

木本植物叶片热值测试和分析*

陶骏骏, 王海晖**, 姚奉奇, 朱 凤

(中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 安徽合肥 230027)

摘要: [目的] 本研究致力于探讨木本植物叶片的热值分布规律及其与化学组成的内在联系, 相应为科学评估其火灾危险性以及能源利用提供基础数据和工程计算方法。 [方法] 选取 27 种不同科属的木本植物叶样, 开展工业分析、元素分析及热值测试。 [结果] 表明, 植物叶样的干基高位热值 HHV_d 在 17.48 ~ 24.01 $MJ \cdot kg^{-1}$ 之间变化, 平均值为 21.16 $MJ \cdot kg^{-1}$ 。同科属的植物叶片热值一般较为接近, 样品自身灰分含量对干基高位热值的影响可以忽略。分析证实, 干基高位热值的变化与样品挥发分和固定碳含量分布密切相关。植物叶片中挥发分和固定碳含量比值随着其化学组成中氧碳摩尔比增加而增大, 并且固定碳在可燃组分中的相对含量反映样品木质素含量水平。 [结论] 样品氧碳摩尔比和氢碳摩尔比的增加意味着其木质素含量降低, 使得其干基高位热值减小。对于所涉木本植物叶片来说, 其干基高位热值可以分别由经验式 $HHV_d = 0.1893VM_d + 0.3695FC_d$ 和 $HHV_d = 0.4478C_d + 1.4072H_d - 0.2837O_d$ 准确计算获得, 还可以据此迅速确定样品收到基热值。

关键词: 木本植物叶片; 热值; 工业分析; 元素分析; 经验计算式

中图分类号: S762

文献标识码: A

文章编号: 1001-1498(2018)02-0048-07

Heating Value of Woody Plant Foliage and Its Correlations with the Property Parameters

TAO Jun-jun, WANG Hai-hui, YAO Feng-qi, ZHU Feng

(State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui, China)

Abstract: [Objective] The present work aims to explore the variation trends of the heating values of woody plant foliage and its relation to the chemical composition. [Method] 27 woody plant species belonging to 20 families including coniferous, broadleaf trees and shrubs, were adopted and the measurements were conducted through the proximate analysis, ultimate analysis and the detection of the heating values. [Result] Test results of the leaf samples indicate that their higher heating values on air-dried basis (HHV_d) vary in a broad range from 17.48 to 24.01 $MJ \cdot kg^{-1}$, with the average value of 21.16 $MJ \cdot kg^{-1}$. The values of the HHV_d are very close for the samples from the same family, and the ash content on air-dried basis plays negligible role in altering the magnitudes of the HHV_d for the species studied. Further analysis indicates that the HHV_d closely relies on the content ratio of volatile matter to the fix carbon (VM_d/FC_d). The ratio of VM_d/FC_d increases with the increase in the atomic O/C ratio of the leaf samples, whereas the content ratios of fix carbon to the combustible substances correspond to the levels of the lignin content stored in plant foliage. [Conclusion] The increases in the atomic O/C ratio and atomic H/C ratio imply a decrease in the lignin content stored, which lead to a reduction in a higher heating value on air-dried basis. It is

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 中国科学院“百人计划”择优支持专项(Z0050)。

作者简介: 陶骏骏(1990—), 江苏东台人, 博士, 主要从事生物质可燃性研究。

* 本项工作实施过程中现场考察和树样采集得到中国林学会森林防火专业委员会大力支持, 在此谨致谢忱。

** 通讯作者: 王海晖(1964—), 江苏泰兴人, 教授、博士生导师, 博士, 主要从事生物质可燃性和森林火灾预防及控制技术研究, E-mail: hhwang4@ustc.edu.cn.

found that the higher heating values of these leaf samples on air-dried basis can be precisely determined by the empirical formulas proposed as the following: $HHV_d = 0.1893VM_d + 0.3695FC_d$ and $HHV_d = 0.4478C_d + 1.4072H_d - 0.2837O_d$, which provide the basis for quick evaluation of the heating values of the leaf samples on the received basis.

Keywords: woody plant foliage; heating value; proximate analysis; ultimate analysis; empirical correlation

木本植物叶片因所处空间位置和分布状态以及比表面积,通常是树冠火中最先着火单元,其热量释放直接影响树冠火蔓延行为。针对木本植物叶片热值的研究可以为科学评估其火灾危险性以及相应产生火行为提供基础数据^[1-2]。因其可观的年生长量,木本植物可以作为生物质能源材料的来源,叶片热值是能源植物遴选的重要依据^[3]。

除少量挥发性较强的浸提物外,植物叶片可燃组分有半纤维素、纤维素、木质素以及微量粗脂肪和粗蛋白等^[2,4-5]。以往研究表明^[4-5],燃烧过程中植物经历水分蒸发、可燃性挥发分析出以及焦炭形成,产生的挥发分和焦炭则分别以气相有焰燃烧和固相表面氧化方式释放热量。生物质热值通常是指每千克干燥植物燃料在空气大气压下完全燃烧后产生的热量,即干基高位热值 HHV_d (Higher heating value on air-dried basis)^[6]。干基高位热值由弹筒量热仪测得的弹筒发热量计算得到(GB/T 30727-2014)^[7]。据文献报道,不同种类植物燃料的干基高位热值范围在 $14 \sim 23 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,主要包括麦秸等农林废弃物以及树皮和木材等^[8-10]。植物叶片热值的实验报道亦颇多^[10-12],但迄今没有针对木本植物叶片较系统和深入的研究。

为增进测试数据的普适性,很早就有学者检讨生物质热值与其自身属性的关系^[10,13-15]。1975年 Susott 等^[10]探讨了生物质热值与挥发分和固定碳含量之间的联系。根据各元素组成对热值的贡献, Demirbas^[15]将植物的干基高位热值与元素含量进行关联。后续研究给出了不同形式的热值计算式^[9,13]。面对众多的经验计算式, Yin^[8]利用44种植物燃料的测试结果对若干经验式适用性进行验证和比较,发现这些经验式对同一组实验数据的预测优劣度存在较大差异,其中平均绝对误差(AAE)在 $4.0\% \sim 6.7\%$ 之间,而平均固有误差(ABE)的范围则为 $(3.7\% \sim 3.8\%)$ 。探索植物可燃物热值与属性参数间相关性的内在本质,可以为热值计算经验式的可靠性和适用性评估提供依据。

本研究致力于研究木本植物叶片热值的分布状

况及其成因。选取27种不同科属的木本植物叶片为研究对象,系统开展工业分析、元素分析及热值测试。通过分析干基高位热值与样品属性参数间相关性,揭示植物叶片热值分布规律和物理化学本质。在此基础上,构建针对木本植物叶片热值的经验计算式,从而为科学评估其火灾危险性以及能源利用提供关键基础数据和工程计算方法。

1 实验材料及性质测试

测试样品涉及20科27种木本植物叶片,主要为针阔叶树种及少量灌木。采集地点为云南省玉溪市易门县龙泉国家森林公园、广东省广州市华南植物园和广东树木园等地。植株均为5年生以上。由较粗枝干上取样,叶片连着枝在低温下(5°C 左右)密封保存。

工业分析由 Sundy SDTGA5000 工业分析仪完成;将样品充分破碎后称取约 1.0 g 左右进行测试,质量变化分辨率为 0.0001 g 。元素分析结果由 Elementar Vario Macro Cube 元素分析仪测试获得;测试前将样品充分研磨成粉末,用锡纸杯称取约 10 mg 进行测试,确定样品 C、H、O、N 和 S 元素含量,其分析精度 $\leq 0.2\%$ 。

植物样品热值由 Sundy SDC 5051 型量热仪测定。该设备的温度分辨率可达 0.0001 K ,所用氧气纯度为 99.995% 。将样品烘干去除水分后,充分研磨成粉末状,称量出 $0.5 \sim 1.0 \text{ g}$ 样品进行测试。结合工业分析和元素分析结果,可由测得的弹筒发热量推算出不同质量基准的高位发热量(GB/T 30727-2014)^[7]。弹筒发热量为每千克样品在弹筒高压纯氧环境中完全燃烧产生的热量,燃烧产物的最终规定温度为 25°C 。在此条件下,植物燃料燃烧生成的水分以液态形式存在,燃烧产生的 NO_x 和 SO_x 则溶于水中转化为 HNO_3 和 H_2SO_4 并伴随热量释放。在大气压空气条件下,植物燃烧产物中元素 N 和 S 实质以气态氧化物形式逸出。因此,样品干基高位热值是指将测得弹筒发热量减去气态燃烧产物转变为 HNO_3 和 H_2SO_4 生成热后的结果^[7]。

2 结果与分析

2.1 植物叶片属性和热值测试结果

不同种类植物叶片样品收到基工业分析和元素分析测试结果见表1。可以看出,不同种类植物叶片含水量在较大范围内波动,灰分含量则一般不超过样品总量的5%。收到基样品基本由C、H和O元素组成,N元素含量很低(约1%),S元素含量近乎为零。图1展示27种木本植物叶片干基高位热值HHV_d分布状况。不同种类植物叶片干基高位热值波动范围为17.48~24.01 MJ·kg⁻¹,平均值为

21.16 MJ·kg⁻¹;其中野牡丹科野牡丹(*Melastoma candidum* D. Don)热值最低,而杉科北美红杉(*Sequoia sempervirens* (Lamb.) Endl.)叶片热值最大。同科的木本植物叶片热值通常较为接近,如松科马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.)和云南松(*Pinus yunnanensis* Franch.)。Yin^[8]报道了麦秸、米糠等44种农林废弃物的HHV_d范围在13~23 MJ·kg⁻¹之间。可见,针对木本植物叶片的测试结果与其它种类生物质的变化范围相符合,体现不同类型生物质燃料化学组成的相似性^[4-5]。

表1 27种木本植物叶片收到基工业分析和元素分析质量百分数

Tab. 1 Proximate and ultimate analyses of 27 species of woody plant foliage as received

		%									
科属 Family	样品 Species	MC	VM	FC	ASH	C	H	O	N	S	
冬青科 Aquifoliaceae	梅叶冬青 <i>Ilex asprella</i> var. <i>asprella</i>	74.10	19.17	4.64	2.09	12.84	1.49	8.90	0.52	0.06	
柏科 Cupressaceae	冲天柏 <i>Cupressus duclouxiana</i> Hichel	35.90	46.97	13.26	3.87	34.26	3.67	20.87	1.06	0.38	
壳斗科 Fagaceae	青冈栎 <i>Cyclobalanopsis glauca</i> (Thunb.) Oerst.	67.55	24.33	6.07	2.05	16.67	1.87	11.34	0.42	0.09	
金缕梅科 Hamamelidaceae	米老排 <i>Mytilaria laosensis</i> Lec.	74.29	19.42	5.08	1.21	13.23	1.49	9.35	0.42	0.01	
樟科 Lauraceae	大叶香樟 <i>Cinnamomum septentrionale</i> Hand.-Mazz	57.76	31.39	7.71	3.13	20.69	2.37	15.03	0.85	0.16	
	香叶树 <i>Lindera communis</i> Hemsl.	45.70	40.10	12.29	1.91	29.08	3.17	19.14	0.82	0.18	
木兰科 Magnoliaceae	白花山玉兰 <i>Magnolia delavayi</i> Franch.	60.15	29.85	7.41	2.59	19.42	2.26	14.66	0.84	0.09	
	乐昌含笑 <i>Michelia chapensis</i> Dandy	65.56	25.80	6.11	2.53	17.35	1.96	11.56	0.85	0.18	
野牡丹科 Melastomataceae	野牡丹 <i>Melastoma candidum</i> D. Don	71.40	21.06	4.73	2.81	13.30	1.63	10.39	0.42	0.05	
含羞草科 Mimosaceae	相思树 <i>Acacia confusa</i> Merr.	58.01	30.37	9.82	1.79	22.24	2.43	14.36	1.02	0.15	
	银荆 <i>Acacia dealbata</i> Link	47.98	37.40	11.58	3.04	28.07	2.98	16.61	1.15	0.18	
桑科 Moraceae	榕树 <i>Ficus microcarpa</i> Linn. f.	58.25	29.64	7.51	4.60	19.34	2.33	14.58	0.81	0.08	
桃金娘科 Myrtaceae	赤桉 <i>Eucalyptus camaldulensis</i> Dehn.	63.71	26.91	8.07	1.31	20.09	2.11	12.16	0.57	0.05	
紫茉莉科 Nyctaginaceae	叶子花 <i>Bougainvillea spectabilis</i> Willd.	76.04	16.68	3.90	3.37	10.98	1.29	7.39	0.79	0.14	
木犀科 Oleaceae	桂花 <i>Osmanthus fragrans</i> (Thunb.) Lour.	47.91	39.95	9.73	2.41	26.99	3.14	18.74	0.75	0.06	
	牛矢果 <i>Osmanthus matsumuranus</i> Hayata	49.64	38.69	9.85	1.82	27.46	2.88	17.18	0.97	0.05	
松科 Pinaceae	马尾松 <i>Pinus massoniana</i> Lamb	65.57	26.80	6.96	0.67	18.39	2.13	13.21	0.29	0.02	
	云南松 <i>Pinus yunnanensis</i> Franch.	56.68	32.47	9.75	1.10	22.60	2.57	16.13	0.83	0.09	
海桐花科 Pittosporaceae	昆明海桐 <i>Pittosporum kunmingense</i> Chang et Yan	62.28	27.86	7.10	2.76	19.40	2.10	12.84	0.54	0.07	
禾本科 Poaceae	金竹 <i>Phyllostachys sulphurea</i> (Carr.) A.	38.69	44.07	9.99	7.25	28.10	3.35	21.02	1.35	0.25	
无患子科 Sapindaceae	车桑子 <i>Dodonaea viscosa</i> (L.) Jacq.	64.56	26.58	7.04	1.82	19.04	2.04	11.76	0.68	0.10	
肋果茶科 Sladeniaceae	肋果茶 <i>Sladenia celastriifolia</i> Kurz	63.90	24.98	8.26	2.86	18.45	2.04	11.97	0.50	0.27	
杉科 Taxodiaceae	北美红杉 <i>Sequoia sempervirens</i> (Lamb.) Endl.	51.80	34.83	11.57	1.80	26.41	2.82	16.40	0.66	0.12	
山茶科 Theaceae	红花油茶 <i>Camellia chekiangoleosa</i> Hu	58.04	31.43	8.82	1.71	21.59	2.41	15.30	0.90	0.06	
	油茶 <i>Camellia oleifera</i> Abel.	60.99	28.95	8.06	2.01	20.00	2.22	14.07	0.67	0.05	
	木荷 <i>Schima superba</i> Gardn	48.01	39.71	10.70	1.57	28.46	3.03	18.15	0.70	0.07	
马鞭草科 Verbenaceae	马鞭丹 <i>Lantana camara</i> L.	78.10	15.77	3.98	2.15	10.42	1.23	7.30	0.75	0.05	

结合工业分析结果,可以由样品干基高位热值推算出叶片中可燃组分的燃烧热值,即有 $HHV_d/(1-ASH_d)$ 。根据表1中样品收到基结果,刨去水分后叶片干基灰分含量ASH_d一般不超过10%,平均值为5.67%。植物叶片中可燃组分燃烧热值的波动范围较窄,平均值为22.56 MJ·kg⁻¹。比较可燃组分热值与对应HHV_d可知,两者数值偏差通常不超过2 MJ·kg⁻¹,其平均偏差为1.40 MJ·kg⁻¹。可见,ASH_d对样品干基高位热值HHV_d的量阶影响几乎可以忽略。

图2展示干基叶片样品中挥发分含量VM_d和固定碳FC_d含量以及对应的干基高位热值HHV_d分布状况。由于去除水分,植物叶片VM_d和FC_d的变化范围分别为69%~78%和16%~24%。作为生物质热解产物,挥发分或固定碳的含量波动与植物叶片主要组成及其热解特性有关。研究表明,半纤维素和纤维素的热解产物大部分为气体,是挥发分的主要来源^[4-5,16];样品中木质素热解反应则主要产生固定碳。进一步分析可知,固定碳含量与可燃组分含量比值 $FC_d/(VM_d+FC_d)$ 在0.18~0.25间

变化,与通常植物叶片中木质素含量水平接近(18%~35%)^[4,9]。

由图2展示的结果可知,样品 VM_d 和 FC_d 的波动与干基高位热值的分布特性存在相关性。干基高位热值与 VM_d 和 FC_d 的关系可以表示为: $HHV_d = VM_d \times \Delta H_{VM} + FC_d \times \Delta H_{FC}$,其中 ΔH_{VM} 和 ΔH_{FC} 分别为挥发分和固定碳的燃烧热值。假定挥发分燃烧热值 ΔH_{VM} 和固定碳燃烧热值 ΔH_{FC} 的波动较小,可以将 HHV_d 与 VM_d 和 FC_d 进行拟合,获得的对应系数则可分别视为 ΔH_{VM} 和 ΔH_{FC} 的平均值^[9,13]。

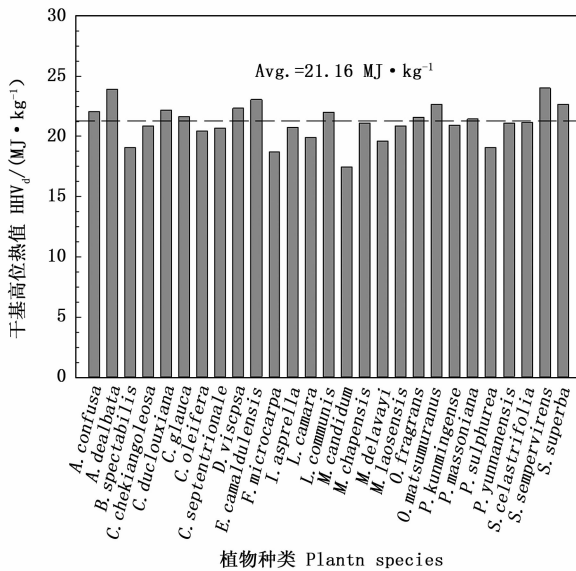


图1 不同科属木本植物叶片的干基高位热值分布

Fig. 1 Distribution of higher heating values of different species of woody plant foliage on air-dried basis

表2将本研究结果与文献中报道的若干类型生物质热值拟合结果进行对比。本研究给出植物叶片热值经验式的系数与文献中所报道生物质的在量阶

表2 文献报道及本研究提出基于工业分析结果的热值经验式对比

Tab. 2 Comparison of the correlations for predicting the higher heating values on air-dried basis of various plant fuels based on the proximate analysis parameters proposed by the previous workers and the current workers

作者 Author	经验式 Correlation	植物种类和样本数 Plant types and sampling number	平均固有误差 ^① Average Bias Error / %	平均绝对误差 ^② Average Absolute Error / %
Demirbas, 1997 ^[15]	$HHV_d = 0.153 4VM_d + 0.312 0FC_d$	农林废弃物, 6种; 6 types of forest wastes and agriculture residues	-6.79	7.69
Cordero et al., 2001 ^[20]	$HHV_d = 0.170 8VM_d + 0.354 3FC_d$	农林废弃物, 7种; 7 types of forest wastes and agriculture wastes	4.26	5.68
Yin, 2011 ^[8]	$HHV_d = 0.190 5VM_d + 0.252 1FC_d$	农林废弃物, 43种; 43 types of forest wastes and agriculture wastes	0.67	5.49
Phichai et al., 2013 ^[21]	$HHV_d = 0.199 3VM_d + 0.241 3FC_d$	农林废弃物, 13种; 13 types of forest wastes and agriculture wastes	0.25	6.74
Tao et al., 2016 ^[3]	$HHV_d = 0.170 8VM_d + 0.319 8FC_d$	森林地表可燃物, 18种; 18 types of surface fuels	-4.20	6.11
本文作者 Current workers	$HHV_d = 0.189 3VM_d + 0.369 5FC_d$	木本植物叶片, 27种; 27 types of foliage fuels	0.44	3.61

①预测结果与实验数据间相对误差的平均值 The average of the relative errors between the predicted results and the experiment data;

②预测结果与实验数据间相对误差绝对值的平均值 The average of the absolute relative errors between the predicted results and the experiment data

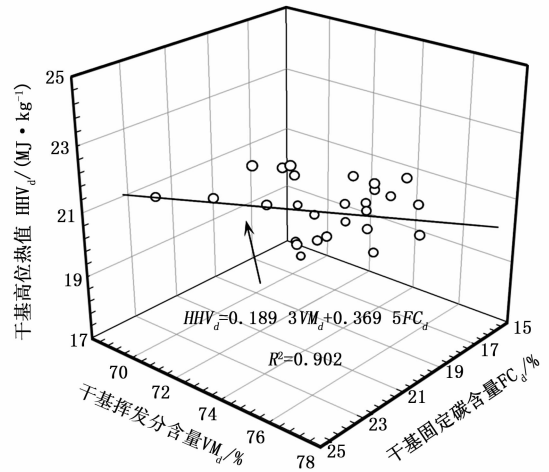


图2 样品干基高位热值与挥发分和固定碳含量的相关性
Fig. 2 Dependence of higher heating values of the samples on air-dried basis to their contents of volatile matter and fix carbon

上具有高度一致性。进一步观察可知, ΔH_{VM} 平均值在15~20 MJ · kg⁻¹之间,与半纤维素、纤维素的热值(约18.6 MJ · kg⁻¹)接近; ΔH_{FC} 对应范围为24~37 MJ · kg⁻¹,介于木质素热值(23.3~25.6 MJ · kg⁻¹)和单质碳热值(约32 MJ · kg⁻¹)之间^[9,13,17]。

植物叶片的挥发分热值 ΔH_{VM} 总是低于对应固定碳热值 ΔH_{FC} 。这与植物叶片的基本化学组成及其热解特性相吻合。植物热解过程中含氧官能团几乎均以气态形式逸出,挥发分中通常含有酮类、醇类等小分子化合物,甚至CO₂和H₂O,而固相残留物中有机元素主要为碳元素^[5,16]。因此,相比于挥发分热值 ΔH_{VM} ,固定碳热值 ΔH_{FC} 会更加接近单质碳热值的量阶^[5,17]。本研究针对植物叶片的经验拟合结果所呈现出的可靠性,从侧面佐证了 ΔH_{VM} 和 ΔH_{FC} 波动较小假设的合理性。

毫无疑问,不同经验式中对应系数在数值上展示出的差异应与植物可燃物的化学组成及其热解和氧化特性差异有关。植物叶片中挥发性较强乙醚浸提物的含量相对较高^[2],并且因其相对热值较高导致样品的挥发分热值比大部分农林废弃物稍高^[9]。研究表明^[18-19],农作物废弃物所含无机盐对其焦化反应有催化作用并使得相应固相残留物的燃烧热值降低。这应为导致文献报道的农作物废弃物等燃料热值经验式中 FC_d 前系数相对较小的原因。

2.2 样品热值与植物叶片属性内在联系分析

图3展示了叶片干基高位热值与样品可燃组分中氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 和氢碳摩尔比 $R_{H/C}$ 的相关性,其中数据点尺寸代表干基高位热值的相对量阶。植物叶片的氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 和氢碳摩尔比 $R_{H/C}$ 范围分别为 0.44 ~ 0.59 和 1.26 ~ 1.47。植物叶片干基高位热值介于纤维素和木质素之间,并且基本随着氧碳摩尔比和氢碳摩尔比增大而降低。这可从叶片的化学组成及其性质上找到原因。

叶片可燃组分中 C 元素含量最高, O 元素含量次之, H 元素含量较低, 而 N 元素和 S 元素含量则属微量, 可以忽略不计(见表1)。可以确认, 植物燃料在完全燃烧条件下产物主要为 CO_2 和 H_2O ; 相应地, 植物叶片燃烧现象基本可以视为碳元素和氢元素的氧化放热过程。有机化合物的燃烧热值主要取决于每千克样品完全燃烧时所消耗 O_2 的质量^[22-23]。燃料中氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 越大, 势必导致其燃烧消耗氧气质量越小; 与此同时, 由于氢元素的原子相对质量较小, 氢碳摩尔比 $R_{H/C}$ 越大, 实际燃烧消耗氧气质量则越大。由此可见, 随着氢碳摩尔比 $R_{H/C}$ 增加或氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 减小, 样品干基高位热值会相应提高。

植物叶片中氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 和氢碳摩尔比 $R_{H/C}$ 表现出高度正线性关系, 与叶片可燃组成的基本构成密切相关。植物中半纤维素和纤维素的元素摩尔比恒定且数值接近, 其 $R_{O/C}$ 分别为 0.83 和 0.80, 而 $R_{H/C}$ 分别为 1.67 和 1.60; 木质素的元素摩尔比稍有波动, 平均值为 $R_{O/C} = 0.36$ 和 $R_{H/C} = 1.19$ ^[6, 9]。树叶中浸提物一般不超过 5%, 可燃组分主要为半纤维素、纤维素和木质素^[2]。样品中浸提物的影响可以忽略, 其可燃物质的元素摩尔比主要来自于半纤维素、纤维素和木质素含量的贡献。最直接的证据是: 图3中针对植物叶片的拟合直线与半纤维、纤维素和木质素的元素摩尔比高度贴合, 并且植物叶片的元素摩尔比均介于三大组成元素摩尔比的数值之

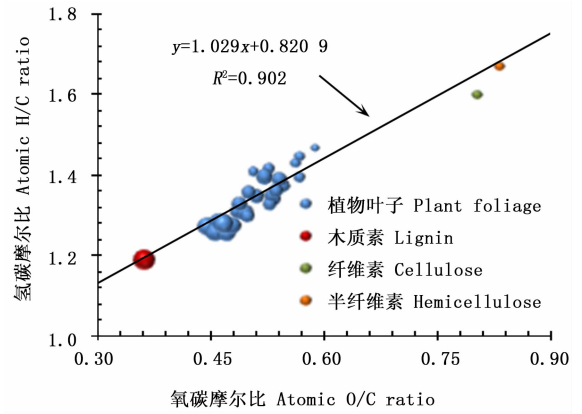


图3 叶片干基高位热值对应于氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 和氢碳摩尔比 $R_{H/C}$ 的气泡图, 其中气泡尺寸代表干基高位热值相对大小

Fig.3 Higher heating values of the leaf samples on air-dried basis as a function of the atomic H/C ratio and the atomic O/C ratio, where the bubble sizes specify the relative magnitudes of the higher heating values of these samples

间。进一步而言, 植物叶片中氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 和氢碳摩尔比 $R_{H/C}$ 越高, 意味着其可燃组分中木质素含量越低。由于木质素热值远超过样品中半纤维素和纤维素的, 叶样干基高位热值随 $R_{O/C}$ 增加而降低。

由图4观察到, 样品挥发分和固定碳含量比值 VM_d/FC_d 与植物叶片中氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 存在关联。 VM_d/FC_d 随 $R_{O/C}$ 的增加基本呈增大趋势。 $R_{O/C}$ 越高意味着其木质素含量相对较低, 使得其热解生成的固定碳含量减少, 相应导致 VM_d/FC_d 增加。这与图2和图3中干基高位热值变化规律相符合: 由于 $\Delta H_{VM} < \Delta H_{FC}$, HHV_d 必然会随着 VM_d/FC_d 增加而呈下降趋势。以北美红杉和野牡丹样品为例, 其 VM_d/FC_d 分别为 3.01 和 4.45, 对应 HHV_d 则分别为 $24.01 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $17.48 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

上述分析还表明, 元素分析结果间接反映了叶片所含可燃组分的化学组成及其相对含量; 相应地, 干基高位热值 HHV_d 同样可以表示为 C、H 和 O 元素含量的函数。将若干样品干基高位热值与其 C、H 和 O 元素含量进行非线性拟合获得经验式:

$$HHV_d = 0.4478C_d + 1.4072H_d - 0.2837O_d \quad (1)$$

$$R^2 = 0.9575$$

式(1)中元素 C 和 H 系数为正值, 表明 C 和 H 元素对放热反应的贡献是正面的; 元素 O 前系数为负值, 则意味着该元素对燃烧放热有抑制作用^[9, 15, 23-24]。

以往报道的针对农林废弃物等生物质材料热值

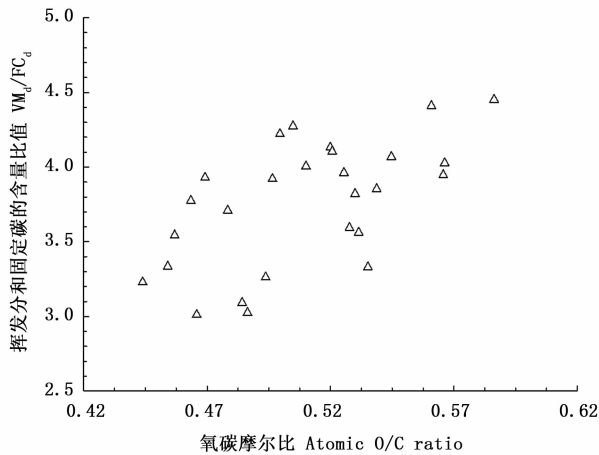


图4 植物叶片挥发分和固定碳的含量比值与氧碳摩尔比 $R_{O/C}$ 对应关系

Fig. 4 Dependence of the ratio of the content of volatile matter to that of the fixed carbon of various plant foliage to their atomic O/C ratio

经验式中 C_d 前系数在 0.2 ~ 0.4 之间变化, H_d 前系数范围在 0.9 ~ 1.6 之间, 而 O_d 前对应系数在 0.07 ~ 0.15 范围内变化^[8, 16, 22]。经验式 (1) 中 3 个系数取值与文献报道结果在量阶上高度一致。

客观来说, 虽然不同种类植物中三大组分的元素组成和热值相对稳定, 但它们的热解产物会因种类不同而有所变化。这导致不同种类样品的挥发分热值和固定碳热值会稍许波动。换句话说, 当不同植物样品生成的挥发分和固定碳的热值存在差异时, 基于工业分析结果的热值计算经验式的拟合度会降低。相比之下, 元素分析结果直接反映叶片中化学组成含量, 不涉及燃烧反应过程中的植物热解特性, 保证了基于元素分析结果的经验式可以更加精准地预测植物叶片的热值^[13, 16]。正因如此, 即使将 HHV_d 单独与样品碳元素含量 C_d 进行线性拟合也可以获得较好拟合度, 这在文献中已有报道^[9-10, 13]。

根据样品干基高位热值可以直接计算收到基热值, 具体算式为 $LHV_{ar} = HHV_d \times (1 - MC) - L_w \times (MC + 9H_{ar})$, 其中 L_w 为水分蒸发潜热 ($2.3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)。由图 5 可知, 由于新鲜植物叶片含水量较高, 收到基低位热值较低, 变化范围在 $2 \sim 13 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 间, 与文献中报道的木材和农林废弃物的低位热值 ($12 \sim 17 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) 相比低许多^[25-26]。样品干基高位热值越低或其含水量越高, 则其收到基低位热值越低。考虑到植物叶片氢元素含量 H_{ar} 较低, 加上 HHV_d 波动不大, 叶片收到基低位热值 LHV_{ar} 随

含水量增加呈线性降低, 并且其变化速率主要取决于干基高位热值的量阶。

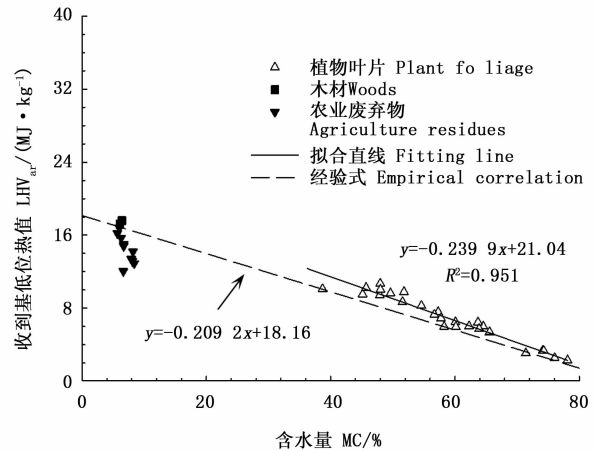


图5 新鲜植物叶片收到基低位热值随其含水量变化规律, 其中实心点为文献中报道的实验数据^[25-26]; 经验拟合式源自 Quaak 等的报道^[1]

Fig. 5 Lower heating values of fresh leaf samples as a function of their moisture content, where the filled dots represent the test results of Garivait *et al.*^[25] and Demirbas^[26], and the empirical correlation was sourced from Quaak *et al.*^[1]

在实际火灾场合, 植物自身水分及燃烧生成水分均以气态形式逸出, 因此植物的火灾危险性通常可以与收到基低位热值相关联^[1, 16]。由图 5 可知, 与文献报道的木材和农林废弃物相比 ($LHV_{ar} = 12 \sim 17 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[25-26], 新鲜树叶收到基低位热值要低很多, 其火灾危险性相应很低。树冠叶片的收到基低位热值越低, 意味着树冠火蔓延过程中需要吸收更多能量以蒸发树叶持有的水分, 这会导致树冠火蔓延难以维持甚至自动熄灭^[2]。对于凋落的植物叶片而言, 在干燥季节其含水量急剧下降, 导致地表火危险性显著增加; 由图 5 中拟合公式可知, $MC = 10\%$ 时, $LHV_{ar} \rightarrow 18.6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

以往的认识表明, 决定特定植物可燃物火蔓延的临界含水量与其干基高位热值密切相关^[27], 而木本植物叶片干基高位热值平均值高于现有林火蔓延计算模型中设定值 (即 $18.62 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[27-28]。据此可以推测, 其火蔓延临界含水量相对于通常疏松可燃物会较低。与大部分农林废弃物相比^[1, 5], 干基本植物叶片中氧碳摩尔比和氢碳摩尔比均较小, 其高位热值较高, 表明木本植物叶片 (尤其是处于凋零状态的) 具有潜在能源利用价值。

3 结论

选取了 27 种不同科属的木本植物叶片, 开展工

业分析、元素分析及热值测试。测试结果表明,木本植物叶片的干基高位热值 HHV_d 在 $17.48 \sim 24.01 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 间变化,平均值为 $21.16 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其中,同科属的木本植物叶片热值一般较为接近。干基高位热值受样品自身灰分含量的影响可以忽略。

分析表明,叶样干基高位热值波动与其挥发分和固定碳含量比值密切相关。叶片中挥发分和固定碳含量比值随着叶片中氧碳摩尔比增加而增大,并且可燃组分中固定碳相对含量与其木质素含量一致。随着氧碳摩尔比和氢碳摩尔比增加,木质素含量降低,导致样品成炭率降低以及干基高位热值相应减小。对于所涉木本植物叶片来说,其干基高位热值可以分别由经验式 $HHV_d = 0.189 \ 3VM_d + 0.369 \ 5FC_d$ 和 $HHV_d = 0.447 \ 8C_d + 1.407 \ 2H_d - 0.283 \ 7O_d$ 准确计算得到,相应还可以根据具体算法确定收到基样品热值。

参考文献:

- [1] Quaak P, Knoef H, Stassen H E. Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies [M]. Washington, DC: World Bank Publications, 1999.
- [2] 国家林业局森林防火办公室. 中国生物防火林带建设 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2003.
- [3] Tao J J, Wang H H, Chen S, *et al.* A study of the heating values of surface fuels in Guangdong forest areas [M]//Jamal Khatib, Energy, Environmental and Sustainable Ecosystem Development (EESSED 2015). Singapore: World Scientific Publishing, 2016, p 1. 6. 1 - 11.
- [4] 王寅, 王海晖, 朱凤, 等. 树叶组成的热解反应及热稳定性的理论解析 [J]. 林业科学, 2013, 48(11): 98 - 106.
- [5] 陶骏骏, 陈帅, 姚奉奇, 等. 植物焦炭氧化中的平行反应及其动力学解析 [J]. 化学学报, 2016, 74(1): 81 - 88.
- [6] Chen W H, Peng J, Bi X T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 44: 847 - 866.
- [7] GB/T 30727 - 2014. 固体生物质燃料发热量测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [8] Yin C Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses [J]. Fuel, 2011, 90(3): 1128 - 1132.
- [9] Vargas-Moreno J M, Callejón-Ferre A J, Pérez-Alonso J, *et al.* A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5): 3065 - 3083.
- [10] Susott R A, DeGroot W F, Shafizadeh F. Heat content of natural fuels [J]. Journal of Fire and Flammability, 1975, 6: 311 - 325.
- [11] 王立海, 孙墨珑. 小兴安岭主要树种热值与碳含量 [J]. 生态学报, 2009, 9(2): 953 - 959.
- [12] 宋广艳, 何念鹏, 候继华. 中国不同地带性森林乔木叶片热值特征及其影响因素 [J]. 林业科学研究, 2016, 29(1): 133 - 139.
- [13] Sheng C, Azevedo J L T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data [J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28(5): 499 - 507.
- [14] Özyüğüran A, Yaman S. Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis [J]. Energy Procedia, 2017, 107: 130 - 136.
- [15] Demirbas A. Calculation of higher heating values of biomass fuels [J]. Fuel, 1997, 76(5): 431 - 434.
- [16] Yang H, Yan R, Chen H, *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. Fuel, 2007, 86(12): 1781 - 1788.
- [17] Raveendran K, Ganesh A. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products [J]. Fuel, 1996, 75(15): 1715 - 1720.
- [18] Sekiguchi Y, Shafizadeh F. The effect of inorganic additives on the formation, composition, and combustion of cellulosic char [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(4): 1267 - 1286.
- [19] Xu M, Sheng C. Influences of the heat-treatment temperature and inorganic matter on combustion characteristics of cornstalk biochars [J]. Energy & Fuels, 2011, 26(1): 209 - 218.
- [20] Cordero T, Marquez F, Rodriguez-Mirasol J, *et al.* Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis [J]. Fuel, 2001, 80(11): 1567 - 1571.
- [21] Phichai K, Pragrobpondee P, Khumpart T, *et al.* Prediction heating values of lignocellulosics from biomass characteristics [J]. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2013, 79: 834 - 837.
- [22] Schmidt-Rohr K. Why combustions are always exothermic, yielding about 418 kJ per mole of O_2 [J]. Journal of Chemical Education, 2015, 92(12): 2094 - 2099.
- [23] Walters R N, Hackett S M, Lyon R E. Heats of combustion of high temperature polymers [J]. Fire and Materials, 2000, 24(5): 245 - 252.
- [24] Shi H, Mahinpey N, Aqsha A, *et al.* Characterization, thermochemical conversion studies, and heating value modeling of municipal solid waste [J]. Waste Management, 2016, 48: 34 - 47.
- [25] Garivait S, Chaiyo U, Patumsawad S, *et al.* Physical and chemical properties of Thai biomass fuels from agricultural residues [C]. Proceedings of the 2nd Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment. 2006.
- [26] Demirbas A. Effects of moisture and hydrogen content on the heating value of fuels [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2007, 29(7): 649 - 655.
- [27] Pyne S J, Andrews P L, Laven R D, *et al.* Introduction to wildland fire [J]. Forestry, 1998, 71(1): 82 - 82.
- [28] Wang H H. Analytical model for determining thermal radiance of fire plumes with implication to wildland fire [J]. Combustion Science and Technology, 2009, 181(2): 245 - 263.

(责任编辑:彭南轩)