

山核桃等 3 类果蓬原料机制炭燃烧性能分析

朱杭瑞, 庄晓伟, 潘 焱, 陈顺伟, 章江丽

(浙江省林业科学研究院, 浙江省森林资源生物与化学利用重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘要: 利用 TG-DTG-DSC 热分析联用技术, 对油茶 *Camellia oleifera*, 板栗 *Castanea mollissima* 和山核桃 *Carya cathayensis* 等 3 类果蓬制备的机制炭燃烧性能分析结果表明: 3 类果蓬机制炭燃烧失重开始所需的温度分别为 435.4, 448.1 和 412.3 °C, 较马尾松 *Pinus massoniana* 和杉木 *Cunninghamia lanceolata* 为原料制备的普通机制炭 519.8 °C 低 71.7~107.5 °C, 燃烧速率曲线峰值和峰值温度、放热曲线的峰值和相应的峰值温度均表现为普通机制炭 > 油茶、板栗果蓬机制炭 > 山核桃果蓬机制炭, 即果蓬类机制炭可燃性优于普通机制炭; 着火温度、最大释热量、最大燃烧速率和着火后最大失重速率及其相应温度 5 个参数大小排列均呈现为普通机制炭 > 板栗果蓬机制炭 > 油茶果蓬机制炭 > 山核桃果蓬机制炭, 其中山核桃果蓬机制炭着火温度 408.6 °C, 较普通机制炭 504.4 °C 低 95.8 °C, 普通机制炭最大释热量 95.12 W·g⁻¹, 比最大释热量分别为 87.76, 92.07, 84.82 W·g⁻¹ 的果蓬类机制炭高 3.05 ~ 10.30 W·g⁻¹, 即生产中可以通过调节果蓬原料的添加量制备不同着火温度和燃烧特性的机制炭。图 4 表 2 参 12

关键词: 果蓬; 机制炭; 燃烧性能; 热分析; 山核桃; 油茶; 板栗

中图分类号: S789

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2013)01-0090-05

Combustion performance of charcoal briquettes made from three kinds of epicarps

ZHU Hangrui, ZHUANG Xiaowei, PAN Xin, CHEN Shunwei, ZHANG Jianglei

(Key Laboratory of Forestry Resources Biological and Chemical Utilization of Zhejiang, Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310029, Zhejiang, China)

Abstract: TG (thermogravimetry)-DTG (differential thermogravimetry)-DSC (differential scanning calorimetry) thermal analysis technology was used to analyze the combustion performance of charcoal briquettes made from a control of pine and fir sawdust and epicarps of hickory (*Carya cathayensis*), chestnut (*Castanea mollissima*), and *Camellia oleifera*. Results showed that the combustion-alleviative phase temperature of the charcoal briquettes made from epicarps was 435.4 °C for hickory, 448.1 °C for chestnut, and 412.3 °C for *C. oleifera*, compared to the control of 519.8 °C. The peak value for the combustion rate curve and exothermic curve showed: control charcoal > *C. oleifera*-epicarp charcoal and chestnut-epicarp charcoal > hickory-epicarp charcoal. Comparing five parameters: ignition temperature, maximal heat-release, maximal combustion rate, maximum weight loss rate, and temperature of the maximum weight loss rate, revealed that control charcoal > chestnut-epicarp charcoal > *C. oleifera*-epicarp charcoal > hickory-epicarp charcoal. The control charcoal had an ignition temperature of 504.4 °C; whereas the hickory-epicarp charcoal was 408.6 °C. The maximal heat-release for the three kinds of epicarps was 87.76(hickory), 92.07(chestnut), and 84.82 W·g⁻¹(*C. oleifera*) with the control charcoal briquettes having 95.12 W·g⁻¹. Thus, the charcoal briquettes which have different ignition temperature and combustion character could be made by different addition amount of the three kinds of epicarps. [Ch, 4 fig. 2 tab. 12 ref.]

Key words: epicarp; charcoal briquettes; combustion character; thermal analysis; *Carry cathayensis*;

收稿日期: 2012-05-31; 修回日期: 2012-06-28

基金项目: 浙江省与中国林业科学研究院林业科技合作重大项目(2009SY01)

作者简介: 朱杭瑞, 工程师, 从事林产化工研究。E-mail: hzzhu168@sina.com

Camellia oleifera; *Castanea mollissima*

近年来，中国开始全面整顿木炭市场，严禁砍伐木材烧木炭和进行木炭交易，且从 2003 年 8 月 1 日开始，规定将圆形、半圆形截面直径 4 cm，长 10 cm 以上棒状木炭和非圆形截面木炭列入禁止出口货物目录，从而促进了机制炭产业的迅速发展。同时，因机制炭在燃烧值和燃烧时间等性能具有优势，逐渐替代木炭，已成为冶金、化工、医药、环保等工业领域不可缺少的原料，也广泛应用于食品烧烤、涮锅、取暖等民用领域^[1-2]。油茶 *Camellia oleifera*，板栗 *Castanea mollissima* 和山核桃 *Carya cathayensis* 等是中国特色重要林特产品，近年来发展迅速，经济效益显著。但生产过程也带来了大量果蓬类林副产品废弃物，这些废弃剩余物除极少部分用于炊事燃料外，大部分未得到有效利用，且大都随意堆放，腐烂发臭或就地焚烧，不仅造成资源的浪费，而且也给生态环境带来了污染。据此，曾开展了此类果蓬资源致密成型和成型物炭化等能源化利用技术研究^[3-5]，成功地制备出了果蓬类机制炭产品。包括差热分析(DTA)，热重分析(TG)，差示扫描量热(DSC)和热机械分析(TMA, DMA)等内容在内的热分析，是在程序控制温度下，测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。近年来，随着生物质能源化利用研究的兴起，已有诸多学者利用该技术开展生物质、煤等燃烧特性的研究报道^[6-10]。本研究就山核桃、板栗和油茶等 3 类果蓬机制炭的燃烧特性作分析研究，为果蓬类资源的高效能源化利用及其炭衍生物精深加工产品开发提供基础依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 油茶、山核桃、板栗等 3 种果蓬均采自浙江省各个产区，杉木 *Cunninghamia lanceolata* 屑、马毛松 *Pinus massoniana* 屑采自浙江省木材加工厂。松杉木屑机制炭(简称普通机制炭)和果蓬机制炭为中试生产线试验的样品，各样品炭化总时间 126 h，其中精炼时间 6 h，初炭化温度为 290~300 ℃，精炼温度 690~700 ℃；果蓬类机制炭成型时物料配比为果蓬和木屑质量比为 3 : 7，其中木屑由松木屑和杉木屑按质量比 1 : 1 混合，作为对照的普通机制炭成型物料配比为松木屑和杉木屑按质量比 1 : 1 混合。取各机制炭样品粉碎至炭颗粒过 200 目网筛后，烘干备用。

1.1.2 仪器 德国 NETZSCH 公司 STA409 型热综合分析仪，中国上海欧锐 WELL8000 型多用量热仪。

1.2 分析方法

1.2.1 机制炭理化性能分析 机制炭的固定碳、挥发分、灰分按 GB/T 17664-1999《木炭和木炭的试验方法》测定，热值按 GB 14402-1993《建筑材料燃烧热值试验方法》测定。

1.2.2 机制炭燃烧特性分析 用热综合分析仪对机制炭进行燃烧性能分析。工作气氛为模拟空气，氧气流量 8 mL·min⁻¹，氮气流量 32 mL·min⁻¹，总流量 40 mL·min⁻¹。实验样品质量约 10 mg，实验温度为 25~1 000 ℃，升温速率 20 ℃·min⁻¹。计算机控制对样品进行程序升温，直至燃尽为止，微量天平系统记录样品质量随温度变化的整个燃烧过程，同时分析 TG-DTG-DSC 指标，从而得到样品的燃烧特性曲线；通过对样品燃烧特性曲线和特征分析，了解不同样品的着火性能和燃烧特性。

1.2.3 着火温度的测定方法 采用热重-微商热重(TG-DTG)切线法，此方法比较适合燃烧曲线规整的生物质炭燃烧试验^[11]。如图 1 所示，在微商热重(DTG)曲线上，过峰值点 A 作垂线与热重(TG)曲线交于一点 B，过 B 点作热重(TG)曲线的切线，该切线与失重开始平行线的交点 C 所对应的温度定义为着火温度 θ_i 。

2 结果与分析

2.1 果蓬类机制炭理化性能

表 1 对松杉木屑制备的普通机制炭和 3 类 30%果蓬添加量的机制炭棒理化性能分析结果表明，板栗和油茶果蓬机制炭理化性能基本一致，其中，固定碳含量和热值分别在 86.02%~86.20%和 31.19~31.92 MJ·kg⁻¹，相应地，山核桃果蓬制备的机制炭固定碳含量和热值则较低，分别为 79.80%和 28.96 MJ·kg⁻¹，且 3 类果蓬机制炭固定碳含量和热值均低于普通机制炭；从灰分含量来看，山核桃果蓬机制炭最高，达

13.09%，普通机制炭最低，为4.33%，板栗和油茶果蓬机制炭则相近；从棒形来看，3类原料制备的机制炭棒形与对照相一致，均完整、表面平整、无明显开裂现象，其中尤以油茶果蓬制备的机制炭样品表面最为光滑。

表1 果蓬机制炭理化性能

Table 1 Physical and chemical characteristics of briquetted charcoals made from epicarps

样品名称	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%	热值/(MJ·kg ⁻¹)	棒形
山核桃果蓬机制炭	13.09	7.11	79.80	28.96	平直、表面偶有细裂纹
板栗果蓬机制炭	8.09	5.71	86.20	31.92	平直、表面无裂纹
油茶果蓬机制炭	8.73	5.25	86.02	31.19	平直、表面无裂纹
普通机制炭	4.33	5.32	90.35	34.29	平直、表面无裂纹

2.2 热重(TG)曲线分析

图2对3类果蓬原料机制炭燃烧过程的燃烧失重TG曲线分析结果表明：油茶、板栗和山核桃3类果蓬机制炭燃烧失重开始所需的温度分别为435.4, 448.1, 412.3℃，均低于普通木屑机制炭的519.8℃，说明果蓬添加有利于降低机制炭的着火温度，其中山核桃果蓬机制炭燃烧失重开始所需的温度最低，板栗和山核桃果蓬的机制炭燃烧失重开始所需的温度较接近。

在燃烧阶段，油茶、板栗和山核桃等3类果蓬机制炭所处的温度区间分别为435.4~540.1, 448.1~546.8, 412.3~513.3℃，低于普通机制炭的519.8~611.2℃，而油茶和板栗果蓬机制炭所处的温度区间接近，山核桃果蓬机制炭所处的温度区间最低。在燃尽阶段，其剩余质量的大小与其物料本身的灰分相一致，表现为山核桃果蓬>油茶果蓬>板栗果蓬>松杉木屑。

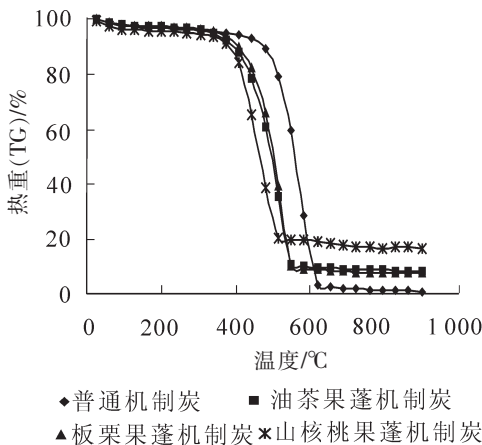


图2 果蓬原料机制炭燃烧过程热重曲线
Figure 2 TG curves of briquetted charcoals made from epicarps

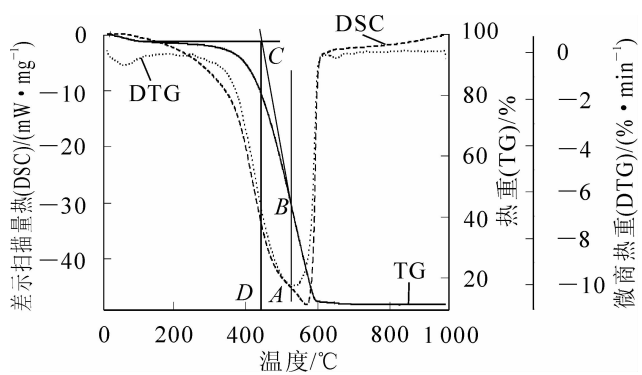


图1 着火点测定示意图
Figure 1 Ignition temperature determination scheme of briquetted charcoals

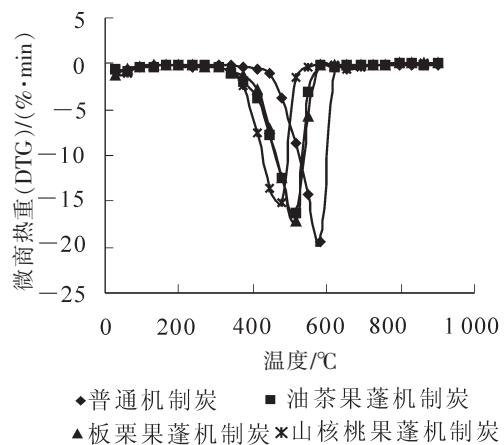


图3 果蓬机制炭燃烧过程微商热重曲线
Figure 3 DTG curves of briquetted charcoals made from epicarps

2.3 微商热重(DTG)曲线分析

图3对试样燃烧过程DTG曲线所表示的燃烧速率随温升变化关系分析结果表明：燃烧速率曲线峰值出现所需温度分别为593.6, 517.5, 515.0, 480.4℃，相应的峰值大小分别为19.90, 17.99, 16.52, 14.92%·min⁻¹。4个样品的燃烧速率曲线峰值和峰值大小排列顺序均为普通机制炭>油茶、板栗果蓬机制炭>山核桃果蓬机制炭，即果蓬类机制炭可燃性优于普通机制炭。

2.4 差示扫描量热(DSC)曲线分析

图4 DSC曲线所表示的燃烧过程放热速率随温升的变化关系分析结果表明：放热曲线的峰值出现所需温度依次为592.8, 517.1, 527.0, 482.0 °C, 相应的峰值大小分别为93.08, 84.87, 91.48, 80.45 W·g⁻¹, 两者均表现为普通机制炭>油茶、板栗果蓬机制炭>山核桃果蓬机制炭；说明油茶、板栗和山核桃3种果蓬的机制炭可燃性好于普通机制炭, 但放热性能低于普通机制炭。

2.5 燃烧特性分析

表2给出了3种果蓬制备机制炭和普通机制炭燃烧初期特性, 其中着火温度 θ_i , 最大释热量 Q_{\max} , 最大燃烧速率 $(dG/dt)_{\max}$ 和着火后最大失重速率 V_{\max} 及其相应温度 θ_{\max} 等5个特性中, 普通机制炭均最高, 分别为504.4 °C, 95.12 W·g⁻¹, 1.0 mg·min⁻¹, 21.48%·min⁻¹, 574.7 °C, 相应的山核桃果蓬机制炭则均最低, 分别仅为408.6 °C, 84.82 W·g⁻¹, 0.8 mg·min⁻¹, 15.95%·min⁻¹和465.8 °C, 油茶和板栗果蓬机制炭则接近, 其大小排序均为普通机制炭>板栗果蓬机制炭>油茶果蓬机制炭>山核桃果蓬机制炭；而从可燃性指数 $(dG/dt)_{\max}/\theta_i^2$ 来看^[12], 3类果蓬机制炭前期燃烧反应能力稍强于普通机制炭, 但与普通机制炭相关不明显, 排列顺序为山核桃果蓬机制炭>板栗果蓬机制炭>油茶果蓬机制炭>普通机制炭。

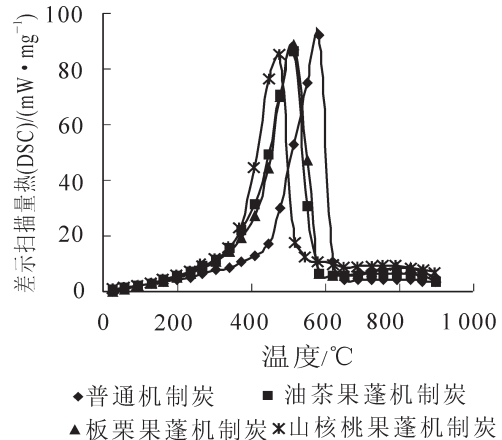


图4 果蓬机制炭燃烧过程差示扫描量热曲线
Figure 4 DSC curves of briquetted charcoals made from epicarps

表2 果蓬制备机制炭燃烧特性

Table 2 Combustion character of briquetted charcoals made from epicarps

样品名称	$\theta_i/^\circ\text{C}$	$(dG/dt)_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{min}^{-1})$	$V_{\max}/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$\theta_{\max}/^\circ\text{C}$	$Q_{\max}/(\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1})$	$(dG/dt)_{\max}/\theta_i^2/(\text{mg}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{min}^{-1})$
普通机制炭	504.4	1.0	21.48	574.7	95.12	3.93E-06
油茶果蓬机制炭	442.1	0.8	16.64	523.4	87.76	4.09E-06
板栗果蓬机制炭	453.1	0.9	18.10	527.8	92.07	4.38E-06
山核桃果蓬机制炭	408.6	0.8	15.95	465.8	84.82	4.79E-06

3 结论

对普通机制炭和3类30%果蓬添加量的机制炭棒理化性能对比分析结果表明：果蓬类机制炭固定碳含量和热值均低于普通机制炭的90.35%和34.29 MJ·kg⁻¹, 其中, 山核桃果蓬制备的机制炭固定碳含量和热值最低, 分别为79.80%和28.96 MJ·kg⁻¹, 板栗和油茶果蓬机制炭则相近；此外, 山核桃果蓬机制炭灰分含量最高, 达13.09%, 普通机制炭最低, 为4.33%。

对果蓬类机制炭燃烧过程TG, DTG, DSC曲线分析结果表明：油茶、板栗和山核桃等3类果蓬机制炭燃烧失重开始所需的温度均低于普通木屑机制炭的519.8 °C, 其幅度达71.7~107.5 °C；而燃烧速率随温升变化关系和燃烧过程放热速率随温升的变化关系结果表明：4个样品的燃烧速率曲线峰值和峰值温度、放热曲线的峰值和相应的峰值温度均表现为普通机制炭>油茶、板栗果蓬机制炭>山核桃果蓬机制炭, 即果蓬类机制炭可燃性优于普通机制炭, 但放热性能低于普通机制炭。据此, 生产上如需提高机制炭的燃烧性能(放热量), 则应降低果蓬原料添加量。

从燃烧特性分析结果表明：着火温度、最大释热量、最大燃烧速率和着火后最大失重速率及其相应温度5个参数大小排列均呈现为普通机制炭>板栗果蓬机制炭>油茶果蓬机制炭>山核桃果蓬机制炭, 其中山核桃果蓬机制炭着火温度较普通机制炭低95.8 °C, 普通机制炭最大释热量则比果蓬类机制炭高3.05~10.30 W·g⁻¹。在产品研发过程中, 可以通过调节果蓬原料的添加量制备不同着火温度和燃烧特性的机制炭, 拓宽机制炭产品系列。

参考文献:

- [1] GROVER P D, MISHRA S K. *Regional Wood Energy Development Programme in Asia: Biomass Briquetting: Technology and Practices* [R]. Bangkok: FAO, 1996: 1 - 43
- [2] 回彩娟. 生物质燃料常温高压致密成型技术及成型机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2006.
HUI Caijuan. *The Studies of Biomass Solidifying Technology and Principle with High Pressure on Natural Conditions For Bio-fuel Making* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2006.
- [3] 章江丽, 庄晓伟, 陈顺伟, 等. 山核桃等3种果蓬化学成分分析和利用评价的研究[J]. 生物质化学工程, 2010, **44** (6): 36 - 39.
ZHANG Jiangli, ZHUANG Xiaowei, CHEN Shunwei, *et al.* Research on chemical composition analysis and utilization evaluation on hickory of three epicarps [J]. *Biomass Chem Eng*, 2010, **44** (6): 36 - 39.
- [4] 庄晓伟, 吴丽芳, 陈顺伟, 等. 机制棒自燃内热式炭化窑及其炭化工业试验[J]. 浙江林业科技, 2010, **30** (4): 56 - 61.
ZHUANG Xiaowei, WU Lifang, CHEN Shunwei, *et al.* Spontaneous combustion and internal-heated carbonization furnace for machine-made rod and industrial test [J]. *J Zhejiang For Sci Technol*, 2010, **30** (4): 56 - 61.
- [5] 庄晓伟, 陈顺伟, 张桃元, 等. 7种生物质燃烧特性的分析[J]. 林产化学与工业, 2009, **29** (增刊): 169 - 173.
ZHUANG Xiaowei, CHEN Shunwei, ZHANG Taoyuan, *et al.* Thermal analysis on the combustion characteristics of seven kinds of biomass charcoals [J]. *Chem & Ind For Prod*, 2009, **29** (supp): 169 - 173.
- [6] 马爱玲, 谌伦建, 朱孔远. 生物质型煤燃烧特性研究[J]. 河南理工大学学报:自然科学版, 2009, **28** (5): 675 - 680.
MA Ailing, CHEN Lunjian, ZHU Kongyuan. Study on the combustion characteristics of the bio-briquette [J]. *J Henan Polytech Univ Nat Sci Ed*, 2009, **28** (5): 675 - 680.
- [7] 赖艳华, 吕明新, 马春元, 等. 秸秆类生物质热解特性及其动力学研究[J]. 太阳能学报, 2002, **23** (2): 203 - 206.
LAI Yanhua, LI Mingxin, MA Chunyuan, *et al.* Study on the characteristics and dynamics of pyrolysis process agricultural residues [J]. *Acta Energ Sol Sin*, 2002, **23** (2): 203 - 206.
- [8] 刘伟军, 李鹏程, 郭燕. 基于热分析实验的多种生物质燃烧特性[J]. 上海工程技术大学学报, 2011, **25** (4): 287 - 291.
LIU Weijun, LI Pengcheng, GUO Yan. Combustion properties research of various biomass based on TG-DTA thermal analysis experiments [J]. *J Shanghai Univ Eng Sci*, 2011, **25** (4): 287 - 291.
- [9] 王惺, 李定凯, 倪维斗, 等. 生物质压缩颗粒的燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2007, **13** (1): 86 - 90.
WANG Xing, LI Dingkai, NI Weidou, *et al.* Combustion properties of pelletized biomass [J]. *J Combust Sci Technol*, 2007, **13** (1): 86 - 90.
- [10] 赵凯峰, 孙军, 赵鹏, 等. 垃圾衍生燃料炭化物燃烧特性分析[J]. 可再生能源, 2009, **27** (4): 81 - 84.
ZHAO Kaifeng, SUN Jun, ZHAO Peng, *et al.* Analysis on the combustion characteristics of carbonized RDF [J]. *Renewable Energ Resour*, 2009, **27** (4): 81 - 84.
- [11] 徐朝芬, 孙学信. 用TG-DTG-DSC研究生物质的燃烧特性[J]. 华中科技大学学报:自然科学版, 2007, **35** (3): 126 - 128.
XU Chaofen, SUN Xuexin. Combustion characteristic of biomass by using TG-DTG-DSC thermal analysis [J]. *J Huazhong Univ Sci Technol Nat Sci*, 2007, **35** (3): 126 - 128.
- [12] 姜秀民, 刘德昌, 郑楚光, 等. 油页岩燃烧性能的热分析研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, **21** (8): 55 - 59.
JIANG Xiumin, LIU Dechang, ZHENG Chuguang, *et al.* Study of oil shale combustion characteristics by thermal analysis method [J]. *Proc CSEE*, 2001, **21** (8): 55 - 59.