

基于分布式改良 Coats-Redfern 法的 梧桐叶燃烧动力学研究

糜梦星^{1,3}, 邢献军^{1,2,4}, 张学飞^{2,4}, 陈泽宇^{1,2}, 朱成成^{1,3}, 付一轩^{1,3}

(1. 合肥工业大学汽车与交通工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学先进能源技术与装备研究院, 合肥 230009;
3. 合肥工业大学智能制造技术研究院, 合肥 230009; 4. 合肥工业大学机械工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 采用热重分析法分别研究梧桐叶及其热解炭、水热炭在不同升温速率下(10、20、30 °C/min)的燃烧特性, 采用分布式改良 Coats-Redfern 积分法分析其燃烧动力学, 编程计算出拟合度最佳的反应级数 n 和活化能 E , 并与 Coats-Redfern 法分析结果进行对比。结果表明: 梧桐叶及其水热炭燃烧差热重量分析法(DTG)曲线呈4个峰, 热解炭呈3个峰; 升温速率为20 °C/min时, 相对于梧桐叶, 其热解炭综合燃烧特性指数下降85%, 水热炭下降18%, 表明水热炭更适合用作燃料; 样品燃烧过程中活化能分布均呈N型, 低温燃烧区活化能较高, 高温燃烧区活化能较低。

关键词: 生物质; 燃烧; TG/DTG; 分布式改良 Coats-Redfern

中图分类号: TK16

文献标识码: A

0 引 言

随着经济迅速发展, 能源与环境矛盾日益突出^[1]。生物质资源因其分布广泛、环境友好且可再生等特点, 被各国学者广泛关注^[2]。梧桐树广泛分布于华北至华南、西南一带, 被大面积应用于城市绿化, 是城市中重要的生物质能源^[3]。生物质炭化技术可有效利用生物质能, 且炭化后具备如易于储存、运输成本低等诸多优势, 因此选择梧桐叶及其热解炭、水热炭作为研究对象。

热分析动力学是研究生物质燃烧特性的重要方法。López-González 等^[4]运用 Coats-Redfern 法对微藻的燃烧热反应动力学进行了研究。沈伯雄等^[5]采用改良 Coats-Redfern 积分法和 Vachuska-Voboril 微分法研究了棉秆催化热解动力学。然而 Coats-Redfern 法和传统的改良 Coats-Redfern 积分法仅能得出燃料在某温度区间内的平均活化能, 实际燃烧过程中活化能是不断变化的, 因此传统的改良 Coats-Redfern 积分法存在一定局限性。

Antonio 等^[6]运用 DAEM(分布式活化能模型)研究了4种不同生物质的热解动力学。Shen 等^[7]运用 DAEM 研究了惰性和氧化环境下木材的热解, 但 DAEM 必须进行多组温度梯度实验才能得出一组结果, 其实验误差大, 且无法反映升温速率对活化能的影响规律。

本文在上述基础上, 采用分布式改良 Coats-Redfern 积分法研究梧桐叶及其热解炭、水热炭燃烧动力学。以期更精确地拟合生物质燃烧过程中活化能的动态变化过程。

1 材料与方法

1.1 梧桐叶粉末制备

试验用梧桐叶为安徽合肥市主干道自然落下的梧桐叶。清洗后于40 °C环境下干燥2 h。干燥后于粉碎机中粉碎1 min, 过80目和120目筛, 收集两筛间样品。用封口袋标记密封, 置于干燥器内保存。为分析方便, 梧桐叶标记为 PTL(phoenix tree's leaves)。

收稿日期: 2017-04-05

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAD30B01)

通信作者: 邢献军(1964—), 男, 博士、教授, 主要从事高效清洁燃烧及能源转化利用方面的研究。xxianjun@hfut.edu.cn

1.2 梧桐叶热解炭制备

梧桐叶热解炭制备试验在高温管式炉(GSL-1700X,合肥科晶材料技术有限公司)中进行。为排尽炉内空气,以 60 mL/min 的速率通入 N₂ 20 min,室温开始以 8 ℃/min 速率升温至 600 ℃,保温 30 min。反应结束后,保持 N₂ 气氛,冷却至室温,收集样品并密封保存。梧桐叶热解炭标记为 PTL-PC (PTL-pyrolytic carbon)。

1.3 梧桐叶水热炭制备

梧桐叶水热炭制备试验在小型高压反应釜(安徽科幂机械科技有限公司)中进行。称取 5 g 梧桐叶粉末和 40 mL 去离子水于小型高压反应釜中,搅拌均匀。向釜中通入 N₂ 以排出釜内空气,密封反应釜。反应釜在 180 ℃ 烘箱中反应 12 h。反应结束后,冷却至室温,取出样品备用。依次采用去离子

水和无水乙醇清洗,洗净后将样品置于 80 ℃ 烘箱中干燥 24 h。梧桐叶水热炭标记为 PTL-HC (PTL-hydrothermal carbon)。

1.4 样品测试及燃烧方案

工业分析采用 MAC-3000 型全自动工业分析(国创分析仪器有限公司)获取,参考 GB 212—2001 标准分析水分、灰分、挥发分及固定碳含量。元素分析(CHNS)采用 Vario EL/micro cube 元素分析仪(德国艾利蒙塔公司)获取,O 元素含量通过差减法计算。元素分析结果见表 1。

燃烧试验在 SETSTS Evo 热重分析仪(法国塞塔拉姆公司)中进行。载气流量为 60 mL/min,模拟空气气氛(N₂:O₂=4:1,体积分数)。试验取样品 20±0.2 mg,采用非等温法试验。室温开始,终温 1000 ℃,升温速率为 10、20、30 ℃/min。为消除系统误差和浮力效应,每次实验前均进行 1 次空白实验。

表 1 梧桐叶及其两种生物质炭工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of phoenix tree's leaves and their two kinds of biomass char

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	<i>M</i>	<i>V</i>	<i>FC</i>	<i>A</i>	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
PTL	11.79	66.11	14.81	7.29	45.55	6.23	46.95	0.87	0.40
PTL-PC	5.25	19.98	56.38	18.39	68.76	1.34	27.64	1.16	1.10
PTL-HC	4.73	64.05	25.31	5.91	55.87	5.52	37.23	1.11	0.27

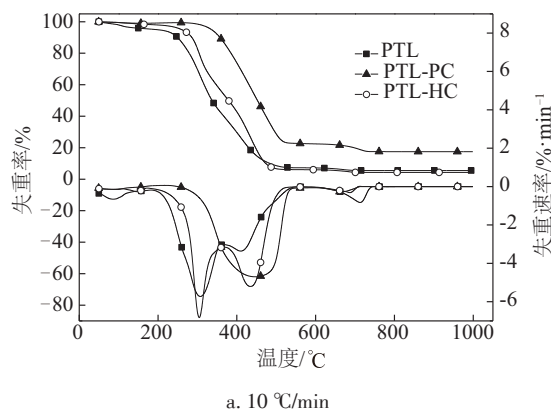
2 结果与讨论

2.1 燃烧热重分析

图 1 为 PTL、PTL-PC 和 PTL-HC 在同一升温速率下燃烧的热重分析(TG)和差热重量分析(DTG)曲线。由图 1 可见,PTL 和 PTL-HC 的 TG 曲线变化为 4 个主要阶段:第 1 阶段曲线略微下降,质量缓慢损失;第 2 阶段曲线迅速下降,质量损失明显;第 3 阶段曲线仍下降明显,质量进一步损失,但降幅不如第 2 阶段陡峭;第 4 阶段曲线缓慢降低直至平滑。DTG 曲线在对应位置分别出现 4 个质量损失峰:第 1 峰相对平缓是由于样品含水量较低,质量损失不明显;第 2 峰高且尖锐,主要是由于样品中挥发分含量高,超过 60%(见表 1),且挥发分燃烧较快^[8];第 3 峰相对第 2 峰较低且范围宽,这是由于固定碳含量相对较少,且燃烧不集中^[9];第 4 峰跨度小且峰值较低,主要由于残碳及低活性可燃成分的

分解和燃烧,如无机盐析出和分解^[10,11]。

PTL-PC 的 TG 和 DTG 曲线分为 3 个主要阶段,与 PTL 和 PTL-HC 相比,不能明显区分挥发分析出峰和固定碳析出峰。因为生物质经过高温炭化后大部分挥发分已被去除,以固定碳(含量达到 56%)燃烧为主,所以最大的质量损失峰较为平缓,跨度也较宽。



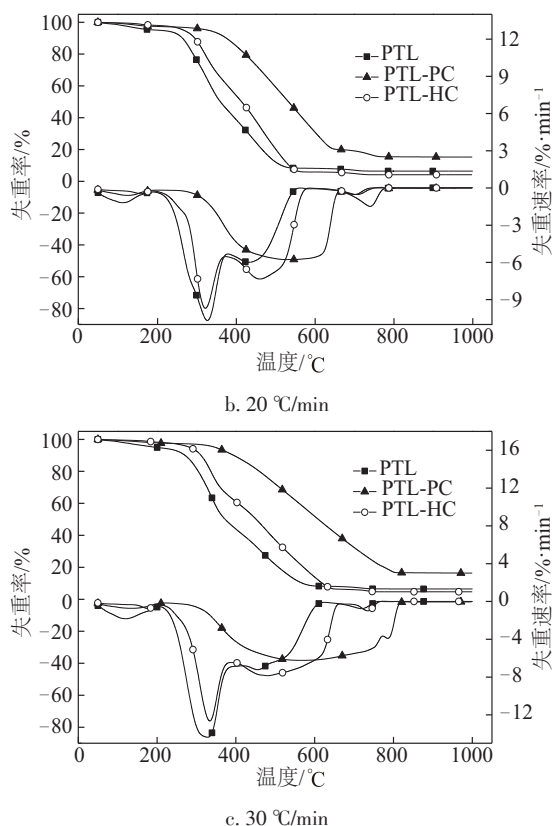
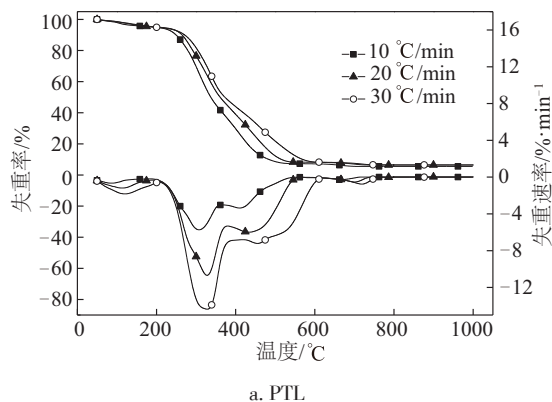


图1 梧桐叶及其高温热解炭、水热生物炭在相同升温速率下的TG和DTG曲线

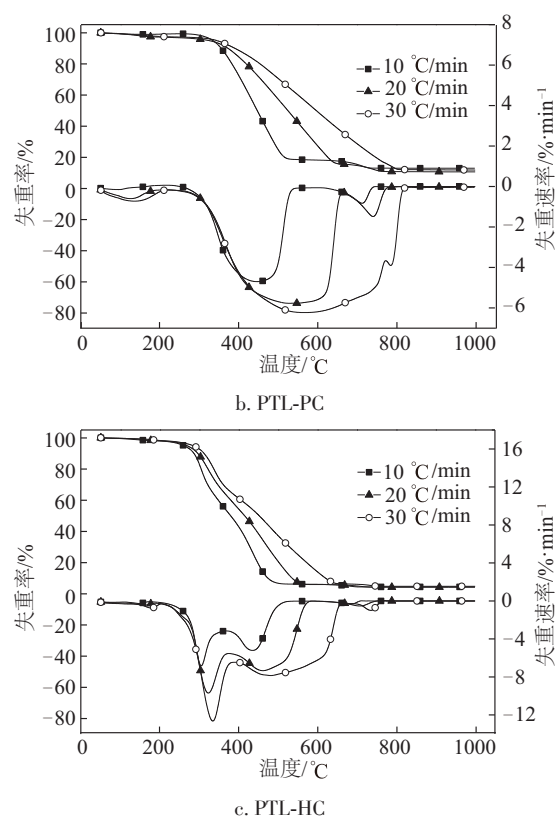
Fig. 1 TG and DTG curves of PTL, PTL-PC and PTL-HC at same heating rate

2.2 不同升温速率对燃烧热重影响

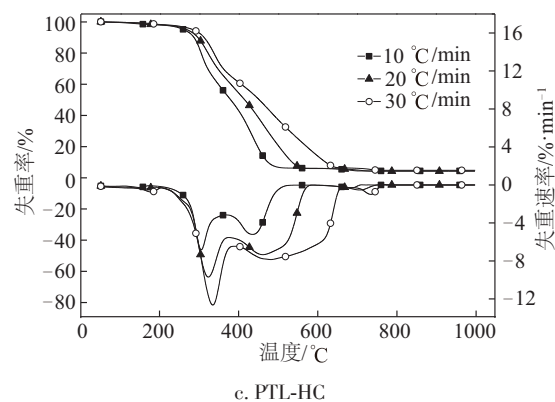
图2为PTL、PTL-PC和PTL-HC在不同升温速率下的燃烧TG和DTG曲线。由图2可见,同种样品在不同升温速率下的TG和DTG曲线具有相似的变化规律。由TG曲线可知,同种样品在不同升温速率下最终失重率相差不足10%,表明不同升温速率对燃烧总失重影响小。由DTG曲线可知,同种样



a. PTL



b. PTL-PC



c. PTL-HC

图2 样品在不同升温速率下TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of samples at different heating rates

品在不同升温速率下失重速率明显不同,如PTL在30 °C/min升温速率下峰值失重速率是10 °C/min升温速率下峰值失重速率的2倍以上。表明不同升温速率对失重速率影响较大,随着升温速率的增大,失重速率明显变大。由TG曲线可知,随升温速率的增大,样品燃烧过程中各反应阶段均向高温侧移动。这是由于增加升温速率使样品内外温度梯度更大,进而加重了传热滞后^[12]。

2.3 燃烧特性分析

采用TD-DTG联合定义法获取样品着火温度^[13],为了综合分析样品燃烧性质,采用综合燃烧特性指数 S_N 对试验结果进行分析^[14]。 S_N 按式(1)计算。样品燃烧特性参数见表2。

$$S_N = \frac{(dm/dt)_{\max} (dm/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \quad (1)$$

式中, $(dm/dt)_{\max}$ 、 $(dm/dt)_{\text{mean}}$ ——最大燃烧速率和平均燃烧速率, °C/min; T_i ——着火温度, °C; T_h ——燃尽温度, 规定为可燃物质量损失达到98%时所对应温度, °C^[8]。

表2 梧桐叶及其两种生物质炭燃烧特性参数

Table 2 Combustion characteristic parameters of phoenix tree's leaves and their two kinds of biomass char

样品	升温速率 $\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	着火温度 $T_i/^\circ\text{C}$	燃尽温度 $T_b/^\circ\text{C}$	最大燃烧速率 $(dm/dt)_{\max}/\%\cdot\text{min}^{-1}$	平均燃烧速率 $(dm_s/dt)_{\text{mean}}/\%\cdot\text{min}^{-1}$	综合燃烧特性 指数 $S_N/10^{-7}$
PTL	10	249.71	530.71	5.73	1.45	2.52
	20	257.46	545.29	10.69	2.55	7.53
	30	267.48	598.75	14.37	3.82	12.79
PTL-PC	10	350.06	708.94	4.70	1.12	0.60
	20	357.29	739.22	5.77	1.90	1.16
	30	366.84	791.40	6.23	2.69	1.57
PTL-HC	10	273.16	516.60	6.83	1.48	2.62
	20	279.19	565.23	9.70	2.80	6.17
	30	293.81	644.71	12.65	4.11	9.34

由表2可见,相同升温速率下梧桐叶 S_N 最高,水热炭化后 S_N 下降 18%,高温炭化后 S_N 下降 85%,燃烧特性明显变差。这是由于随着炭化温度的升高,生物质中高活性成分减少,制成的生物炭反应活性随之下降^[15]。随着升温速率的增大,样品着火温度向高温区偏移约 10 $^\circ\text{C}$,燃尽温度向高温区偏移 15~80 $^\circ\text{C}$,且升温速率越高偏移越明显。此外 S_N 随升温速率的增大成倍增长,升温速率从 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 增大到 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,PTL、PTL-PC 和 PTL-HC 的 S_N 分别增大 199%、93%和 135%,说明增大升温速率有助于改善样品燃烧特性。

3 动力学模型建立

3.1 改良 Coats-Redfern 积分法动力学分析

由质量作用定律及 Arrhenius 方程得非等温动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

燃烧质量减少过程用式(3)描述:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

转化率 α 根据式(4)求得:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

利用改良 Coats-Redfern 积分法进行动力学分析,将式(3)、式(4)代入式(2),分离变量、两边积分、近似处理后同时取自然对数。代入一组数据 $[T_i, \alpha_i (i=1, 2, \dots)]$ 得:

$$\ln \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT_i} \quad (5)$$

令 $y_i = \ln \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n T^2}$, $x_i = \frac{1}{T_i}$, 得:

$$y_i = ax_i + b \quad (6)$$

其中 $a = -\frac{E}{R}$, $b = \ln \frac{AR}{\beta E}$ 。

用最小二乘法解得:

$$\begin{cases} a = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} \\ b = \bar{y} - a\bar{x} \end{cases} \quad (7)$$

式中, $\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_i$, $\bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i$, 由此得到 $E = -aR$, $A = -a\beta e^b$ 。

令 $p(\alpha) = \frac{1}{(1-\alpha)^n T^2}$, $P(\alpha) = \int_0^\alpha p(\alpha) d\alpha$, 约定 $P(\alpha_0) = 0$, 推算 $P(\alpha_0)$ 迭代公式:

$$P(\alpha_i) = P(\alpha_{i-1}) + \frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{2} [p(\alpha_i) + p(\alpha_{i-1})] \quad (8)$$

反应级数 n 在 0~2 区间内以 0.1 为步长逐个取值代入得到对应的 n 和 E 值^[16,17]。由于传统改良 Coats-Redfern 积分法所计算活化能为燃烧过程平均活化能,但各燃烧阶段活化能并非一成不变。为研究整个燃烧过程,计算各转化率下对应活化能,在传统改良 Coats-Redfern 积分法基础上加以改进,引入分布式活化能理论^[3,4]。运用分布式改良 Coats-Redfern 法,将整个燃烧过程按照转化率大小分为 10 段(见图3),代入迭代公式。利用计算机软件

Python 进行编程,计算出各转化率下对应 n 和 E 值。计算过程中各阶段相关系数 R^2 均大于 0.99,表明采用上述动力学模型拟合燃烧活化能的可行性。PTL、PTL-PC 和 PTL-HC 在不同升温速率下的活化能变化情况如图 3 所示。

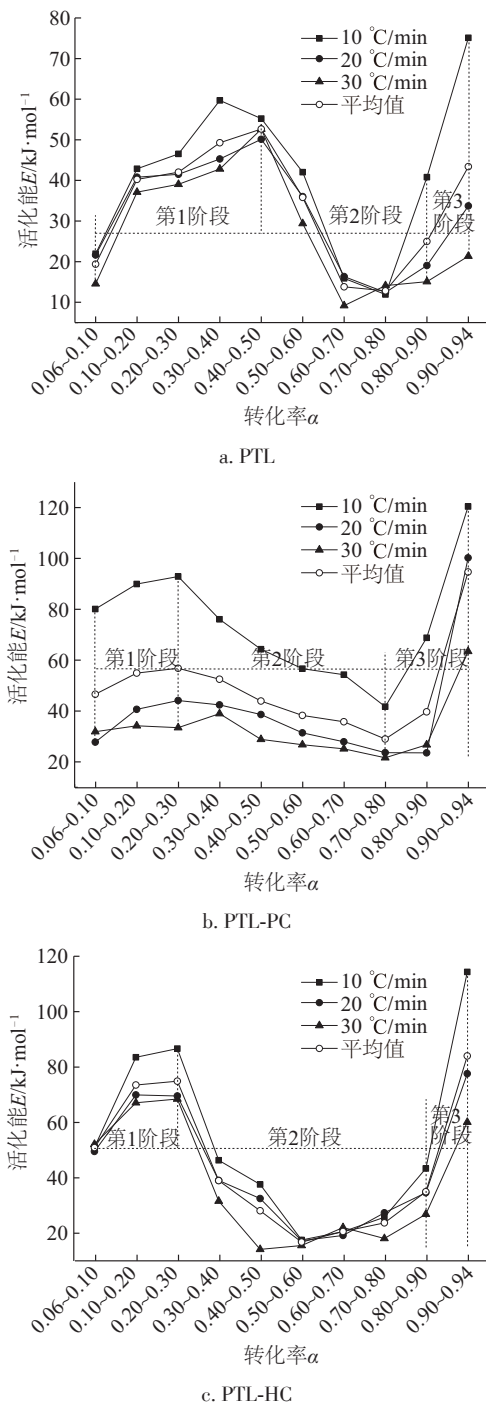


图3 样品在不同升温速率下的活化能曲线
Fig. 3 Activation energy curves of samples at different heating rates

由图 3 可见,样品在不同升温速率下的活化能曲线具有相似的变化趋势。随着升温速率的增大,曲线向低活化能区域小幅偏移。样品在燃烧整个阶段活化能呈动态变化过程,随转化率的增大,活化能先增大后减小,最后再次增大。整体走势呈 N 型。第 1 阶段活化能较大主要有 2 点原因:1)由于低温燃烧阶段样品部分热解产生挥发分和少量炭,反应大量吸热,提高了活化能;2)因为该阶段燃烧以挥发分析出为主,挥发分分子活性较低,相对不易发生化学反应,因此需要更多能量促使反应进行,所以活化能增大^[18]。第 2 阶段活化能较低的主要原因有 3 点:1)高温燃烧阶段以固定碳燃烧为主,固定碳相对分子活性较高,反应更易发生,因此活化能较低;2)由于前阶段反应已提前预热;3)由于前阶段热解产生炭为多孔结构,利于加剧燃烧反应,所以该阶段活化能降低^[8]。第 3 阶段活化能再次增大是由于可燃物已基本燃烧完毕,剩余物多为稳定的无机盐类,所以活化能迅速增大。整个燃烧阶段活化能变化趋势较为明显,挥发分析出燃烧阶段活化能较高,固定碳燃烧阶段活化能较低,整体走势呈 N 型^[4,19,20]。

通过对比发现,图 3a 中 PTL 转化率在 0.5 之前活化能均较高;图 3b 中 PTL-PC 在转化率达到 0.8 之前整体变化幅度不明显;图 3c 中 PTL-HC 前阶段高活化能区较窄,而低活化能区较宽。其原因是 PTL 作为直接生物质燃料,挥发分较高而固定碳含量较低,所以在低温燃烧阶段停留久、反应时间长,即高活化能区较宽;PTL-PC 是经过高温炭化的热解炭,其中大部分挥发分已被去除,成分以固定碳为主,所以整体燃烧过程起伏不明显;而 PTL-HC 是温和水热炭化的产物,只去除了其中易挥发成分,所以燃烧全过程起伏较明显,且高活化能区较窄而低活化能区较宽,低温燃烧区活化能在 51.05 ~ 86.65 kJ/mol 之间,高温燃烧区活化能在 14.17 ~ 27.37 kJ/mol 之间。

3.2 改良 C-R 积分法与 C-R 法动力学对比分析

利用 Coats-Redfern 法进行动力学处理,同时取反应级数 n 为 1 进行计算。近似整理得式(9):

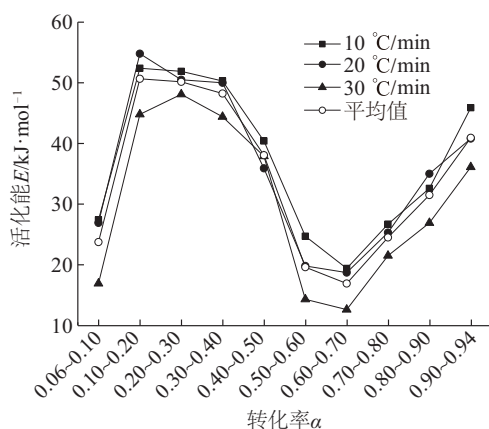
$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

令 $y = \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$, $x = \frac{1}{T}$, 得:

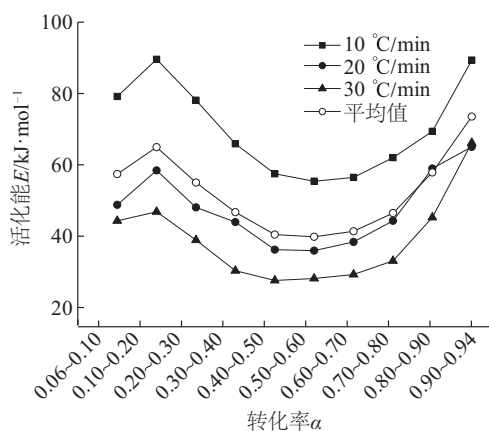
$$y = ax + b \quad (10)$$

其中, $a = \ln\left[\frac{AR}{BE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$, $b = -\frac{E}{R}$ 。

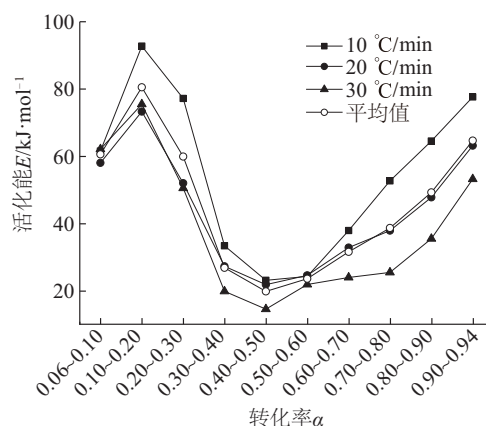
运用 Coats-Redfern 法, 将整个燃烧过程按照转化率大小分为 10 段, 计算各转化率下对应活化能。PTL、PTL-PC 和 PTL-HC 在不同升温速率下的活化能变化情况如图 4 所示。对比图 3 可知, 图 4 样品在整个燃烧阶段活化能变化整体走势呈 N 型, 与图 3 中变化趋势相似。图 4 中相关系数 R^2 均大于 0.94, 略低于图 3 中相关系数 R^2 值。Coats-Redfern 法与改良 Coats-Redfern 积分法计算结果在趋势上保持一致, 但改良 Coats-Redfern 积分法对于不同燃烧阶段采用不同反应级数 n , 更加贴近实际燃烧情况; 且与 Coats-Redfern 法相比相关系数 R^2 也更高, 相对更加准确。



a. PTL



b. PTL-PC



c. PTL-HC

图4 样品在不同升温速率下的活化能曲线

Fig. 4 Activation energy curves of samples at different heating rates

4 结 论

通过对梧桐叶及其生物质炭燃烧过程及其动力学研究, 得出以下主要结论:

1) PTL 和 PTL-HC 燃烧 DTG 曲线呈现 4 个质量损失峰且挥发分峰较固定碳峰更尖锐, PTL-PC 曲线呈现 3 个峰, 其中固定碳峰跨度较宽。升温速率对 PTL、PTL-PC 和 PTL-HC 的燃尽度影响较小, 对燃烧速率影响较大, 在低燃烧速率下应保证充分燃烧反应时间。

2) PTL 和 PTL-HC 综合燃烧特性指数 S_N 较高, 升温速率为 20 °C/min 时, PTL 和 PTL-HC 的 S_N 分别为 7.53×10^{-7} 和 6.17×10^{-7} , 且着火点及燃尽温度较低, 其中 PTL-HC 较 PTL 更易于保存和运输, 因此更适合用作生物质燃料。

3) 使用分布式改良 Coats-Redfern 积分法研究样品燃烧过程, 编程计算出燃烧各阶段拟合度最佳的反应级数 n 和活化能 E , 得出燃烧过程活化能分布呈 N 型。低温燃烧区活化能较高, PTL-HC 为 51.05 ~ 86.65 kJ/mol; 高温燃烧区活化能较低, PTL-HC 为 14.17 ~ 27.37 kJ/mol。随升温速率的增大, 样品活化能小幅降低, 但整体趋势保持不变。

4) 使用 Coats-Redfern 法研究样品燃烧过程, 计算出活化能 E 。通过对比可知, Coats-Redfern 法与改良 Coats-Redfern 积分法得出的活化能变化趋势整体上保持一致。但改良 Coats-Redfern 积分法的相关系数 R^2 更高, 反应级数 n 也随燃烧过程的变化

而选取更贴近实际的数值,因此改良 Coats-Redfern 积分法相对更加准确。

[参考文献]

- [1] 赵 军,王述洋.我国生物质能资源与利用[J].太阳能学报,2008,29(1):90—94.
- [1] Zhao Jun, Wang Shuyang. Bio-energy resource and its utilization in China[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2008, 29(1): 90—94.
- [2] Neville Angela. New technologies advance biomass for power generation[J]. Power, 2012, 156(7): 62—63.
- [3] Han Runping, Zou Weihua, Yu Weihong, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 156—162.
- [4] López-González D, Fernandez-Lopez M, Valverde J L, et al. Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry[J]. Applied Energy, 2014, 114: 227—237.
- [5] 沈伯雄,曹新新.基于双组分模型的棉秆催化热解动力学方法研究[J].太阳能学报,2011,32(7):1052—1057.
- [5] Shen Boxiong, Cao Xinxin. Kinetic study on catalytic pyrolysis of cotton stalk based on two-pseudocomponent model[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2011, 32(7): 1052—1057.
- [6] Antonio Soria-Verdugo, Elke Goos, Nestor García-Hernando. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 134(1): 360—371.
- [7] Shen D K, Gu S, Jin B, et al. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 2047—2052.
- [8] 范方宇,邢献军,施苏薇,等.水热生物炭燃烧特性与动力学分析[J].农业工程学报,2016,32(15):219—224.
- [8] Fan Fangyu, Xing Xianjun, Shi Suwei, et al. Combustion characteristic and kinetics analysis of hydrochars[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(15): 219—224.
- [9] Wang Guangwei, Zhang Jianliang, Shao Jiugang, et al. Characterisation and model fitting kinetic analysis of coal/biomass co-combustion[J]. Thermochimica Acta, 2014, 591: 68—74.
- [10] Tang Yuting, Ma Xiaoqian, Lai Zhiyi. Thermogravimetric analysis of the combustion of microalgae and microalgae blended with waste in N_2/O_2 and CO_2/O_2 atmospheres[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 1879—1885.
- [11] 刘敬勇,傅杰文,孙水裕,等.不同来源污泥混燃特性及其综合燃烧性能评价[J].环境科学学报,2016,36(3):940—952.
- [11] Liu Jingyong, Fu Jiewen, Sun Shuiyu, et al. Co-combustion of various sources of sludge and its combustion performance[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(3): 940—952.
- [12] 曹红亮,李国强,黄思涵,等.基于等转化率法的牛粪热解动力学特性研究[J].太阳能学报,2015,36(7):1773—1778.
- [12] Cao Hongliang, Li Guoqiang, Huang Sihan, et al. Research on kinetic characteristics of cattle manure pyrolysis using isoconversional methods[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2015, 36(7): 1773—1778.
- [13] Zhu Weilin, Zhou Huping, Lei Qiang, et al. Co-combustion characteristics of inferior coal and biomass blends in an oxygen-enriched atmosphere[J]. BioResources, 2015, 10(1): 1452—1461.
- [14] Wang Xuebin, Hu Zhongfa, Deng Shuanghui, et al. Kinetics investigation on the combustion of biochar in O_2/CO_2 atmosphere: Sustainable energy section[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014, 34(3): 923—932.
- [15] 熊绍武,张守玉,吴巧美,等.生物质炭燃烧特性与动力学分析[J].燃料化学学报,2013,41(8):958—965.
- [15] Xiong Shaowu, Zhang Shouyu, Wu Qiaomei, et al. Investigation on combustion characteristics and kinetics of bio-char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(8): 958—965.
- [16] Kandasamy Jayaraman, Iskender Gökalp. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 89: 83—91.
- [17] Eugenia Eftimie, Segal E. Basic language programs for automatic processing non-isothermal kinetic data[J]. Thermochimica Acta, 1987, 111: 359—367.
- [18] Frederik Ronsse, Bai Xianglan, Wolter Prins, et al. Secondary reactions of levoglucosan and char in the fast pyrolysis of cellulose[J]. Environmental Progress and

- Sustainable Energy, 2012, 31(2): 256—260.
- [19] Chen Chunxiang, Lu Ziguang, Ma Xiaoqian, et al. Oxy-fuel combustion characteristics and kinetics of microalgae *Chlorella vulgaris* by thermogravimetric analysis [J]. Bioresource Technology, 2013, 144 (4): 563—571.
- [20] Bai Yu, Vallée Till, Keller Thomas. Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature [J]. Composites Science & Technology, 2007, 67(15-16): 3098—3109.

STUDY ON COMBUSTION KINETICS OF PHOENIX TREE'S LEAVES BASED ON DISTRIBUTED COATS-REDFERN (MODIFIED) METHOD

Mi Mengxing^{1,3}, Xing Xianjun^{1,2,4}, Zhang Xuefei^{2,4}, Chen Zeyu^{1,2}, Zhu Chengcheng^{1,3}, Fu Yixuan^{1,3}

(1. School of Automotive and Transportation Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Advanced Energy Technology and Equipment Research Institute, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

3. Intelligent Manufacturing Institute, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

4. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The combustion characteristics of phoenix tree's leaves and their pyrolytic carbon and hydrothermal carbon at different heating rates (10, 20 and 30 °C/min) were studied by thermogravimetric analysis. The distributed Coats-Redfern (modified) method was used to analyze the fuel combustion process. The optimal reaction order (n) and the activation energy (E) were calculated by programming and the result is compared with that of Coats-Redfern method. The results showed that the DTG curves of phoenix tree's leaves and their hydrothermal charcoal showed 4 peaks but the pyrolytic carbon showed 3 peaks. When the heating rate was 20 °C/min, the integrated combustion characteristic index of the pyrolytic carbon decreased by 85% compared with that of the phoenix tree's leaves, while the hydrothermal carbon decreased only 18%. Hydrothermal carbon is more suitable for fuels. It's found that the activation energy distribution of the combustion process is in the form of 'N'. The activation energy in the low temperature combustion zone was higher and the activation energy in the high temperature combustion zone was lower.

Keywords: biomass; combustion; TG/DTG; distributed Coats-Redfern(modified)