

程偲哲,邹春,姚青,等.生物质三组分在 O_2/CO_2 气氛下的着火行为研究[J/OL].洁净煤技术:1-14[2021-01-12].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20201229.1532.004.html>.

生物质三组分在 O_2/CO_2 气氛下的着火行为研究

程偲哲¹, 邹春^{1*}, 姚青^{2,3}, 娄春¹, 王树森¹, 经慧祥¹, 梅媚¹

(1. 华中科技大学 能源与动力工程学院 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 浙江省健康智慧厨房系统集成重点实验室, 浙江 宁波 315336;

3. 宁波方太厨具有限公司, 浙江 宁波 315336)

摘要: 生物质的富氧燃烧技术结合了生物质燃烧与富氧燃烧的优点, 既能减少化石燃料的使用, 又能很容易地实现 CO_2 的捕集。富氧燃烧的最显著特点是气氛中的氧气浓度大于 21%, 因而氧气浓度对生物质着火行为的影响至关重要。纤维素、半纤维素和木质素是生物质的三种主要组分, 研究其富氧条件下的着火及燃烧行为能为生物质的着火及燃烧行为的研究提供重要依据。本文利用滴管炉结合高速摄像机, 研究了 74-154 μm 粒径的纤维素、半纤维素和木质素在温度为 1273 K, 氧气浓度为 21%、30%、50%、70%和 100% 的 O_2/CO_2 气氛中的着火行为, 并利用辐射能测温技术计算着火图片中的颗粒温度。结果表明, 随着氧气浓度的增加, 纤维素、半纤维素由联合着火以及木质素由均相着火机理都转为非均相着火机理, 纤维素、半纤维素、木质素着火机理发生转化的氧气浓度分别为 30%、70%和 50%。纤维素着火对氧气浓度变化敏感, 当氧气浓度超过 30%时, 纤维素焦率先发生着火。半纤维素和木质素的升温速率随氧气浓度升高而提高, 半纤维素是由于挥发分在燃烧过程中随着氧气浓度的增加其燃烧比例减弱, 焦燃烧比例增加, 而木质素则是因为氧气浓度的升高强化了木质素焦的燃烧。半纤维素和木质素燃烧时间都随氧气浓度的升高而缩短, 两者都是由于氧气浓度的升高强化了焦的燃烧。另外, 在较高氧气浓度下木质素焦会发生熔融并膨胀, 形成明显的膨胀火焰。

关键词: 纤维素; 半纤维素; 木质素; 氧气浓度; 着火行为

中图分类号: TK6

文献标志码: A

Ignition behaviors of the three components of biomass in O_2/CO_2 atmosphere

CHENG Sizhe¹, ZOU Chun^{1*}, YAO Qing^{2,3}, LOU Chun¹, WANG Shusen¹, JING Huixiang¹, MEI Mei¹

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Hubei, Wuhan, 430074, China;

2. Key Laboratory of Healthy & Intelligent Kitchen System Integration of Zhejiang Province, Zhejiang, Ningbo, 315336, China;

3. Ningbo Fotile Kitchen Ware Company, Zhejiang, Ningbo, 315336, China)

Abstract: The oxy-fuel combustion of biomass technology combines the advantages of oxy-fuel combustion and biomass combustion, which can not only reduce the consumption of fossil fuels, but also easily achieve CO_2 capture. The most significant feature of oxy-fuel combustion is that the oxygen concentration in the atmosphere is

greater than 21%, which hardly influence the ignition behavior of biomass. Cellulose, hemicellulose, and lignin are the three main components of biomass. Therefore, studying the ignition and combustion behavior of these three components under oxy-fuel conditions is the basis for the study of biomass ignition and combustion. In this work, a drop tube furnace combined with a high-speed camera were utilized to study the ignition behaviors of cellulose, hemicellulose, and lignin particles of 74-154 μm at the temperature of 1273 K under O_2/CO_2 atmosphere containing 21%, 30%, 50%, 70%, and 100% oxygen concentrations. The radiant energy analysis technology was used to calculate the temperature of particles. The results showed that cellulose and hemicellulose changed from hetero-homogeneous ignition to homogeneous ignition and lignin changed from homogeneous ignition to heterogeneous ignition with the increase of O_2 concentration. The ignition mechanisms of cellulose, hemicellulose, and lignin change at 30%, 70%, and 50% oxygen concentration, respectively. The ignition of cellulose is sensitive to the change of O_2 concentration. When the O_2 concentration exceeds 30%, the cellulose char ignites firstly. The rates of increase in temperature of hemicellulose and lignin increase with increasing O_2 concentration. For hemicellulose, it can be attributed to that the burning proportion of hemicellulose volatiles decreases and the burning proportion of hemicellulose char increases with increasing O_2 concentration during the combustion process. For lignin, it is because the enhancement of lignin char combustion. Moreover, the combustion time of hemicellulose and lignin decreases with increasing O_2 concentration, which dues to the enhancement of their char combustion. Furthermore, the lignin char will melt and expand under higher oxygen concentration, forming an obvious expanding flame.

Key words: cellulose; hemicellulose; lignin; O_2 concentration; ignition behaviors

基金项目：国家自然科学基金（No. 51776081）

作者简介：程偲哲，男，江苏无锡人，硕士研究生，生物质富氧燃烧、生物质掺混煤粉富氧燃烧。E-mail: m201871137@hust.edu.cn

通讯作者：邹春，男，湖南衡阳人，教授，oxy-fuel 燃烧、oxy-steam 燃烧等。E-mail: zouchun@hust.edu.cn

0 引言

生物质能是一种清洁的、CO₂近零排放的可再生能源^[1]，对于缓解能源危机和环境保护具有重要的战略作用。燃烧是目前生物质利用的主要方式，然而与煤相比，生物质挥发分含量高、能量密度低，其着火和燃烧行为与煤粉相比具有很大差异。生物质富氧燃烧是一种二氧化碳“负排放”的燃烧方式^[2]，研究生物质在不同氧气浓度下的着火行为是生物质富氧燃烧基础研究的重要内容。生物质是个复杂的聚合体，主要由纤维素、半纤维素、木质素以及提取物组成。在干生物质中三组分（纤维素、半纤维素、木质素）的含量可达75%-85%^[3]。三组分的热解、着火及燃烧行为与生物质的着火及燃烧行为密切相关^[4,5]。因此，研究三种组分在不同氧气浓度下的着火行为，对于研究在不同氧气浓度下生物质的着火行为具有重要意义。

近年来，很多学者对于纤维素、半纤维素、木质素的热解进行了研究。一些学者^[6-8]通过热重分析发现木质素的分解温度低于半纤维素的分解温度，半纤维素的分解温度低于纤维素的分解温度；但木质素的分解温度范围(423-1173K)比半纤维素(493-588K)和纤维素(588-673K)更大。Burhenne等^[9]在固定床热解生物质发现纤维素、半纤维素含量高的草本生物质比木质素含量高的木本生物质分解速度快，且产生更多的气态产物，而热解木质素含量高的木本生物质则产生更多的固态产物。考虑到实际锅炉的温度和加热速率，Senneca等^[10]用特殊的金属格栅对纤维素、木聚糖、木质素在N₂和CO₂气氛下分别在1573K和2073K温度下进行快速热解，发现木质素快速热解产生轻焦油、重焦油、焦和小部分碳烟，纤维素只产生轻焦油，半纤维素低温下只产生轻焦油，高温下也会产生重焦油。上述研究表明，三组分的热解特性存在明显差异，势必会影响其着火及燃烧特性。

Cao等^[11]利用热重分析研究了纤维素、木聚糖、木质素在空气气氛下的着火温度及其混合物的着火温度，纤维素、木聚糖和木质素的着火温度分别为683K、643K和678K，混合物的着火温度主要由木质素决定。王廷旭等^[12]利用热重分析研究了三组分在氧气浓度分别为21%、30%和40%的O₂/N₂和O₂/CO₂气氛下的燃烧特性，实验结果表明三组分的燃烧过程均分为挥发分燃烧和焦燃烧两个阶段。但是纤维素和半纤维素的挥发分燃烧阶段失重速率较大，而木质素的焦燃烧阶段失重速率较大。当氧气浓度由10%增加到40%时，纤维素和半纤维素的

挥发分燃烧变化不大，木质素的挥发分燃烧加剧，失重曲线向低温区移动，纤维素、半纤维素和木质素的焦燃烧都有显著的提前，燃烧速率增加且燃烧更加充分。Gani和Naruse^[5]以及Lv等^[13]分别利用热重研究了空气气氛下纤维素、木质素对生物质热解和燃烧的影响，发现生物质燃烧分为挥发分燃烧和焦燃烧两个阶段，其中生物质的挥发分燃烧与纤维素分解有关，焦燃烧阶段则与木质素分解有关，且纤维素的多孔状和木质素的块状结构会影响热解速率，纤维素含量越高，热解速率越快，木质素含量越高，热解速率越慢。上述研究表明三组分的着火及燃烧特性对研究生物质的热解及燃烧特性密切相关。

滴管炉可以提供高温（远高于1000K）和高加热速率（10⁴K/s），因此，与热重分析仪中的燃烧相比，滴管炉中的燃烧能更真实地模拟工业设备中的燃烧行为。Wang等^[14]利用滴管炉研究了空气气氛下纤维素、半纤维素和木质素对生物质着火机理的影响，发现生物质中的木质素含量对其着火机理有很大的影响，极低木质素含量的生物质呈非均相着火，中、高木质素含量的生物质发生均相着火。而进一步研究不同氧气浓度下三组分在滴管炉中的着火行为目前据我们所知还未见报道。

本文将利用滴管炉在1273K的温度条件下，对粒径为74-154μm的纤维素、半纤维素、木质素在具有21%、30%、50%、70%和100%氧气浓度的O₂/CO₂气氛下的着火行为进行研究，使用高速摄像机记录三种组分完整的着火及燃烧过程，结合辐射能测温技术获取氧气浓度的变化对三种组分着火机理、着火燃烧温度、燃烧形态的影响，为研究生物质的富氧燃烧行为提供重要依据。

1 材料与实验方法

1.1 原料

本文采用的纤维素、半纤维素和木质素均来源于Sigma-Aldrich公司，其中纤维素(catalog number C6288, CAS 9004-34-6)，木聚糖（常用来代表半纤维素）(catalog number V900513)和木质素(catalog number 471,003, CAS8068-05-1)的工业分析和元素分析如表1所示。实验中使用的纤维素、木聚糖和木质素样品的颗粒粒径均为74-154 μm。

1.2 实验设备

本文采用的滴管炉装置如图1所示，其包括反应炉体、给粉系统、供气系统和高速摄像机，关于实验装置的详细介绍可参照先前的研究^[15]，这里只

给出简要的说明。高速摄像机的型号为 FASTCAM Mini WX100, 实验中拍摄速度为 1000 帧/秒, 曝光时间为 $1000\mu\text{s}$ 。对拍摄到的着火图片使用辐射能测温技术^[16, 17]计算火焰温度, 该技术中标定所使用黑体炉为美国的 M330 型高温黑体炉。实验开始前, 反应炉体以 $15\text{K}/\text{min}$ 的升温速率加热 1.5 小时至 1273K , 然后保持 1273K 的壁面温度。给粉系统将纤维素、半纤维素、木质素颗粒以 $0.1\text{g}/\text{min}$ 的质量流量给入注入管并由一次风携带进入炉膛。供气系统的一次风从顶部注入管注入炉膛, 二次风则从底部经炉膛预热后从上方整流器进入炉膛, 一次风和二次风的流量分别为 $1.0\text{ L}/\text{min}$ 和 $9.0\text{ L}/\text{min}$ (标况下)。

研究使用的滴管炉系统在前后开有观察孔, 拍

表 1 三组分的工业分析和元素分析

Table.1 Proximate and ultimate analysis of biomass components

	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ar}	V_{ar}	A_{ar}	FC_{ar}	C_{ar}	H_{ar}	S_{ar}	N_{ar}^*	O_{ar}^{**}
纤维素	5.00	91.12	0.30	3.59	42.27	5.51	0.45	<0.1	51.77
半纤维素	3.95	92.35	0.30	3.40	41.31	6.06	0.20	<0.1	52.42
木质素	6.00	62.66	18.71	12.64	48.82	4.58	1.18	<0.1	45.42

注: 表中下标 ar 代表收到基。

*由于三组分中 N 元素含量低于 0.1%, 无法检测到, 因此表中不给出具体数值。

**三组分 O 元素含量是通过 100%减去其他元素的含量获得。

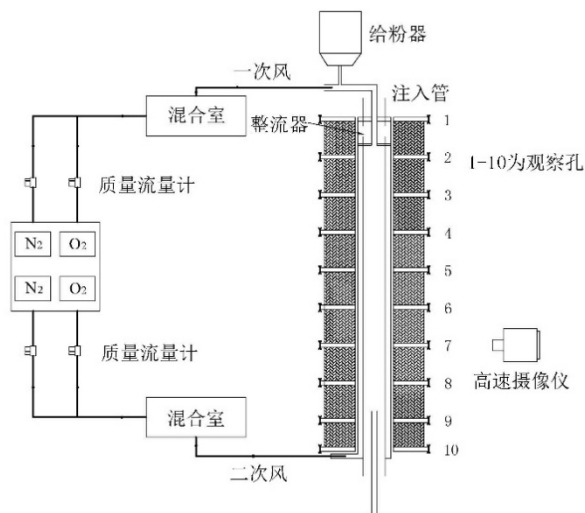


图 1 滴管炉装置结构示意图

Fig.1 Schematic structure of the drop tube furnace

(a) 纤维素

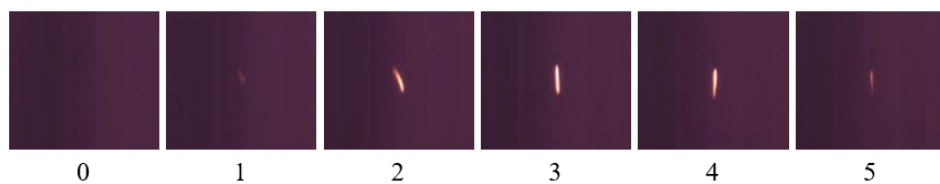
$21\%\text{O}_2/79\%\text{CO}_2$

摄火焰图片时采用高速摄像机抵近观察孔拍摄的方法。研究时高速摄像机拍摄的是 7 号观察孔, 距离上方注入管的出口约 37cm 。在拍摄过程中相机高度保持不变, 只观察单个观察孔内颗粒的燃烧情况, 在单个观察孔内利用高速摄像机一秒可以拍摄 1000 张照片的特性, 可以完整的记录颗粒从着火到燃烧到燃尽的完整过程。

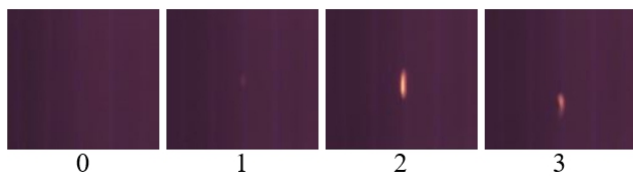
本文研究不同氧气浓度对三组分颗粒着火机理和燃烧过程的影响, 在氧气浓度配比的选择上, 参考前人在煤粉和生物质的研究中大多选择 21%、30%、35%、50%、60%、70%、80%、100%这几个典型的氧气浓度^[18, 19], 因此我们基于前人研究综合选择了 21%、30%、50%、70%、100%这五个氧气浓度。

2. O_2/CO_2 气氛下纤维素、半纤维素、木质素的着火图像分析

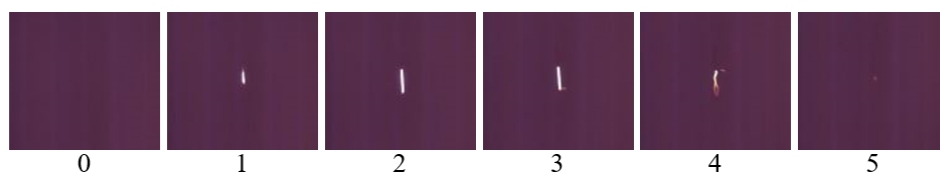
高速摄像机采用 1000 帧/秒的拍摄速度来拍摄着火过程, 图片之间的时间间隔为 1ms 。图片下部的数字表示从记时刻 (着火发生时刻前 1ms) 到图片拍摄的时间, 单位为 ms 。 1ms 即为着火时刻, 最后一张图片代表燃烧过程结束前的最后 1ms 。每种组分均重复了两次实验, 分别统计了 50 个单颗粒纤维素、半纤维素和木质素着火事件, 选出每种组分最具代表性的着火图片如图 2 所示。下面对 $21\%\text{O}_2/79\%\text{CO}_2$ 气氛的着火图像进行详细分析, 对其他气氛下三组分着火行为的讨论将在第三章中给出。



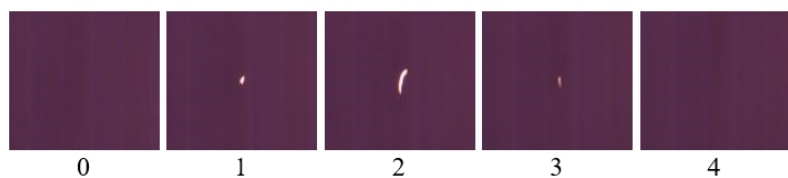
30%O₂/70%CO₂



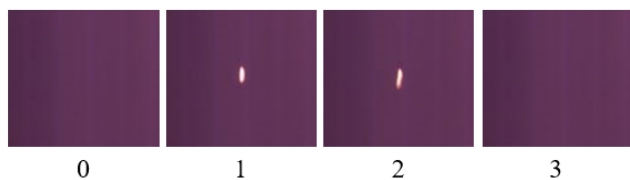
50%O₂/50%CO₂



70%O₂/30%CO₂

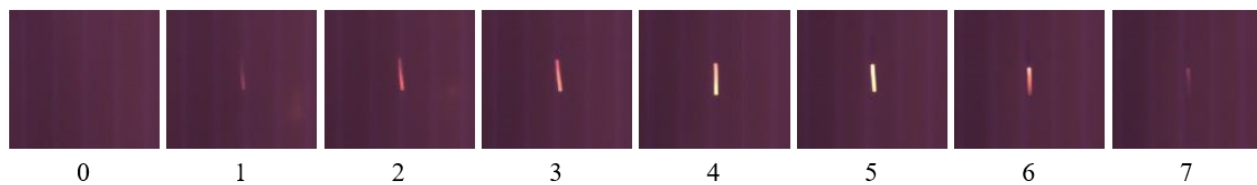


100%O₂

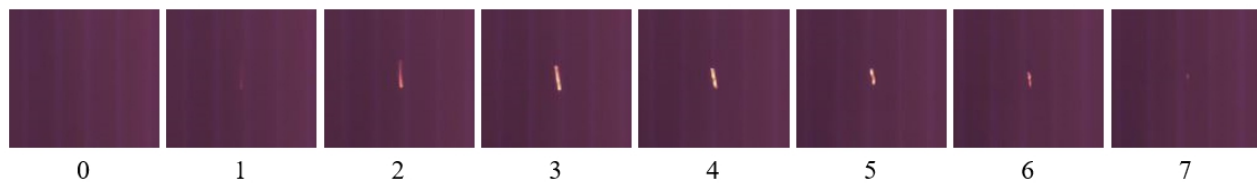


(b) 半纤维素

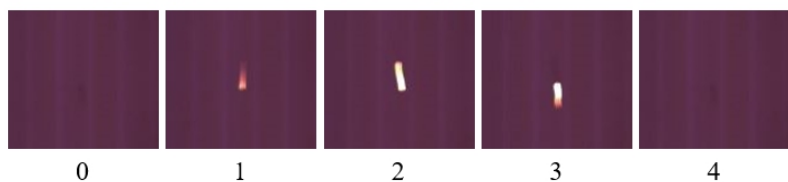
21%O₂/79%CO₂



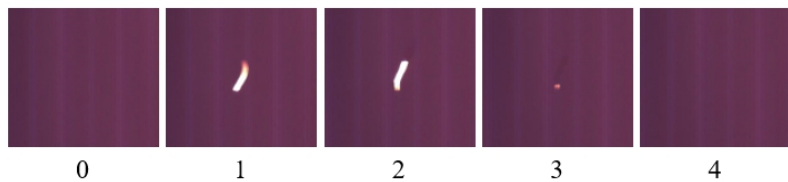
30%O₂/70%CO₂



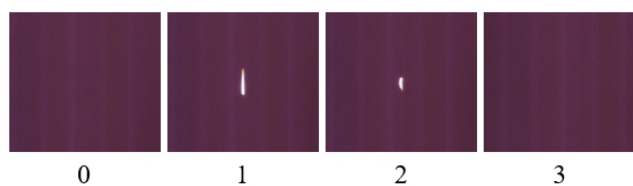
50%O₂/50%CO₂



70%O₂/30%CO₂

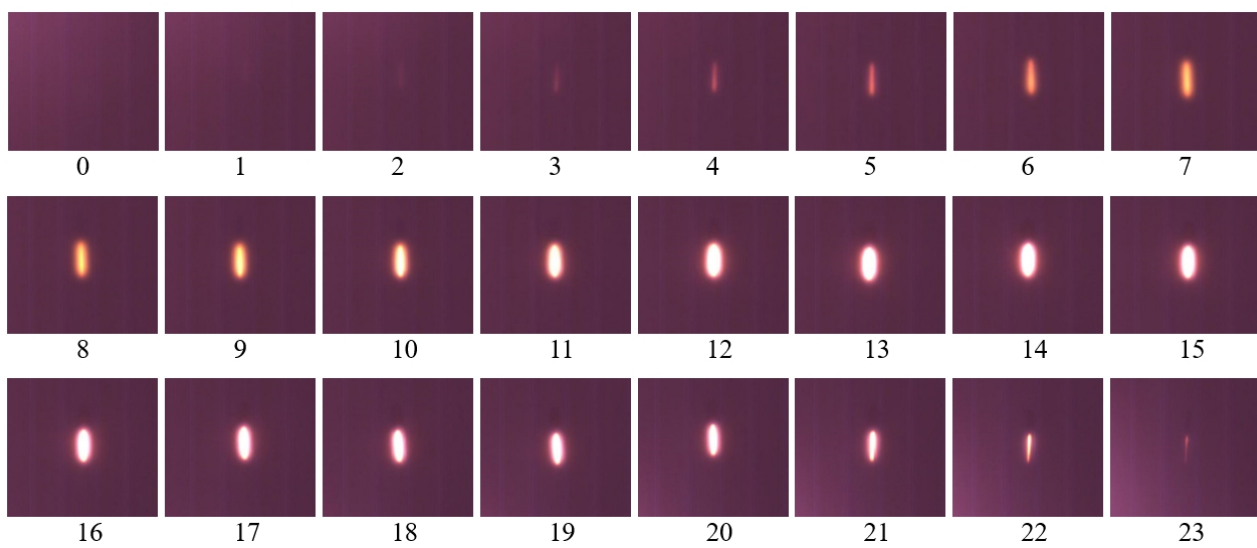


100% O₂

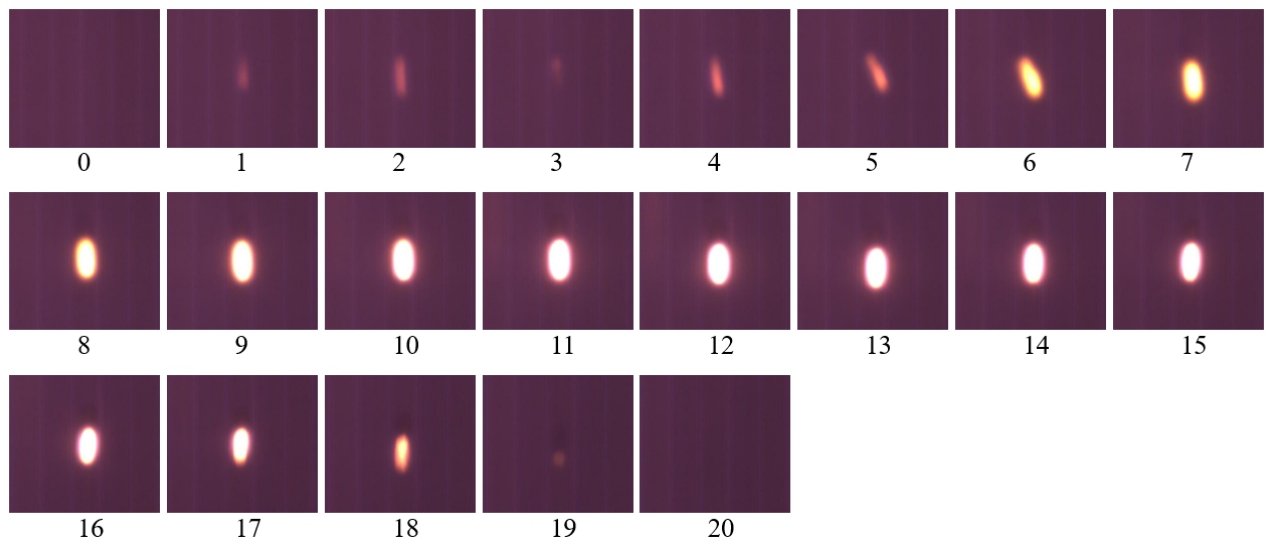


(c) 木质素

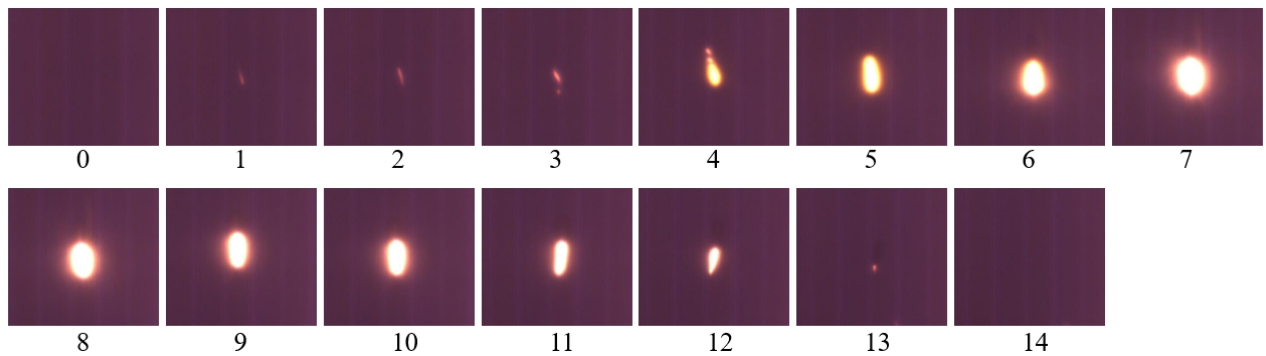
21%O₂/79%CO₂



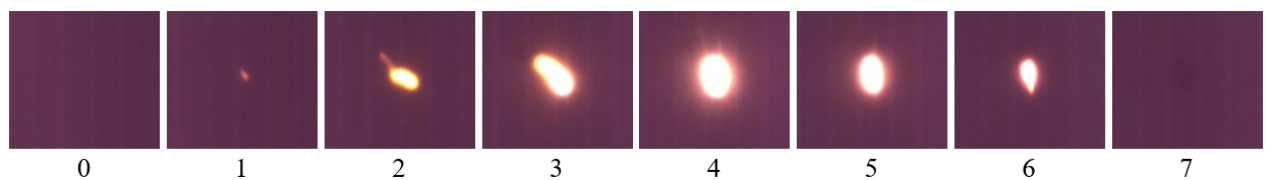
30%O₂/70%CO₂



50%O₂/50%CO₂



70%O₂/30%CO₂



100%O₂

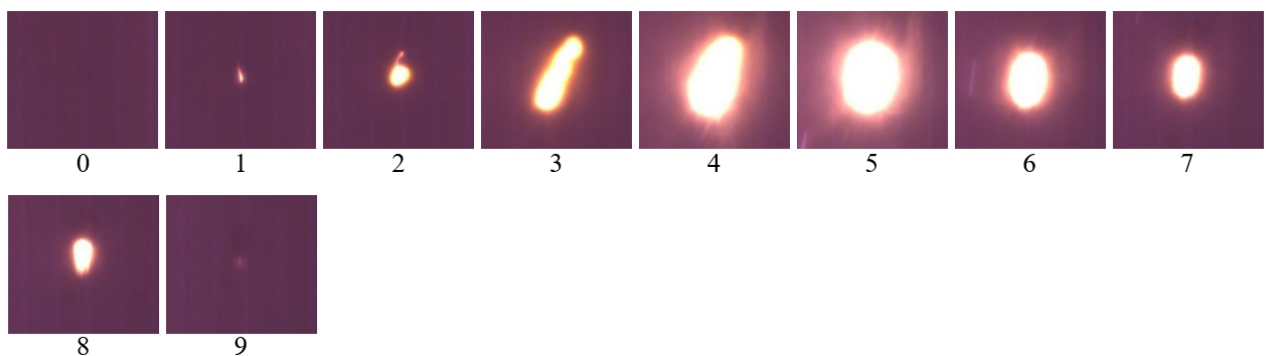


图2 纤维素、半纤维素、木质素在 O₂/CO₂ 气氛不同氧气浓度下完整着火和燃烧过程图片

Fig.2 The complete process of ignition and combustion for cellulose, hemicellulose and lignin in O₂/CO₂ atmosphere with different oxygen concentrations

2.1 21%O₂/79%CO₂ 气氛下纤维素、半纤维素、木质素的着火机理

生物质的着火机理通常可以分为三种：均相着火、非均相着火和联合着火。若生物质的挥发分首

先发生着火, 并形成了挥发分火焰包裹住生物质, 随后发生生物质焦的着火, 则称为均相着火; 若着火首先发生于生物质焦, 随后生物质焦的燃烧点燃挥发分, 则称为非均相着火; 若生物质的挥发分和生物质焦同时着火, 则称为联合着火^[20]。结合实验中高速摄像机拍摄的着火图片, 可以直接判断相应气氛下颗粒的着火特性, 这种研究方法广泛应用于生物质和煤粉颗粒着火特性的研究中^[15, 18, 21, 22], 因此本实验在研究三组分颗粒的着火特性时也使用这种方法。

图 2 给出了纤维素、半纤维素和木质素在 O_2/CO_2 气氛不同氧气浓度下的完整着火图片。如图 2 (a) 所示, 对纤维素而言, 在 $21\%O_2/79\%CO_2$ 气氛下, $t=1ms$ 时观察到一小团颜色较暗的雾状火焰, 这是纤维素释放的挥发分着火而形成的火焰。同时在这团火焰中, 可以观察到火焰底部亮度明显高于火焰其他位置, 且较亮的区域与纤维素颗粒的形状重合, 证明底部的纤维素焦同时被点燃, 因此纤维素在 $21\%O_2/79\%CO_2$ 气氛下的着火机理为联合着火。 $t=2ms$ 时可以看到火焰由两部分构成: 外层为挥发分燃烧形成的橙色火焰, 亮度较低; 内层为焦燃烧形成的白色火焰, 亮度较高。这是由于纤维素挥发分含量高且脱挥发分速率快^[1], 因此挥发分火焰能够在颗粒外层包裹住内层的焦燃烧火焰, 最终形成外层挥发分火焰、内层焦燃烧火焰的双层火焰。 $3-5ms$ 只能观察到白色火焰, 且火焰逐渐变小, 证明 $t=3ms$ 时纤维素的挥发分已燃烧殆尽, $t=4ms$ 火焰呈现上大下小的倒水滴型, 证明下方的纤维素焦已接近燃烧完全, $t=5ms$ 后纤维素的挥发分和焦全部燃烧殆尽, 整个纤维素燃烧过程结束。

半纤维素的着火与纤维素相似, 着火初期都能观测到亮度较暗的挥发分着火和集中于底部亮度较高的焦着火, 因此在 $21\%O_2/79\%CO_2$ 气氛下半纤维素也属于联合着火。整个燃烧过程也是火焰先发生于下部, 随后延伸到整个半纤维素颗粒。 $6ms$ 时下方的半纤维素焦和挥发分都已燃尽, 而上方则是挥发分和焦一起燃烧, 且与纤维素一样, $1ms$ 后燃烧过程结束。但半纤维素与纤维素在着火行为上存在两点不同: 首先, 半纤维素从着火到达到最大亮度的时间 ($5ms$) 要长于纤维素 ($3ms$), 且挥发分燃烧近乎贯穿整个燃烧过程, 这主要是因为半纤维素的挥发分释放速度低于纤维素^[1], 而这也导致了半纤维素与纤维素的火焰形状有明显差异。纤维素着火后, 纤维素挥发分在颗粒外层所形成的团状火焰要比半纤维素更加明显, 由于着火开始于纤维素颗粒下方, 因此在燃烧过程后期, 纤维素下方挥发

分和焦基本燃尽, 但上方的挥发分和焦还在燃烧, 因此形成上大下小的倒水滴型火焰。半纤维素的挥发分释放速率较慢, 挥发分的燃烧贯穿整个燃烧过程, 颗粒上下的挥发分火焰比较均匀, 没有出现像纤维素一样下方挥发分先燃尽的状况, 因此火焰呈现长方形。其次, 半纤维素着火时刻的亮度要低于纤维素, 但随着燃烧过程的进行, 达到最大亮度时, 两者的火焰亮度很接近, 且都是达到最大亮度后 $2ms$ 燃烧结束。

木质素在着火初期, 只能观察到亮度较低的挥发分着火, 随着燃烧过程的进行, 挥发分雾状火焰包裹住整个木质素颗粒, 直到 $5ms$ 火焰下方变亮, 此时木质素焦被引燃, 因此在 $21\%O_2/79\%CO_2$ 气氛下木质素的着火机理为均相着火。随着燃烧过程的进行, 挥发分的橙色火焰逐渐减少, 焦燃烧形成白色火焰面积越来越大, 至 $11ms$ 挥发分基本燃烧完全。随后经历一段稳定的焦燃烧过程, 这时的火焰逐渐变为椭圆形, 说明木质素颗粒在高温下融化。 $18ms$ 后焦燃烧火焰面积逐渐减少, $23ms$ 整个着火燃烧过程结束。与纤维素和半纤维素的着火燃烧相比, 木质素的挥发分燃烧时间 ($9ms$) 要远远长于前两者, 且当 $5ms$ 木质素焦发生着火后, 其最大亮度和最大亮度的持续时间也要远远高于前两者, 这是因为木质素具有最高的焦产率^[23], 其在燃烧过程中形成的焦最多, 所以其焦燃烧的过程要长于前两者, 而焦燃烧会显著提高火焰亮度, 所以木质素的火焰亮度是三种组分中最高的。

2.2 $21\%O_2/79\%CO_2$ 气氛下纤维素、半纤维素、木质素的温度曲线

利用辐射能测温技术, 对 $21\%O_2/79\%CO_2$ 气氛下纤维素、半纤维素、木质素着火图片的温度进行计算, 其温度变化情况如图 3 所示。纤维素与半纤维素的温度曲线大致相同, 两者都是着火后温度快速上升至最高点, $2ms$ 后熄灭, 这证明了两者的联合着火机理。木质素与前两者的温度曲线有明显差异, 着火后温度首先维持在较低的水平, $5ms$ 时随着木质素焦被引燃, 温度快速上升至最高点, 并稳定燃烧了一段时间, 最后在 $2ms$ 的时间内熄灭。由此可见, 焦燃烧是温度上升的重要因素。木质素与半纤维素的着火温度几乎相同, 但都低于纤维素, 这与热重实验的结果相一致^[1]。

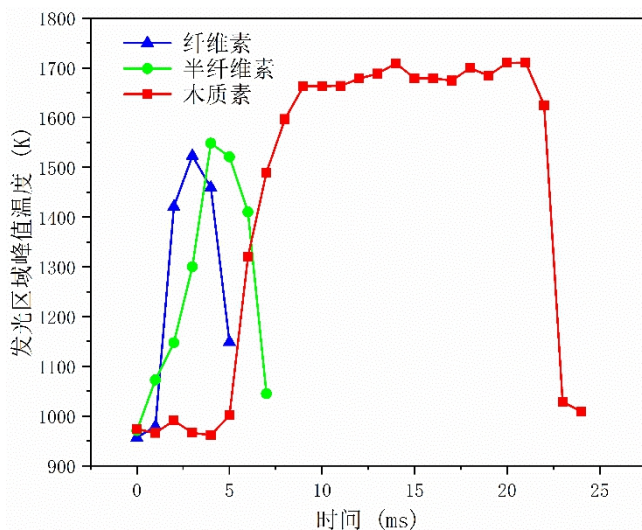


图 3 21%O₂/79%CO₂ 气氛下纤维素、半纤维素、木质素的温度曲线

Fig.3 Temperature curve of cellulose, hemicellulose and lignin in 21%O₂/79%CO₂ atmosphere

3. 纤维素、半纤维素、木质素的着火特性随氧气浓度的变化

3.1 着火机理随氧气浓度的变化

纤维素在 21%O₂/79%CO₂ 气氛下为联合着火机理。但当氧气浓度超过 30% 时，纤维素颗粒在着火的第 1 ms 和第 2 ms，只能观察到纤维素焦着火形成的点状明亮白色火焰，没有观察到挥发分着火形成的光晕和火焰，因此纤维素在 30%-100% 氧气浓度下的着火机理应为非均相着火。点状火焰出现于纤维素颗粒的某一个局部，然后迅速扩展到整个纤维素，随后火焰快速熄灭。

半纤维素在 30%O₂/70%CO₂ 气氛下其着火燃烧过程与 21%O₂/79%CO₂ 气氛几乎相同。

表 2 纤维素、半纤维素、木质素着火机理与氧气浓度的关系

Table.2 The relationship between the ignition mechanism of cellulose, hemicellulose and lignin and oxygen concentration

氧气浓度	21%O ₂ /79%CO ₂	30% O ₂ /70%CO ₂	50% O ₂ /50%CO ₂	70% O ₂ /30%CO ₂	100%O ₂
纤维素	联合	非均相	非均相	非均相	非均相
半纤维素	联合	联合	联合	非均相	非均相
木质素	均相	均相	非均相	非均相	非均相

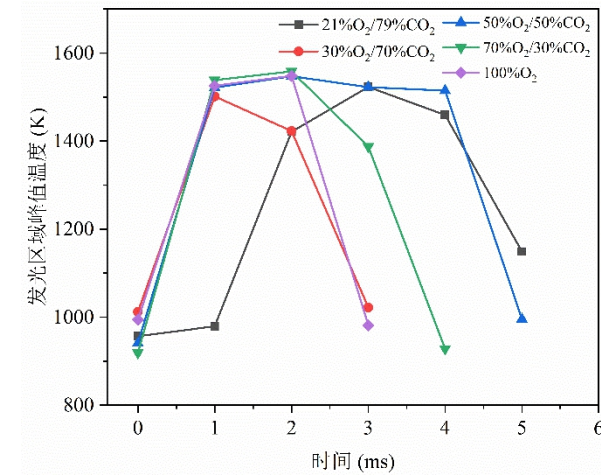
3.2 不同氧气浓度下纤维素、半纤维素、木质素的温度曲线

利用辐射能测温技术，对不同氧气浓度下纤维素、半纤维素、木质素着火图片的最高温度进行计算，其温度变化情况如图 4 所示。

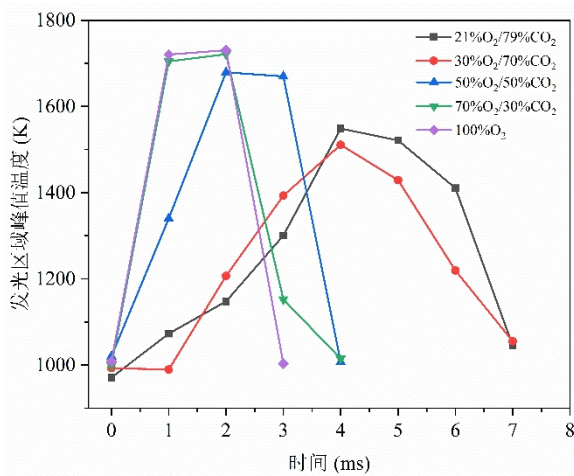
50%O₂/50%CO₂ 气氛时，虽然燃烧过程大大缩短，但 1ms 时仍可观测到较暗的挥发分雾状火焰和明亮的焦燃烧火焰，因此 30%O₂/CO₂ 和 50%O₂/CO₂ 气氛下着火机理均为联合着火。而当氧气浓度继续上升，则与高氧气浓度的纤维素一样，只能观察到半纤维素焦着火，因此 70%O₂/30%CO₂ 和 100%O₂ 这两个气氛半纤维素的着火机理为非均相着火。

木质素在 21%O₂/79%CO₂ 和 30%O₂/70%CO₂ 气氛下都是典型的均相着火。50% O₂/50%CO₂ 气氛下，着火首先出现于木质素焦的某一个点位，随后快速蔓延到其他点位，进而点燃整个木质素颗粒，整个过程中没有发现挥发分的雾状火焰，因此判定为非均相着火。氧气浓度继续升高，着火仍然只发生在木质素焦上，且仅需 2ms，整个木质素颗粒以及颗粒周围的挥发分都被点燃，在燃烧过程中，火焰出现明显的膨胀现象。因此木质素在 50%O₂/50%CO₂-100%O₂ 气氛着火机理为非均相着火。

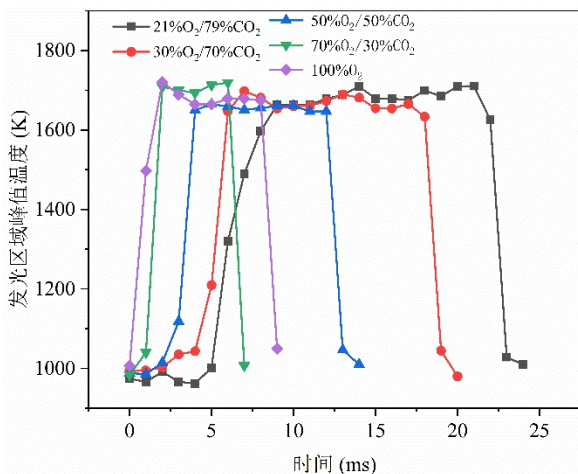
最终得到纤维素、半纤维素、木质素着火机理与氧气浓度的关系如表 2 所示。随着氧气浓度的增加，三组分的着火机理都发生了改变，纤维素和半纤维素由联合着火机理改变为非均相着火机理，木质素由均相着火机理改变为非均相着火机理。显然，这种改变都是由于焦的着火加强而发生，其原因是氧气浓度增加，导致更多的氧气扩散到焦的表面，强化了焦的着火，从而比挥发分更早地发生着火。类似的现象在热重分析仪的实验中也观察到^[12]。纤维素着火机理发生改变的氧气浓度为 30%，相比半纤维素着火机理的 50% 要低，可能的原因就是纤维素的脱挥发分速率要快于半纤维素，因而更多的纤维素焦更容易着火，同时，纤维素焦的多孔特性也要优于半纤维焦，因此纤维素在较低的氧气浓度下发生着火机理的改变。



(a)纤维素



(b)半纤维素



(c)木质素

图4 O₂/CO₂气氛不同氧气浓度下纤维素、半纤维素、木质素的温度曲线

Fig.4 Temperature curve of cellulose, hemicellulose and lignin in O₂/CO₂ atmosphere with different oxygen concentrations

对纤维素来说,除了21%O₂/79%CO₂气氛下需

要经历升温过程才能达到峰值温度,当氧气浓度超过30%后,纤维素的火焰温度均在1ms便达到了峰值温度,如图4(a)所示。这些表明,纤维素着火对于氧气浓度非常敏感,超过30%氧气浓度,纤维素焦率先发生着火,说明纤维素焦的燃烧反应速率对氧气浓度很敏感。

半纤维素的升温速率随氧气浓度的升高而加快,燃烧时间随氧气浓度的升高而缩短,如图4(b)所示。观察图2(b)半纤维素的着火图片,在21%O₂/79%CO₂、30%O₂/70%CO₂和50%O₂/50%CO₂气氛下,火焰温度较低的挥发分燃烧几乎贯穿整个燃烧过程,这导致其升温速率仍低于更高氧气浓度下的升温速率。因此,我们分析造成半纤维素升温速率随着氧气浓度增加而加快的原因是,当发生联合着火时(氧气浓度较低时),更多的挥发分在升温过程中被燃烧,导致半纤维素升温速率较慢;随着氧气浓度的增加,半纤维素升温过程中的挥发分燃烧比例降低,焦燃烧比例增加,当氧气浓度达到70%时,着火机理从联合着火机理变为非均相着火机理,半纤维素焦首先发生着火,半纤维素的温度在1ms内便上升到最高温度。

与半纤维素相似,木质素的燃烧时间也随氧气浓度的升高而缩短,但纤维素无此规律,这是因为氧气浓度增加强化了焦的着火,但对挥发分的影响较小。纤维素主要由挥发分构成,因而成焦较少。氧气浓度的提高并不会加速纤维素挥发分的燃尽,半纤维素和木质素的成焦率都高于纤维素,其受到氧气浓度的影响也更大,因此随着氧气浓度的提高,半纤维素和木质素的焦燃烧更加剧烈,燃尽时间更短。由于木质素在21%O₂/79%CO₂与30%O₂/70%CO₂气氛下发生的是均相着火机理,因此,木质素着火后的升温曲线首先经历一段较为缓慢的升温过程(5ms左右)。直到木质素焦发生着火后,木质素的温度才开始急剧上升。当氧气浓度达到50%时,可以非常明显地观察到木质素的升温曲线显著增加,只需要3ms就可以达到最高温度,而且随着氧气浓度的继续增加,只需要1-2ms就可以到达最高温度,因为氧气浓度升高强化了木质素焦的着火,木质素焦先于挥发分着火,着火机理由均相着火机理转变为非均相着火机理。

3.3 木质素高氧气浓度的膨胀现象

观察图2中木质素在高氧气浓度下的燃烧图片,其燃烧过程中3ms-6ms的燃烧图片如图5所示。可以发现在燃烧过程中,木质素颗粒发生了明显的膨胀,木质素火焰的面积相较于低氧气浓度下的燃烧面积增大了2到3倍。这是因为木质素在高温燃

烧时，其在加热过程中熔融，生成的焦极易膨胀形成泡沫^[24, 25]。低氧气浓度下，木质素先发生挥发分着火，挥发分的火焰会包裹住木质素颗粒，阻碍了氧气与木质素焦发生反应，因此木质素焦的火焰处于挥发分的火焰包裹之中，没有明显的膨胀。高氧气浓度下木质素焦燃烧速率加快，先于挥发分着火，焦着火后膨胀形成泡沫，氧气进入到泡沫中与木质素焦发生剧烈反应，形成膨胀火焰，而高温的火焰又促进了木质素焦继续膨胀，因此火焰面积随燃烧过程的进行持续增大，最终燃烧面积成长到低氧气浓度的 2 到 3 倍。



图 5 100% O₂ 气氛下木质素膨胀图片

Fig.5 Lignin swells under 100% O₂ atmosphere

4 结 论

本文首次探索了富氧气氛下氧气浓度对三组分着火及燃烧行为的影响。得到的创新性结论如下：

1) 在 O₂/CO₂ 气氛下，随氧气浓度的增加，纤维素和半纤维素由联合着火转化为非均相着火，木质素由均相着火转化为非均相着火，纤维素、半纤维素、木质素着火机理发生转化的氧气浓度分别为 30%、70% 和 50%。导致三组分着火机理发生变化的主要原因是氧气浓度增加导致更多的氧气扩散到焦的表面，强化了焦的着火。

2) 纤维素着火对于氧气浓度非常敏感，超过 30% 氧气浓度，纤维素率先发生着火，焦的燃烧反应速率对氧气浓度很敏感；半纤维素着火后的升温速率随着氧气浓度的升高而提高，这是由于半纤维素发生联合着火时，随着氧气浓度的增加半纤维素燃烧过程中的挥发分燃烧比例减弱，焦燃烧比例增加，而当发生非均相着火时，半纤维素颗粒很快就可以达到最高温度；木质素的升温速率随氧气浓度的升高而加快，燃烧时间则随氧气浓度的升高而缩短，两者都是由于氧气浓度的升高强化了木质素焦的着火。

3) 木质素在高温燃烧时生成的焦会熔融并膨胀，低氧气浓度挥发分燃烧会抑制火焰的扩大，而在高氧气浓度下焦燃烧加剧，形成明显的膨胀火焰。

参考文献(References)：

- [1] Shuping Z, Yulong W, Mingde Y, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1): 359-365.
- [2] Wang W, Wen C, Liu T, et al. Effects of various occurrence modes of inorganic components on the emissions of PM10 during torrefied biomass combustion under air and oxy-fuel conditions [J]. *Applied Energy*, 2020, 259, 114153.
- [3] Yan Y, Meng Y, Tang L, et al. Ignition and Kinetic Studies: The Influence of Lignin on Biomass Combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(7): 6463-6472.
- [4] Yang H, Yan R, Chen H, et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1): 388-393.
- [5] Gani A, Naruse I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass [J]. *Renewable Energy*, 2007, 32(4): 649-661.
- [6] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, 86(12-13): 1781-1788.
- [7] Chen W-H, Wang C-W, Ong H C, et al. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin [J]. *Fuel*, 2019, 258, 116168.
- [8] Yeo J Y, Chin B L F, Tan J K, et al. Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(1): 27-37.
- [9] Burhenne L, Messmer J, Aicher T, et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101: 177-184.
- [10] Senneca O, Cerciello F, Russo C, et al. Thermal treatment of lignin, cellulose and hemicellulose in nitrogen and carbon dioxide [J]. *Fuel*, 2020, 271, 117656.
- [11] Cao W, Li J, Martí-Rosselló T, et al. Experimental study on the ignition characteristics of cellulose, hemicellulose, lignin and their mixtures [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(5): 1303-1312.
- [12] 王廷旭 方, 马仑, 郭岸龙, 张成, 陈刚. O₂/CO₂ 气氛下生物质三组分的燃烧特性 [J]. *煤炭转化*, 2017, 40(06): 71-77.
- Wang Tingxu, Fang Yanqing, Ma Lun, et al. Combustion characteristics of three biomass components in the O₂/CO₂ atmosphere [J]. *Coal Conversion*, 2017, 40(06): 71-77.
- [13] Lv D, Xu M, Liu X, et al. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(8): 903-909.
- [14] Wang S, Zou C, Lou C, et al. Effects of hemicellulose, cellulose and lignin on the ignition behaviors of biomass in a drop tube furnace [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 310, 123456.
- [15] Zou C, Cai L, Wu D, et al. Ignition behaviors of pulverized coal particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O mixtures in a drop tube furnace using flame monitoring techniques [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(3): 3629-3636.

- [16] Lou C, Zhou H. Deduction of the two-dimensional distribution of temperature in a cross section of a boiler furnace from images of flame radiation [J]. Combustion and Flame, 2005, 143(1-2): 97-105.
- [17] Yan W, Lou C. Two-dimensional distributions of temperature and soot volume fraction inversed from visible flame images [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2013, 50:229-233.
- [18] Khatami R, Stivers C, Joshi K, et al. Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(3): 1253-1271.
- [19] Shan F, Lin Q, Zhou K, et al. An experimental study of ignition and combustion of single biomass pellets in air and oxy-fuel [J]. Fuel, 2017, 188:277-284.
- [20] Fatehi H, Weng W, Costa M, et al. Numerical simulation of ignition mode and ignition delay time of pulverized biomass particles [J]. Combustion and Flame, 2019, 206:400-410.
- [21] Magalhães D, Panahi A, Kazanç F, et al. Comparison of single particle combustion behaviours of raw and torrefied biomass with Turkish lignites [J]. Fuel, 2019, 241:1085-1094.
- [22] Riaza J, Khatami R, Levendis Y A, et al. Combustion of single biomass particles in air and in oxy-fuel conditions [J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 64:162-174.
- [23] Dorez G, Ferry L, Sonnier R, et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 107:323-331.
- [24] Zhou S, Brown R C, Bai X J G C. The use of calcium hydroxide pretreatment to overcome agglomeration of technical lignin during fast pyrolysis [J]. 2015, 17(10): 4748-4759.
- [25] Park S, Jae J, Farooq A, et al. Continuous pyrolysis of organosolv lignin and application of biochar on gasification of high density polyethylene [J]. 2019, 255,113801.