V, Tatabab. Effect of experimental conditions on parameters derived from TG - DSC measurements of low-temperature oxidation of coal [J]. Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 101(2): 641 - 646.
- [10] Erudenler A, Ghaly A E. Determination of reaction kinetics of wheat straw using thermogravimetric analysis [J]. Applied Biochemistry And Biotechnology, 1992, 34/35: 75 - 91.
- [11] Jones J C. Kinetic parameters of oxidation of a bituminous coal by microcalorimetry [J]. Applications Note, 1996: 22 - 23.
- [12] Lars Wadsö. Measuring chemical heat production rates of biofuels by isothermal calorimetry for hazardous evaluation modelling [J]. Fire and materials, 2007, 31(4): 241 - 255.
- [13] Drive L. TAM Air Calorimeter Operator's Manual [M]. New Castlen, 2008: 9 - 56.
- [14] Polat S, Harriss I J. Low-temperature oxidation of Victorian brown coal [J]. Fuel, 1984, 63: 669 - 672.
- [15] Li X-R, Lim W S, Koseki H. Safety evaluation of sewage-sludge-derived fuels by comparison with other fuels [J]. Fire and Materials, 2009, 33: 187 - 200.
- [16] 范朋慧, 张辉, 盛昌栋. 生物质燃料自加热、自燃及其防范综述 [J]. 生物质化学工程, 2014, 4(48): 51 - 56.
FAN Peng-hui, ZHANG Hui, SHENG Chang-dong. Review on self-heating and spontaneous combustion of biomass fuels and their prevention [J]. Biomass Chemical Engineering, 2014, 48: 51 - 56.
- [17] Hogland W, Marques M. Physical, biological and chemical processes during storage and spontaneous combustion of waste fuel [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2003, 40: 53 - 69.
- [18] Li X-R, Koseki H, Momota M. Evaluation of danger from fermentation-induced spontaneous ignition of wood chips [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135: 15 - 20.
- [19] A. G. W. Bradbury, F. Sharizadeh. Chemisorption of oxygen cellulose char [J]. Carbon, 1980, 18(2): 109 - 116.
- [20] William F, Degroot, Fred Shafizadeh. Influence of inorganic additives on oxygen chemisorption on cellulosic chars [J]. Carbon, 1983, 21(1): 61 - 67.
- [21] Jones J C. Recent developments and improvements in test methods for propensity towards spontaneous heating [J]. Fire and Materials, 1999, 23: 239 - 243.
- [22] Jones J C. A new and more reliable test for the propensity of coals and carbons to spontaneous heating [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13: 69 - 71.
- [23] Gray B F, Griffiths J F, Hasko S M. Spontaneous ignition hazards in stockpiles of cellulosic materials: criteria for safe storage [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology, 1984, 34(8): 453 - 463.
- [24] Pauner M A, Bygbjerg H. Spontaneous ignition in storage and production lines: investigation on wood pellets and protein powders [J]. Fire and Materials, 2007, 31(8): 477 - 494.

(姜雪梅 编辑)

For the icing problems on the leading edge of large-scale vertical axis wind turbine blade airfoil under cold weather conditions, this paper put forward a new solution – gas film heating method. With film holes created on the leading edge of wind turbine blade airfoil, three dimensional static blade was studied numerically, and the filming conditions were scrutinized to determine hole diameter and pitch size. The unsteady state numerical simulations under varying conditions were also performed to analyze the three-dimensional wind turbine aerodynamic characteristics, determine the optimum operating conditions, and also observe the corresponding filming. Finally, a scaled-down prototype was used for experimental test and analysis, and the experimental results are compared to the numerical simulation results. It is found that the trend of the average torque with respect to the tip speed ratio is consistent. These results indicate that the openings in airfoil not only can play a positive role in controlling ice, but also have negligible effect in the aerodynamic performance of wind turbine blade if they are created appropriately. **Key words:** wind turbine blade, gas film heating, aerodynamic characteristics, wind energy utilization rate

玉米秸焦低温氧化及动力学特性的恒温量热分析 = **Low Temperature Exothermal Oxidation and Isothermal Calorimetric Analysis of Kinetic Characteristics of Corn Cob Chars** [刊 汉] FAN Peng-hui, FAN Shuang, SHENG Chang-dong (School of energy and Environment, Southeast University, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Solar Science and Technology, Nanjing, Jiangsu, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. – 2016, 31(2) . – 259 – 263

To address the self-heating and low temperature oxidation problems in biomass chars, experimental studies on corn cob chars (250 °C and 500 °C) and its raw material were carried out under temperatures close to room temperature (35 – 65 °C) based on isothermal calorimetric analysis, and low temperature exothermal oxidation and kinetic characteristics of these samples were presented in this paper. Results show that these three samples under different temperatures have similar trend of heat rate variation and similar effect of reaction temperature, that is, the maximum rate of heat release and the cumulative heat for a same duration increase significantly as reaction temperature increases. It is shown in the kinetic analysis that the baking char (namely 250 °C char) has nearly same activation energy as the raw sample, but the self-heating tendency decreases because of the lower pre-exponential factor. However, the char prepared at 500 °C has higher activation energy and stronger propensity of self-heating or spontaneous combustion due to the fact that the exothermal reaction is sensitive to temperature. **Key words:** corn cob char, low-temperature oxidation, heat release characteristics, kinetic parameters, isothermal calorimetric analysis