

生質材料在熱分解過程中揮發物質散出的數值分析

Numerical Analysis for Volatile Release of Biomass during Pyrolysis Process

國立嘉義農專農機科副教授

林正亮
Jeng-Liang Lin

國立嘉義農專農機科副教授

洪大有
Tayo Hong

國立嘉義農專農機科副教授

艾群
Cyung Ay

摘要

農業廢棄物受熱後，揮發物質散出的模式，可考慮熱傳遞、質傳遞、和化學分解反應等因素，分析推導而得。其中，化學分解為大量獨立平行的一階反應，並假設反應參數中的頻率因素為常數，而活化能為常態分佈；熱傳遞則包含了顆粒內的熱傳導、顆粒表面的熱對流與熱輻射；質傳遞則為顆粒內揮發物質的擴散和顆粒表面的質量對流。熱傳遞分析結果顯示，顆粒的溫升大部份是由於熱輻射的效應；此外，本模式的分析結果亦可描述，生質顆粒在熱分解過程中，揮發物質散出的現象，且能明確區分在三個不同顆粒大小範圍內，影響揮發物質散出的控制因素。當顆粒粒徑小於 $30 \mu\text{m}$ 時，化學反應為主要控制因素，熱傳遞為次要控制因素；當顆粒粒徑介於 $30\text{-}3000 \mu\text{m}$ 時，熱傳遞為主要控制因素；當顆粒粒徑大於 $3000 \mu\text{m}$ 時，揮發物質散出主要是受限於揮發物質擴散的快慢，其次才是熱傳

關鍵詞：模式，熱傳遞，質傳遞。

ABSTRACT

A volatile release model of agricultural waste during heating period was developed by considering factors of heat transfer, mass transfer, and kinetics of decomposition. The kinetics of decomposition was assumed to be a large number of independent, parallel first-order reactions in which frequency factor to be a constant and activation energy to be large enough to be expressed as a normal distribution function. Heat conduction in particle and heat convection as well as radiation on particle surface were included in the heat transfer. Mass transfer was based on volatile diffusion in particle and mass convection on surface. Results of thermal analysis indicated that temperature rise of particle to be partially due to radiation. Solutions of the model were derived to describe the volatile release behavior of diomass. In

addition, the present analyses identify control mechanism of volatile release for three diameter ranges. As particle diameter smaller than 30 μ m, chemical kinetics was the limiting step with heat transfer to be a minor factor. Between 30-3000 μ m, the controlling factor was heat transfer. Above 3000 μ m, volatile release was limited largely by mass transfer and partially by heat transfer.

Keywords : Model, Heat transfer, Mass transfer.

一、前言

農產品在收穫或加工後所遺留的生質廢棄物，由於人口密度和環保意識的提高，所以必須有效快速的處理，以免造成污染而產生社會問題。農業廢物具有天然的不規則性，加上其為纖維質有機固體，燃燒是最有效的方式之一。因為在燃燒完整之下，其最終產物祇有二氧化碳、水蒸汽、和少量的天然無機物，而且燃燒產生的熱能更可應用於農產加工上。一般而言，纖維質有機固體之燃燒過程依序有乾燥、揮發物質的產生、揮發物質的燃燒、固定碳的燃燒等四個程序。對於生質材料而言，揮發物質一般佔有 70-80wt% 左右 (Ebeling and Jenkins, 1985)，而且熱分解所需時間約為全部燃燒時間的 30% (林, 1993)，加上大部份燃燒熱能的產生是由於揮發物質的燃燒，所以在分析探討生質材料的燃燒時，熱分解是最重要不可忽略的程序之一。生質材料在熱分解過程中，揮發物質的產生是非常複雜的。雖然很多研究係以一階單一反應來模擬整個熱分解過程 (林, 1994; Antal et al., 1980)，但因其中包含大量可能的化學反應和物理變化，加上生成物種類很多，譬如氣體和焦油等 (Shafizadeh, 1982)，所以一階單一反應的模式中，反應參數會隨著實驗條件而變動，活化能也會被低估 (Anthony et al., 1975)，甚至無法說明揮發物質的生成量和其最終溫度是有關連的現象。雖然 Balci et al. (1993) 以活化能隨著反應的進行而增加的模式，以模擬熱分解反應中較弱的鍵先被打斷以釋放出低分子量的揮發氣體，而後打斷較強鍵的現象才發生，但是活化能和反應程度間的關係必須先行假設再以實驗數據求得其係數，因此大量獨立的平行一階反應 (Parallel first-order reaction)，如下所示，更適於描述整個熱分解過程中揮發物質產生的現象。

$$dV_i / dt = k_i (V_i^* - V_i) \quad (1)$$

其中

V_i^* : 特定反應 "i" 中揮發物質在時間為無限大時的產生量, %

V_i : 在特定時間內特定反應 "i" 中揮發物的產生量, %

k_i : 反應速率, sec^{-1}

若 k_i 以 Arrhenius 表示, 則

$$k_i = k_{o,i} e^{E_i/RT} \quad (2)$$

其中

$k_{o,i}$: 頻率因素 (Frequency Factor), sec^{-1}

E_i : 活化能 (Activation Energy), J/kmole

R : 通用氣體常數, J/kmole.K

T : 絕對溫度, K

將方程式 (1) 對時間積分, 可得特定反應 "i" 的揮發物質產生量為

$$\frac{V_i^* - V_i}{V_i^*} = \exp \int_0^t -k_i dt \quad (3)$$

為簡化分析起見，這些獨立平行的一階反應之頻率因素可假設為一常數，即 $k_{o,i} = k_o$ ；又因參與反應數目龐大，故將活化能表成一常態分布函數，即

$$f(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4)$$

其中 E_m 為活化能之平均值， σ 為標準差。

將方程式 (3) 對活化能積分，可得全部揮發物質在特定時間內的產生量為

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \int_0^t \exp \left[\int_0^t -k_o e^{E/RT} dt \right] f(E) dE \quad (5)$$

其中

V^* : 揮發物質在時間為無限大時的產生量, %

V : 在特定時間內揮發物的產生量, %

由方程式 (5) 得知，揮發物質的產生與溫度的

高低有很大的關係：溫度愈高，產生量愈大。此外，揮發物質在顆粒內的擴散速率亦對揮發物質的散出率有決定性的影響。Lin and Keener(1991)分析玉米穗軸燃燒的研究指出，大顆粒揮發物質散出所需的時間是由熱傳遞所控制，但小顆粒則是由化學反應所控制，其它以別種材料為研究對象的結果也出現類似的結論(Agarwal et al.,1984;Huff,1985)。Essenhigh(1963)應用Darcy equation來分析物質流過多孔隙介質而得知，揮發物質散出所需的時間和顆粒直徑的平方成正比。另外，LaNauze(1982)在以質傳遞為控制因素的情形下，忽略熱傳遞的影響，並對較大顆粒的煤進行理論研究，亦得到上述的結果。Essenhigh(1981)也發現，微小顆粒溫升所需時間遠小於其揮發物質散出時間，亦能支持此結果。因此，揮發物質散出所需的時間和顆粒直徑大小的關係可以表成

$$t_v = k_r d_0^n \quad (6)$$

其中

t_v ：揮發物質散出所需的時間，sec

d_0 ：顆粒的初始直徑，m

k_r ：比例常數

若揮發物質散出的控制因素是熱傳遞、或質傳遞、或兩者並存，則此三種情形的指數n值大約為2；若揮發物質散出的控制因素為化學分解反應，則n值將為零。

Misra and Essenhigh(1988)也曾探討過煤的熱分解過程，其揮發物質散出的特性與熱傳遞、化學反應、和質傳遞的關係而得知：當顆粒直徑小於 $50 \mu\text{m}$ 時，化學反應為其主要控制因素而質傳遞為次要控制因素；在 $50\text{-}2500 \mu\text{m}$ 範圍內，熱傳遞為主要控制因素；在 $2500 \mu\text{m}$ 以上時，質傳遞為主要控制因素。但在上述研究中，熱傳遞模式並未包含熱輻射，而在Levie et.al.(1988)研究中指出，受熱顆粒在燃燒過程中約有90%的熱量是來自熱輻射，而且其採用的化學反應模式為一階單一反應，如前所述一階單一反應其反應參數會隨著實驗條件變動及活化能被低估的結果，因而可能造成熱分解過程並非由化學反應控制的不正確推論。因此，本研究在建立熱分解過程中揮發物質散出的模式時，熱傳遞包含了熱傳導、熱對流、和熱輻射；熱分解則係以大量獨立平行的一階反

應來作描述；質傳遞則以顆粒內揮發物質由濃度高擴散至濃度低及顆粒表面的質量對流現象為探討重點。

雖然農產廢棄物形狀差異很大且不規則，但由擴散原理(Diffusion theory)得知，顆粒尖銳處就像微小顆粒般會快速燒光，在燃燒過程中會逐漸成為圓球形(Avedesian and Davidson,1973)。另外Choi and Gavalas(1993)研究非圓球形顆粒的燃燒發現，當顆粒方向比(aspect ratio)在1到3之間時，燃燒所需時間之差異小於20%，因此以圓球形為基礎的理論分析應可得到合理的結果。因此，本研究是以圓球形顆粒為基礎，探討在燃燒過程中，球形顆粒受熱溫度上升產生揮發物質後，揮發物質擴散出顆粒外的現象，並分析揮發物質散出的控制因素。

二、揮發物質散出的模式

(一)物理系統

當一生物質顆粒進入一高溫流場後，由於外部的熱對流與熱輻射和內部的熱傳導，顆粒的溫度將會逐漸升高。顆粒受熱後，會以方程式(1)所述的熱分解過程而產生揮發物質。一般而言，揮發物質濃度高處會往濃度低處擴散。雖然剛開始時，揮發物質可能向顆粒內部擴散，但隨著內部溫度逐漸上升，顆粒內揮發物質濃度亦逐漸升高，最後揮發物質會向顆粒外散出。揮發物質產生的速率是取決於方程式(5)中的 k_0 、E、和T。其中， k_0 和E是材料本身的特性，而T是顆粒的溫度。一般在理論分析中，若Biot number(B_i)小於0.1時，可將顆粒之溫度視為均勻分布，但對於較大的顆粒，此項假設將會產生很大的誤差。因此，本研究將以非等溫顆粒為對象，而其溫度分布是由顆粒的熱性質（熱擴散係數、熱傳導係數、放射係數）與高溫流場的熱傳遞（流場溫度、熱對流係數）所決定。另外，揮發物質的散出現象則以流體流過多孔隙顆粒描述之，並以質量擴散係數作為可調整參數，用以探討質傳遞在揮發物質散出的效應。

(二)數學模式

熱傳遞：對球形物體（直徑為 $2r$ ）而言，在計算其溫度分布和時間的關係 $T(r,t)$ 時，系統的控制方

程式為圓球座標徑向的暫態熱傳導方程式，則系統方程式為

$$\frac{\alpha}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial T}{\partial r}) = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (7)$$

假設顆粒在進入高溫流場前為一均勻等溫分布，進入流場後之熱對流係數為一常數，則系統控制方程式的初始和邊界條件為

$$T(r, 0) = T_i \quad (8a)$$

$$k_p (\partial T / \partial r)_{r=r_s} = h(T_\infty - T_s) + \sigma_r \varepsilon (T_s^4 - T_s^4) \quad (8b)$$

$$(\partial T / \partial r)_{r=0} = 0 \quad (8c)$$

其中

- α : 生質顆粒的熱擴散係數, m^2/s
- T_i : 顆粒之初始溫度, K
- T_∞ : 高溫流場之溫度, K
- K_p : 顆粒之熱傳導係數, $W/m.K$
- h : 顆粒與流場間的熱對流係數, $W/m^2.K$
- ε : 放射係數 (emissivity)
- σ_r : Stefan-Boltzmann 常數, $W/m^2.K^4$
- T_s : 顆粒之表面溫度, K

熱分解：熱分解是大量獨立平行的一階反應。在反應速率不為常數的情形下，揮發物質在時間為 t^n 和 t^{n+1} 的產生量分別為 V^n 和 V^{n+1} ，則

$$\frac{V^{n+1} - V^n}{V^{n+1} - V^n} = \int_0^{t^{n+1}} \exp \left[\int_{t^n}^{t^{n+1}} -k_o e^{\frac{E}{RT}} dt \right] f(E) dE \quad (9)$$

質傳遞：揮發物質在圓球形顆粒內的質傳遞與熱傳遞的數學模式相似。在分析揮發物質濃度和時間的關係 $W(r, t)$ 時，其差別僅在於顆粒內有揮發物質的產生項，但在熱傳遞上顆粒內並無熱能的產生。因此，質傳遞系統方程式為

$$\frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial W}{\partial r}) + G = \frac{\partial W}{\partial t} \quad (10)$$

假設顆粒在進入高溫流場前揮發物質濃度為零，進入流場後之質量對流係數為一常數，則系統控制方程式的初始和邊界條件為

$$W(r, 0) = 0 \quad (11a)$$

$$D(\partial W / \partial r)_{r=r_s} = k_c (W_\infty - W_s) \quad (11b)$$

$$(\partial W / \partial r)_{r=0} = 0 \quad (11c)$$

其中

- D : 揮發物質在顆粒內的擴散係數, m^2/s
- W : 揮發物質的濃度, kg/m^3
- G : 揮發物質在單位體積內的產生率, $kg/m^3.s$
- k_c : 顆粒表面的質量對流係數, m/s

W_∞ : 揮發物質在無限遠處的濃度, kg/m^3

W_s : 揮發物質在顆粒表面的濃度, kg/m^3

由方程式 (10) 和 (11) 可得到揮發物質在顆粒內的濃度和時間的關係，再應用顆粒表面濃度和質量對流係數，可求得揮發物質在任意時間的瞬間散出率為

$$m_t = 4\pi r_s^2 K_c (W_\infty - W_s) \quad (12)$$

所以，受熱顆粒的揮發物質在經過特定時間內的總散出量為

$$M_t = \int_0^t m_t dt \quad (13)$$

(三) 差分方程式

將上述方程式以有限差分法轉換成差分方程

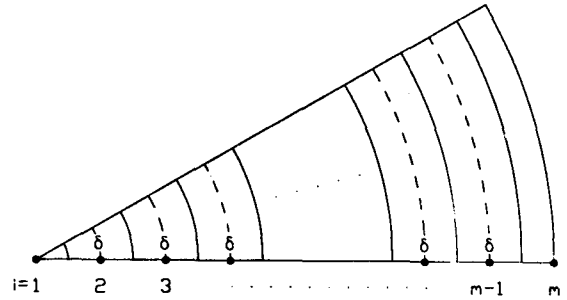


圖 1. 圓球形有限差分表示法之符號

式。徑向採用中間差分法 (Central finite-difference)，時間則採後向差分法 (backward finite-difference)。若將圓球切割成 m 個球殼如圖 1 所示，且中心塊之半徑和最外層之厚度為中間部份球殼厚度 (δ) 之半，則中間部份球殼 ($i=2, \dots, m-1$) 的熱傳遞差分方程式為

$$\frac{1}{\alpha} \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = \frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\delta^2} + \frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{(i-1)\delta^2} \quad (14)$$

再以 fictitious node 法配合邊界條件，可得中心點 ($i=1$) 和表面 ($i=m$) 之差分方程式分別為

$$\frac{1}{\alpha} \frac{T_1^{n+1} - T_1^n}{\Delta t} = 6 \frac{T_1^n - T_1^n}{\delta^2} \quad (15)$$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{T_m^{n+1} - T_m^n}{\Delta t} = \frac{T_{m-1}^n - 2T_m^n + T_{m+1}^n}{\delta^2} + \frac{T_{m+1}^n - T_{m-1}^n}{(m-1)\delta^2} \quad (16a)$$

其中

$$T_{m+1}^n = T_{m-1}^n + \frac{2\delta}{k_p} \{ h(T_\infty - T_m^n) + \sigma_r \varepsilon [T_s^4 - (T_m^n)^4] \} \quad (16b)$$

若時間間隔 Δt (從 t^n 到 t^{n+1}) 很短，則可假設點 "i" 的溫度變動很小。將方程式 (1) 對 Δt 積分，並考慮整體的化學反應，可得在時間為 t^{n+1} 時，

若時間間隔 Δt (從 t^n 到 t^{n+1})很短,則可假設點“i”的溫度變動很小。將方程式(1)對 Δt 積分,並考慮整體的化學反應,可得在時間為 t^{n+1} 時,揮發物質之產生量為

$$V_i^{n+1} = V^* - (V^* - V_i^n) \int_0^{\Delta t} \exp[-k_e e^{-E/RT} \Delta t] f(E) dE \quad (17)$$

質傳遞的差分方程式與熱傳遞相似,差異僅在於質傳遞中有物質生項,則中間部份球殼($i=2, \dots, m-1$)的質傳遞差分方程式為

$$\frac{1}{D} \frac{W_i^{n+1} - W_i^n}{\Delta t} = \frac{W_{i-1}^n - 2W_i^n + W_{i+1}^n}{\delta^2} + \frac{W_{i+1}^n - W_{i-1}^n}{(i-1)\delta^2} + \frac{G_i^n}{D} \quad (18a)$$

其中 G_i^n 為揮發物質在點“i”之單位體積的產生率
 $G_i^n = (V_i^{n+1} - V_i^n) \rho_p / \Delta t$ (18b)

其中 ρ_p 為顆粒的密度(kg/m^3)。再以 fictitious node 法配合邊界條件,可得中心點($i=1$)和表面($i=m$)之差分方程式分別為

$$\frac{1}{D} \frac{W_1^{n+1} - W_1^n}{\Delta t} = 6 \frac{W_2^n - W_1^n}{\delta^2} + \frac{V_m^{n+1} - V_m^n \rho_p}{D \Delta t} \quad (19)$$

$$\frac{1}{D} \frac{W_m^{n+1} - W_m^n}{\Delta t} = \frac{W_{m-1}^n - 2W_m^n + W_{m+1}^n}{\delta^2} + \frac{W_{m+1}^n - W_{m-1}^n}{(m-1)\delta^2} + \frac{V_m^{n+1} - V_m^n \rho_p}{D \Delta t} \quad (20a)$$

其中

$$W_{m+1}^n = W_{m-1}^n + \frac{2k_c \delta}{D} (W_\infty - W_m^n) \quad (20b)$$

則揮發物質在時間為 t^n 時,揮發物質的總散出量為

$$M_n = \sum_{i=1}^m 4\pi r_i^2 k_c \Delta t (W_\infty - W_m^n) \quad (21)$$

四、解析程序

在以上熱傳遞與質傳遞的差分方程中,其解析結果之誤差值和 δ^2 與 Δt 的大小成正比,球殼厚度和時間間隔愈小誤差愈小,但是計算時間愈長,因熱傳遞模式包含非線性的熱輻射,若以隱性法(implicit method)解析,則球殼的溫度為非線性聯立方程式,因此本研究解析過程是採用顯性法(explicit method)所以在決定 δ 和 Δt 時必須滿足在內部點 $\alpha \Delta t / \delta^2$ 小於0.5和在邊界點 $\alpha \Delta t / \delta^2 (1+B_1)$ 小於0.5的條件,才能有穩定的解答(Ozisik,1993),因此在解析過程中,先決定 δ ,再選擇最大的時間間隔,以縮短計算所需時間。

由於方程式(17)的積分雖然為單邊無限積

分,Raman et al.(1981)則以 $E_m \pm 2\sigma$ 的範圍來簡化估算,其涵蓋範圍為95.5%。本研究之積分上下限則取活化能的平均值加減四個標準差,故涵蓋範圍可達99.99%。若以梯形法則(Trapezoidal rule)計算,結果顯示點數在11點以上時,積分值就無明顯改善,所以取11點的梯形法則來完成方程式(17)的積分。

故計算農業廢棄物在熱分解過程中揮發物質的散出量的程序如下:選定一特定直徑的顆粒,再決定球殼切割數,然後計算時間推進的最大間隔,就可以計算每一球殼的溫度。當球殼溫度決定後,就可計算該球殼在每一推進時間間隔內,揮發物質的產生量。配合質傳遞方程式,便可算出每一球殼的揮發物質濃度和時間的關係。最後,再以顆粒表面揮發物質濃度和質量對流係數的設定值,而得到揮發物質的散出量。

三、結果與討論

為了分析輻射對於生質顆粒在高溫流場中溫

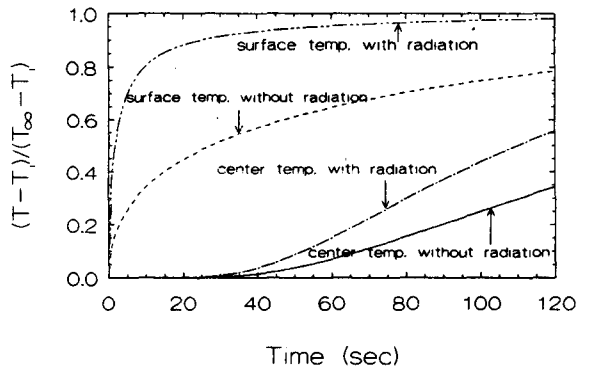


圖 2. 熱輻射對大顆粒(直徑 = 30mm)之表面溫度及中心溫度的影響

升的影響,僅就上述數學模式中熱傳遞部份的方程式解析之,而邊界條件分別為僅考慮熱對流和同時考慮熱對流熱輻射兩種情況來討論。選用的參數數值採用一般燃燒操作狀況和參考相關文獻報告(林,1994),其數值如下:顆粒初溫為300 K、熱擴散係數為 $3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、熱傳導係數為 $0.142 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、放射係數為0.9、流場溫度為1000 K、流場與顆粒間之熱對流係數為 $30 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 。對

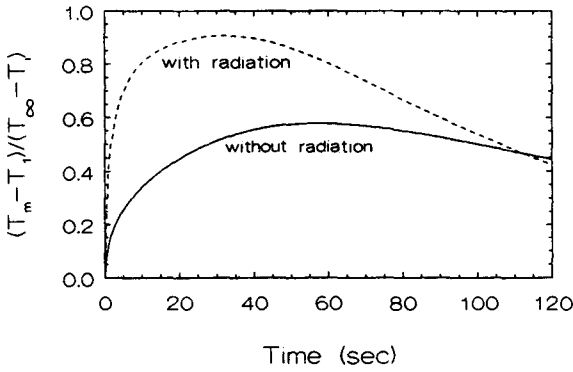


圖 3. 熱輻射對大顆粒 (直徑 = 30mm) 之表面及中心溫差的影響

於直徑為 30mm 的較大顆粒，球殼切割數為 51，時間的推進間隔為 0.01 秒，在考慮有無熱輻射的情況下，其表面溫度和中心溫度隨時間變化的關係如圖 2 所示，熱輻射對於大顆粒的溫升有絕對的影響。圖 3 為顆粒表面和顆粒中心的溫差隨時間的變化：若計入熱輻射，溫差急遽升高至流場溫度與顆粒初溫之差的 90%；若不考慮輻射，此對應值為 60%。因為大顆粒表面溫度受到輻射的作用很快的就達到穩定，但其內部的溫升受到熱傳導的限制，所以上升速率較慢。當選定小顆粒直徑為 0.3mm 時，球殼切割數仍為 51，但時間的推進間隔縮短為 2×10^{-6} 秒，則其溫度隨時間變化的關係如圖 4 所示，顆粒的溫升有相當大的部份是由於

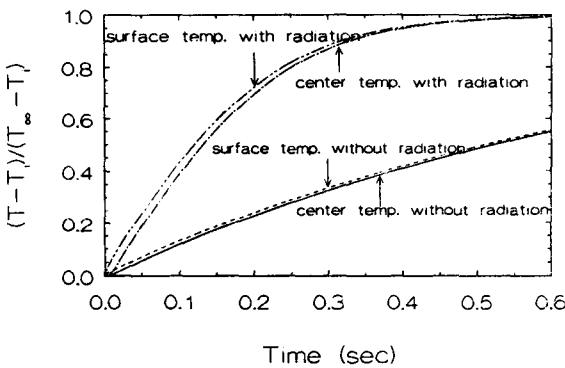


圖 4. 熱輻射對小顆粒 (直徑 = 0.3mm) 之表面溫度及中心溫度的影響

輻射的效應。另外，圖 4 亦指出顆粒表面和顆粒中心的溫差很小。圖 5 更指出，即使計入熱輻射，表面與中心的最大溫差僅為流場溫度與顆粒初溫之

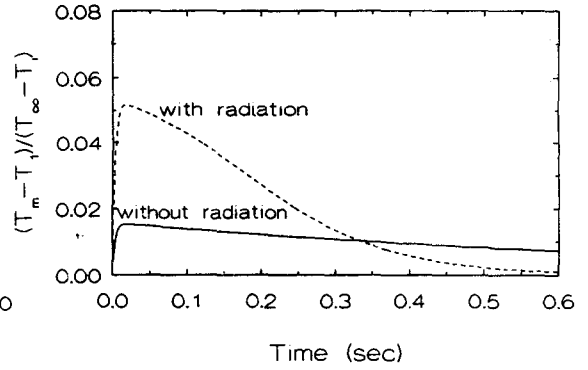


圖 5. 熱輻射對小顆粒 (直徑 = 0.3mm) 之表面及中心溫差的影響

差的 5%。由前述溫差分析中可歸納出，輻射效應在溫升前期雖會擴大顆粒的內外溫差，但也會加速顆粒溫度的均勻。故在探討熱分解過程時，不論是否考慮熱輻射，假設大顆粒的溫度為均勻分布，則產生很大誤差；將極小顆粒當成等溫分布，則可得到合理的結果。又因熱輻射對於顆粒的溫升有很大影響，故在分析熱分解時，不應將其省略。

探討揮發物質散出的現象時，除了熱傳遞所需的參數外，仍需將可能的其它參數數值範圍代入所推導的理論模式中。參數的基準值參考相關文獻中的數值 (林, 1994; Chan et al., 1985)，其數值如下：揮發物質含量 80wt%、頻率因素為 $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、活化能平均值和標準差分別為 100 和 5kJ/mole、揮發物質在顆粒內的擴散係數為 110^{-6} m^2

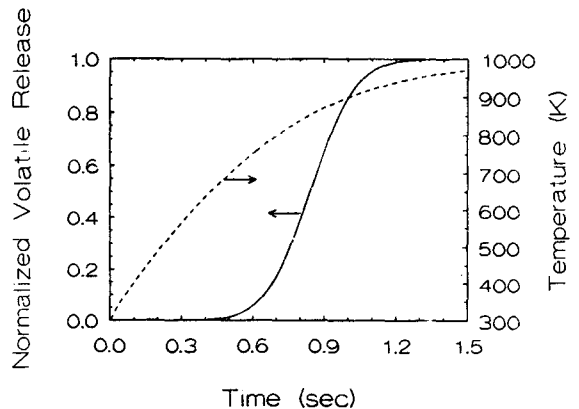


圖 6. 揮發物的散出量和顆粒溫度對時間的關係 (直徑 = 1.0mm)

/s、流場與顆粒間之質量對流係數假設為 3×10^{-3} m/s。以下分別就生質材料在高溫流場中揮發物質散出的現象進行分析和討論。

圖 6 為顆粒直徑 1mm 的揮發物質之散出量和顆粒溫度對時間的關係。揮發物質在 0.3 秒後才開始散出，而約在 1.2 秒時完成，但此時顆粒溫度仍在持續上升，對於比 1mm 大的顆粒結果均與此

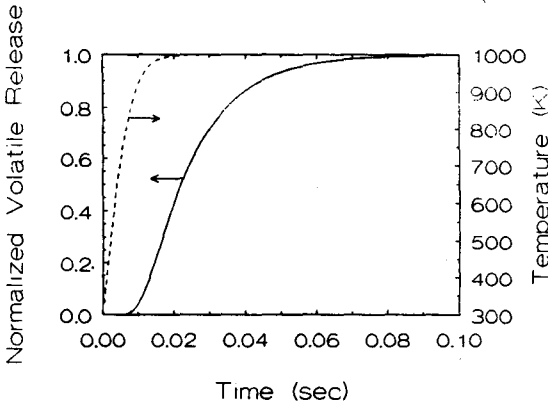


圖 7. 揮發物的散出量和顆粒溫度對時間的關係

類似。圖 7 為顆粒直徑 0.01mm 的揮發物質之散出量和顆粒溫度對時間的關係。揮發物質在 0.01 秒後開始散出，而約在 0.07 秒時完成，但顆粒溫度在 0.02 秒時就已達到穩定。所以，揮發物質的散出可說是在等溫情況下完成，這點和 Essenhigh(1981) 的研究結果類似，且顆粒愈小，揮發物質在等溫狀態下散出的情況愈明顯。

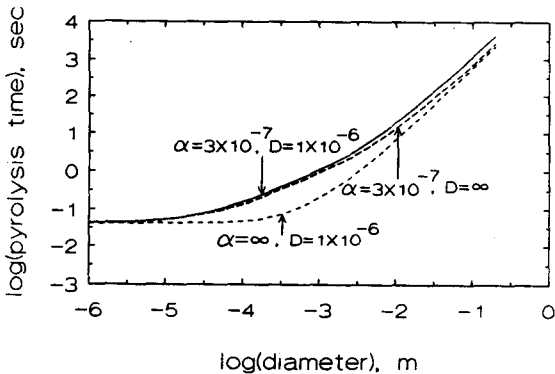


圖 8. 顆粒的傳遞特性和顆粒大小對揮發物散出所需時間的影響

圖 8 為揮發物質散出量達 95% 所需時間與顆粒大小的關係。在三條曲線中，最上面的曲線係採用如前所述的基準值，當作其熱擴散係數和質量擴散係數；中間的曲線則取質量擴散係數為無限大，亦即揮發物質產生後，可立即散出顆粒外；最下面的曲線則取熱擴散係數為無限大，亦即顆粒溫度可立刻達到流場溫度，所以熱分解是在流場溫度下完成。結果顯示：最上面和中間這兩條曲線幾乎是重疊，僅在大顆粒下分間，而且有顆粒愈大、分開愈遠的趨勢。但在圖示之顆粒大小範圍內，這兩條線幾乎平行。最下面的曲線則在直徑很小時與前兩條曲線重疊，然後分開，但在較大顆粒時又漸趨近平行於前兩條曲線。由此結果可歸納出，極小顆粒 ($30 \mu\text{m}$ 以下) 的熱分解不受熱擴散係數和質量擴散係數的影響，而以化學反應為其主要控制因素。若以設定的頻率因素和活化能數值計算，熱分解部份所需耗費時間為 0.042 秒，這和理論模式的模擬結果相符合。所以，極小顆粒的揮發物質散出率僅與本身熱分解反應參數有關，而與其它性質的關係很小。但在顆粒稍大時 ($30\text{-}3000 \mu\text{m}$)，熱擴散係數為主要控制因素，因為熱擴散係數的存在會使揮發物質散出所需時間大增，而質量擴散係數的存在並無此現象。在顆粒大於 $3000 \mu\text{m}$ 時，三條曲線幾乎平行，且其斜率約等於 2，但是無法明確分辨是熱傳遞或質傳遞為主要控制因素，此結果與文獻所述相符合 (Huff, 1985)。

圖 9 是流場溫度分別為 800、1000 和 1200K 三

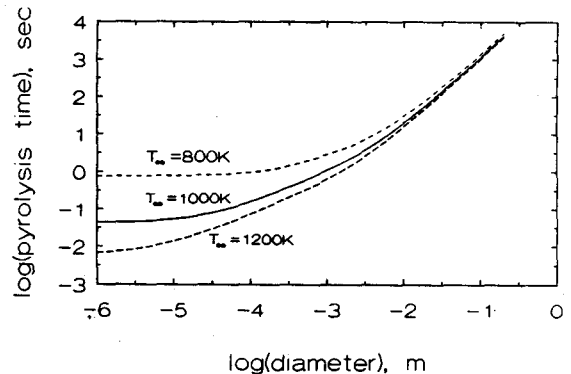


圖 9. 流場溫度和顆粒大小對揮發物散出所需時間的影響

種環境下，顆粒受熱後揮發物質散出所需時間與顆粒大小的關係。結果顯示，流場溫度對於較大顆粒的揮發物質散出現象並無作用，因為兩條曲線在大顆粒下幾乎重疊。所以，顆粒最終溫度的高低對於揮發物質的散出已無影響，此結果亦可從圖 6 中得知。因揮發物質散出完成時，顆粒溫度仍持續上升。但是，流場溫度對於小顆粒的影響極為顯著，其原因是小顆粒受化學反應控制，而化學反應的快慢和溫度有絕對的關係示於方程式 (2)。另外，由圖 8 中亦得知：若大顆粒的質量擴散係數無限大，其曲線漸漸平緩（雖然在可能範圍內並不明顯），所以熱傳遞控制因素應逐漸減弱。因此，從圖 8 和圖 9 可推論：在顆粒小於 30 μm 時，化學反應為主要控制因素而熱傳遞為次要控制因素；顆粒在 30-3000 μm 之間時，熱傳遞為控制因素；當顆粒大於 3000 μm 時，揮發物質散出主要是受限於揮發物質擴散的快慢，其次才是熱傳遞。

四、結 論

生質顆粒在高溫流場中，揮發物質散出的微觀現象，經考慮熱傳遞、化學分解反應、和揮發物質的擴散等因素，以理論分析配合有限差分法解析而得。在包含熱輻射效應的熱傳遞分析中得知：熱輻射對於受熱顆粒的溫升有絕對的影響，所以不應在模式分析中將其省略；極小顆粒在揮發物質散出的過程中可視為等溫，而大顆粒的溫度則非均勻分布。此外，本研究模式亦能判定熱傳遞、化學分解反應、和揮發物質的擴散等三種因素，在揮發物質散出的過程中所扮的角色。當顆粒小於 30 μm 時，化學反應為主要控制因素而熱傳遞為次要控制因素；顆粒在 30-3000 μm 之間時，熱傳遞為控制因素；當顆粒大於 3000 μm 時，揮發物質散出受限於擴散的程度應大於受限於熱傳遞。

誌 謝

本研究由國科會經費補助 NSC-83-0409-B-021-004，使研究得以順利完成，謹致謝忱。

參考文獻

1. 林正亮。1993. Experimental study on combustion response of corncobs in a fluidized bed. 農業機械學刊 2(2):27-36.
2. 林正亮。1994。圓柱形生質材料的熱分解。農業機械學刊 3(1):47-55.
3. Agarwal, P.K., W.E.Genetti, and Y.Y. Lee. 1984. Model for devolatilization of coal particles in fluidized beds. Fuel 63:1157-1165.
4. Antal, M.J., H.L. Friedman, and F.E. Rogers. 1980. Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam. Combustion Science and Technology 21:141-152.
5. Anthony, D.B., J.B. Howard, H.C. Hottel, and H.P. Meissner. 1975. Rapid devolatilization of pulverized coal. 15th Symposium on Combustion, pp.1303-1317. Pittsburgh, PA: The Combustion Institute.
6. Avedesian, M.M. and J.F. Davidson. 1973. Combustion of carbon particles in a fluidized bed. Trans. Instn. Chem. Engrs. 51:121-131.
7. Balci, S., T. Dogu, and H. Yucel. 1993. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. Ind. Eng. Chem. Res. 32:2573-2579.
8. Chan, W.C.R., M. Kelbon, and B.B. Krieger. 1985. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. Fuel 64:1505-1513.
9. Choi, M.K. and G.R. Gavalas. 1993. A theoretical study of combustion of nonspherical particles. Combust. Sci. and Tech. Res. 89:9-26.
10. Ebeling, J.M. and B.M. Jenkins. 1985. Physical and chemical properties of biomass fuels. Trans. ASAE 28 (3):898-902.
11. Essenhigh, R.H. 1963. The influence of coal rank on the burning times of single captive particles. J.Eng. Power 85:183-190.
12. Essenhigh, R.H. 1981. in M.A. Elliott (ed). Chemistry of coal utilization. 2nd Supplement Vol. pp. 1153-1312. New York : John Wiley and Sons.
13. Huff, E.R. 1985. Fundamental of thermochemical biomass conversion. ed.Overend, R.P., T.A. Milne,