

松木粉加压热解气化动力学特性

冯宜鹏^{1,2}, 王小波¹, 赵增立^{1*}, 李海滨¹, 郑安庆¹, 黄振¹

(1.中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了研究松木粉的加压气化特性, 在加压热天平上分别进行了 N₂、CO₂+N₂ 气氛下松木粉加压热解/气化试验, 使用 Malek 法推断最概然机理, 研究了反应压力与对热解/气化特性和动力学参数的影响。结果表明: 压力对松木粉热解/气化过程有显著影响。N₂ 气氛下, 压力的增大抑制了挥发分的析出, 最大失质量由 73.8%减小至 71.4%; Malek 法推断出二级反应级数和随机成核分别为加压热解第 1、第 2 段最概然机理; 热解第一段活化能由压力为 0 时 41.15 kJ/mol 增大至 0.9 MPa 时的 52.41 kJ/mol。在 CO₂+N₂ 气氛下, 热解阶段压力的增大抑制挥发分的析出; 半焦气化阶段, 压力的增大促进气化反应的进行, 使失质量速率峰值由 0.101%/K 增大至 0.162%/K, 且出现温度降低; 二维扩散(圆柱形对称)为加压气化最概然机理; 随着压力的提高, 在碳转化率较高时, 半焦 CO₂ 气化速率逐渐提高。该文结果可为生物质的高效、清洁利用提供参考依据。

关键词: 生物质; 动力学; 气化; 加压; 热重分析

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.02.030

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-02-0205-07

冯宜鹏, 王小波, 赵增立, 李海滨, 郑安庆, 黄振. 松木粉加压热解气化动力学特性[J]. 农业工程学报, 2016, 32(2): 205-211. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.02.030 http://www.tcsae.org

Feng Yipeng, Wang Xiaobo, Zhao Zengli, Li Haibin, Zheng Anqing, Huang Zhen. Kinetics characteristics of pressurized pyrolysis and gasification of pine powder[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(2): 205-211. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.02.030 http://www.tcsae.org

0 引言

随着化石能源的日益枯竭与环境污染的加剧, 生物质气化技术作为一种清洁高效的生物质能利用技术正日益受到广泛的关注与研究^[1-2]。生物质气化过程主要分为挥发分析出与半焦气化 2 个阶段^[3-4], 研究这 2 个反应阶段的动力学特性对探讨气化反应机理、优化气化工艺参数和设计气化装置有极为重要的作用。

热重分析法被广泛的用于研究热化学反应, 是研究固体燃料热解/气化特性与反应动力学的重要手段。Jeguiri 等^[5]研究了不同生物质的热解特性与动力学特性, 结果表明采用两步法计算热解动力学参数较好。Gonzalez 等^[6]使用 TG-MS 研究了 6 种生物质原料的热解与水蒸气气化特性, 结果显示不同原料气化特性差异较大, 且使用缩核模型计算动力学参数较为合适。肖瑞瑞等^[7]采用 TG 研究生物质半焦气化反应动力学特性, 并对比了不同动力学模型的拟合效果。Haykiri-acma 等^[8-9]研究了生物质在不同气氛下的气化动力学特性, 结果显示气化反应率在 75%~94%之间, 活化能在 21.3~96.0 kJ/mol 之间。

但是, 现今主要研究大多是在常压条件下进行的, 而使用高压热天平对于生物质加压气化进行的研究相对较少。相对于常压气化, 加压气化具有产气热值高、处理量大等优点, 能够有效地提高反应器利用效率, 减少反应器体积, 有利于气化技术的工业化应用^[10-11]。肖军等^[12]在自制加压热重上研究了生物质热解与水蒸气气化特性, 结果表明压力的增加对水蒸气气化有促进作用。Sircar 等^[13]研究了 0~1 MPa 压力下半焦反应特性以及压力对传质与内反应速率的影响。但是, 在 CO₂ 气氛下进行加压气化试验的研究极少。本文采用高温高压热重天平, 在 N₂、CO₂+N₂ 两种反应气氛下, 研究了反应压力对松木粉的加压热解/气化特性的影响, 推断出了加压条件下热解/气化的最概然机理, 并计算了不同压力下的热解/气化动力学参数, 为生物质加压气化工艺参数优化与装置设计提供了基础数据。

1 试验装置、条件与分析方法

1.1 材料与装置

试验以产自广州地区的松木为原料, 粉碎后, 使用 60~80 目的标准筛筛选, 烘箱 105℃条件下烘干 12 h 备用, 原料的元素分析与工业分析等结果如表 1 所示。试验使用的热天平为德国 Linseis 公司所生产的 D-75223 型高温高压热天平, 可获得 TG、DTG 曲线, 该仪器测量精度为 1 μg, 温度范围为 0~1 600℃, 压力范围为 0~2 MPa。

收稿日期: 2015-07-20 修订日期: 2015-12-10

基金项目: 广东省科技计划项目(2012B05050007)

作者简介: 冯宜鹏, 男, 河南人, 博士生, 主要从事生物质与废弃物气化研究。北京 中国科学院大学, 100049。Email: fengyp@ms.giec.ac.cn

※通信作者: 赵增立, 男, 山西人, 研究员, 博士生导师, 从事废弃物处理与资源化利用技术的研究。广州 中国科学院广州能源研究所, 510640。

Email: zhaozl@ms.giec.ac.cn

表1 松木粉成分分析
Table 1 Chemical composition of pine powder

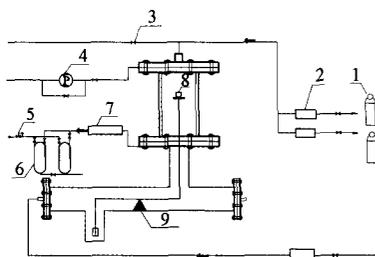
元素分析 Ultimate analysis /%				工业分析 Proximate analysis /%			低位热值 Low heating value Q_{LHV} / (MJ·kg ⁻¹)
C	H	N	S	挥发分 Volatile	固定碳 Fixed carbon	灰分 Ash	
44.51	4.83	0.2	0.01	86.1	12.6	1.3	17.8

注: 以干燥基为基准。

Note: Calculated on dry basis.

1.2 试验条件

热解试验气氛为99.99%的高纯氮气, 氮气流量为88 L/h; CO₂气化试验气氛为高纯氮气与CO₂混合气, 其中氮气流量为88 L/h, CO₂流量为6.11 L/h。试验进行时使用质量流量计控制其流量, 使用背压阀控制仪器内压力, 2种气氛下反应压力(表压)均为: 0、0.3、0.6、0.9 MPa。不同条件下升温速率均为10°C/min, 反应温度从室温升至1400°C。



1.钢瓶 2.质量流量计 3.压力安全阀 4.抽气泵 5.压力控制阀 6.液体冷凝瓶 7.气体冷却器 8.坩埚 9.热差天平

1.Cylinders 2.Mass flow meters 3.Safety valve 4.Volume pump 5.Pressure control valve 6.Condensate collector 7.Gas cooler 8.Furnace 9.Differential thermal balance

图1 高压热天平示意图

Fig.1 Sketch of pressurized thermogravimetric analyzer

1.3 试验数据分析方法

1.3.1 热解气化特性参数的定义

初析温度 (T_s): 即挥发分初始析出时的温度。失质量 (η): 任意时刻百分比失质量。最大失质量速率 ($(d\eta/dT)_{\max}$): 失质量速率的最大值, 即为DTG曲线的峰值。最大失质量速率温度 T_{\max} : $(d\eta/dT)_{\max}$ 对应的温度。气化段最大失质量速率 ($(d\eta/dT)_{\max CO_2}$), 气化段最大失质量速率温度 $T_{\max CO_2}$ 。最大失质量 (η_{∞}): 热解/气化过程最终失质量率, $\eta_{700^\circ C}$ 为700°C下失质量。反应程度 (α): 计算式为 $\alpha = \eta/\eta_{\infty}$ 。平均失质量速率 ($(d\eta/dT)_{\text{mean}}$): 最大失质量百分比量与反应温度变化量的比值。活化能 (E): 文中所述活化能均指总包化学反应的表现活化能, 与单纯基元反应的活化能不同, 其数值是根据试验数据计算得出, 活化能的高低与反应速率无必然联系, 一般来讲活化能越高反应越难发生, 但是并非反应速率越低。

1.3.2 最概然机理函数推断与动力学参数计算方法

由于在加压条件下进行生物质热解/气化的动力学分析的研究相对较少, 尚无统一认定的动力学机理函数, 所以需要推断其最概然机理函数。在众多推断方法中, Malek法^[14]被广泛用于热解/气化过程, 并且其可靠性已被文献论证^[15-16], 因此本文采用Malek法来推断最概然

机理函数。得出最概然机理函数后, 使用Agrawal积分法^[14-15]进行计算得出相关动力学参数。

Malek法是一种使用定义函数 $y(\alpha)$ 来确定 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 的一种最概然机理函数的有效推断方法。其中定义函数 $y(\alpha)$ 的表达式为

$$y(\alpha) = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{0.5}} = \frac{f(\alpha) \cdot G(\alpha)}{f(0.5) \cdot G(0.5)} \quad (1)$$

首先将人为数据: $\alpha_i, y(\alpha_i) (i=1, 2, \dots, j)$ 和 $\alpha=0.5, y(0.5)$

代入关系式 $y(\alpha) = \frac{f(\alpha) \cdot G(\alpha)}{f(0.5) \cdot G(0.5)}$, 可以得到 $y(\alpha) \sim \alpha$ 的

关系曲线, 将这些曲线定义为标准曲线。然后将试验所得数据: $\alpha_i, T_i, (d\alpha/dT)_i (i=1, 2, \dots, j)$ 和 $\alpha=0.5, T_{0.5}, (d\alpha/dT)_{0.5}$

代入关系式 $y(\alpha) = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{0.5}}$, 即可得试验数据的

$y(\alpha) \sim \alpha$ 关系曲线, 该曲线为试验曲线。对比试验曲线与不同机理函数的标准曲线, 与试验曲线最为接近的标准曲线所代表的机理函数即为最概然机理函数。

根据Malek法定选最概然机理函数后, 使用Agrawal积分法计算动力学参数, 其积分推导式如式(2)所示。

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left\{ \frac{AR}{\beta E} \left[\frac{1 - 2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1 - 5\left(\frac{RT}{E}\right)^2} \right] \right\} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中 E 为活化能, kJ/mol。 A 为频率因子, min^{-1} 。 β 为升温速率(本试验中为常数, 10 K/min)。 T 为热力学温度, K。式(2)右边第一项一般可以近似认定为常数^[15], 因此根据试验数据, 在选定合适的 $G(\alpha)$ 后, $\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] \sim \frac{1}{T}$

呈现线性相关, 其拟合线斜率即为 $-\frac{E}{R}$, 可求出 E , 再根据截距即可求出 A 。

1.3.3 半焦气化速率计算

本文试验结果及文献[6,12]认定700°C以后为半焦气化阶段, $\eta_{700^\circ C}$ 认定为气化初始质量, 半焦的碳转化率 (X_T) 使用公式(3)计算, 半焦反应性使用半焦气化速率 (R_T) 表示, 按照公式(4)计算。

$$X_T = \frac{\eta_{700} - \eta_T}{\eta_{700} - \eta_{\text{ash}}} \quad (3)$$

$$R_T = -\frac{1}{\eta_{700} - \eta_{\text{ash}}} \cdot \frac{d\eta_t}{dT} \quad (4)$$

式中 η_t 为 t 时刻半焦百分比质量, η_{ash} 为反应终结时残渣质量。

2 试验结果与分析

2.1 反应压力对热解特性的影响

松木粉在不同压力条件下的热解失质量曲线与失质量速率曲线如图2所示, 热解特性参数如表2所示。

从图 2 可以看出，松木粉热解过程主要分为 3 个阶段。第 1 阶段温度范围在常温到 190℃ 左右，是原料中内部水分与少量挥发分的析出阶段，DTG 曲线出现第 1 个失质量峰，失质量较少，且此失质量峰峰值出现的温度，随着压力的上升而延迟，常压下 110℃ 附近达到峰值，而 0.9 MPa 压力、170℃ 下达到峰值。190℃ 到 400℃ 为第 2 阶段，该阶段是原料中挥发分逐渐脱出的阶段，从表 2 中可以看出，随着压力的升高， T_s 逐渐升高，由 195℃ 提高至 237℃，表明压力的提高使挥发分开始析出时间推迟。 T_{max} 由 367℃ 降低至 356℃， $(d\eta/dT)_{max}$ 则由 0.969%/K 提高至 1.068%/K。第 3 阶段温度范围约为 400~1400℃，该阶段为半焦发生缩聚反应阶段，失质量较少且缓慢，由表 2 可以看出，随着压力提高 η_{∞} 逐渐降低，从 73.84% 降低至 71.67%，表明压力的提高抑制挥发分的析出，这与崔亚兵等^[17]研究一致，可能是由于随着总压力的增大，析出的气体产物分压力提高，扩散阻力随之增强，进而使挥发分析出减少。

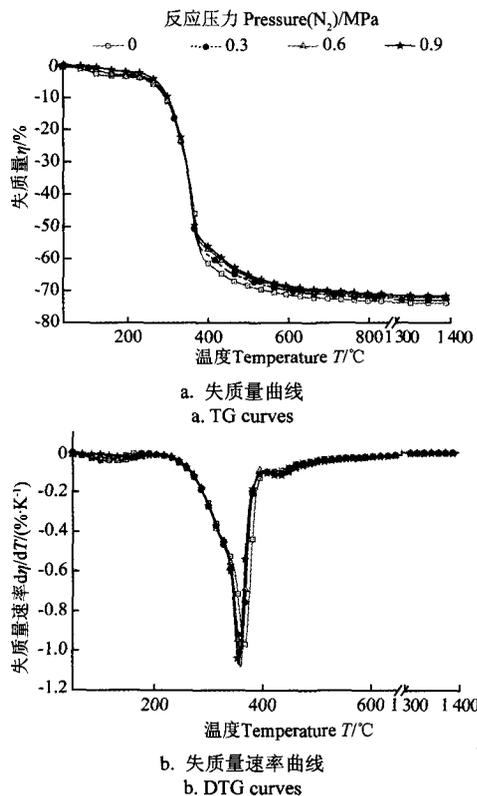


图 2 N_2 气氛下松木粉热解特性曲线

Fig.2 TGA curves of pyrolysis of pine powder under N_2 atmosphere

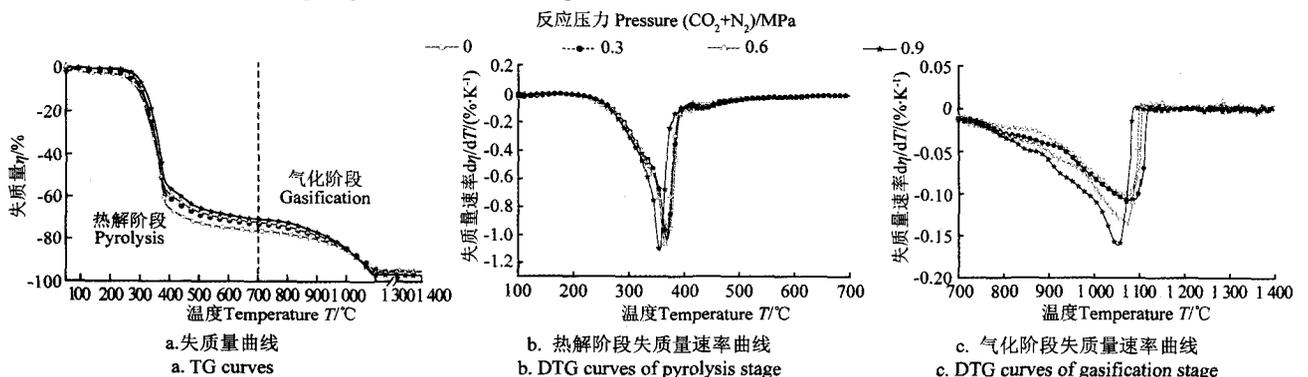


图 3 CO_2+N_2 气氛下松木粉气化曲线

Fig.3 TGA curves of pine powder gasification under CO_2+N_2 atmosphere

表 2 N_2 气氛下松木粉热解特性参数

Table 2 Characteristic parameters of pyrolysis of pine powder under N_2 atmosphere

P/MPa	$T_s/^\circ C$	$T_{max}/^\circ C$	$(d\eta/dT)_{max}/(\% \cdot K^{-1})$	$\eta_{700}/\%$	$\eta_{\infty}/\%$	$(d\eta/dT)_{mean}/(\% \cdot K^{-1})$
0	195	367	0.969	72.43	73.84	0.0542
0.3	209	359	1.011	71.21	72.91	0.0539
0.6	220	359	1.082	70.60	72.07	0.0539
0.9	237	356	1.068	70.07	71.70	0.0532

注： P 为压力； T_s 为初析温度； T_{max} 为最大失质量速率温度； $(d\eta/dT)_{max}$ 为最大失质量速率， η_{700} 为 700℃ 下失质量， η_{∞} 为最大失质量， $(d\eta/dT)_{mean}$ 为平均失质量速率。下同。

Note: P is pressure, T_s is initial release temperature, T_{max} is temperature of maximum weight loss rate, $(d\eta/dT)_{max}$ is maximum weight loss rate, η_{700} is weight loss at 700℃, η_{∞} is maximum weight loss, $(d\eta/dT)_{mean}$ is average weight loss rate. The same as below.

2.2 反应压力对气化特性的影响

在 CO_2+N_2 气氛不同压力条件下热天平气化试验所失质量曲线与失质量速率曲线如下图 3 所示。

由图 3 中可以看出，在 CO_2+N_2 气氛下原料气化过程中的失重曲线与失质量速率曲线在 700℃ 前与 2.1 中 N_2 气氛下曲线基本一致，均为挥发分脱出的热解阶段，其区别在于在 CO_2+N_2 气氛下 T_s 低于 N_2 气氛同压力下 T_s 。对比表 2 与表 3 可知， CO_2+N_2 气氛不同压力下 700℃ 时失质量 (η_{700}) 明显大于 N_2 气氛该压力下失质量，由此可知，通入 CO_2 能够促进挥发分的析出。这可能是由于 550~700℃ 范围内 CO_2 的导热系数大于 N_2 的导热系数^[18]，因此 CO_2 的加入能够使混合气体有更好的传热与传质效果。随着压力的逐渐增大， CO_2+N_2 气氛下 $(d\eta/dT)_{max}$ 呈现增大趋势， T_{max} 与 η_{700} 的值则逐渐减小，表明 CO_2+N_2 气氛下压力的增大对挥发分的析出同样有抑制作用。

700℃ 以后是热解残余半焦与 CO_2 发生气化反应的阶段。 N_2 气氛下该温度下 TG 与 DTG 曲线变化不大，而在 CO_2+N_2 气氛下，TG 曲线迅速下降，DTG 曲线明显出现峰值，而且由表 3 可知， CO_2+N_2 气氛下， T_{maxCO_2} 出现在 1050~1095℃ 范围内， $(d\eta/dT)_{maxCO_2}$ 在 0.101~0.162%/K 之间。当压力从 0 MPa 提高至 0.9 MPa 时， $(d\eta/dT)_{maxCO_2}$ 由 0.101%/K 逐渐提高至 0.162%/K， T_{maxCO_2} 由 1077.5℃ 减小到 1051.5℃，同时反应终止时 η_{∞} 与 $(d\eta/dT)_{mean}$ 均呈现增加趋势。这表明压力的增大对半焦与 CO_2 的气化反应，使气化反应能在较低的温度下能更快的进行，这与肖军等^[12]、Wall 等^[19]研究结果一致。

表3 CO₂+N₂气氛下松木粉气化特性参数
Table 3 Characteristic parameters of pine powder gasification under CO₂+N₂ atmosphere

P/MPa	T _g /°C	T _{max} /°C	(dη/dT) _{max} /(%·K ⁻¹)	η _{700°C} /%	T _{maxCO₂} /°C	(dη/dT) _{maxCO₂} /(%·K ⁻¹)	η _∞ /%	(dη/dT) _{mean} /(%·K ⁻¹)
0	152	369	1.006	76.13	1077.5	0.101	94.89	0.071
0.3	174	368	1.039	73.03	1075.4	0.107	95.48	0.070
0.6	166	360	1.077	72.15	1075.6	0.135	96.04	0.071
0.9	177	353	1.115	70.79	1051.5	0.162	97.11	0.075

2.3 加压热解/气化动力学分析

2.3.1 热解动力学分析

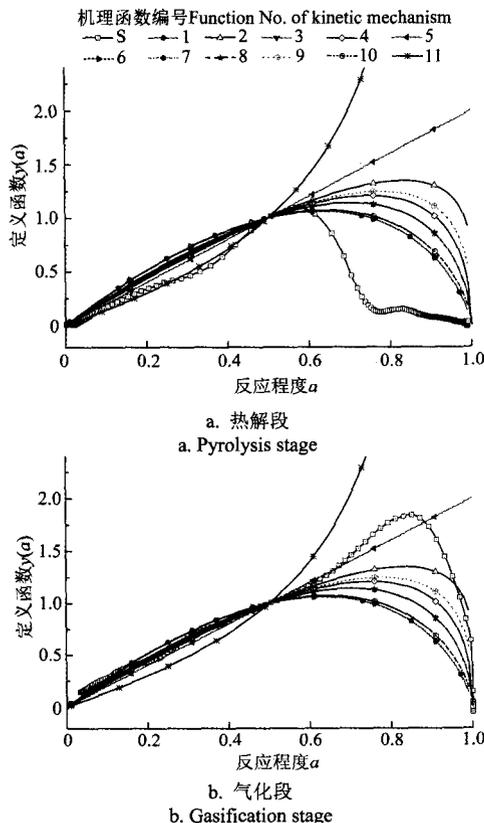
表4中为使用较为广泛的几种动力学机理函数^[13]。选取

压力为0.9 MPa时数据代入1.3.2中方法,得到不同机理函数的y(α)~α关系曲线如图4a中所示,图中试验曲线使用S来表示,其他不同机理函数的标准曲线使用表4中编号表示。

表4 常用的动力学机理函数
Table 4 Common functions of kinetic mechanism

编号 Number	名称 Name	机理 Mechanism	积分形式 G(α)	微分形式 f(α)
1	Mampel 单行法则, 一级	随机成核和随后生长, 每个颗粒只有一个核心	-ln(1-α)	(1-α)
2	Valensi 方程	二维扩散, 圆柱形对称	α + (1-α)ln(1-α)	[-ln(1-α)] ⁻¹
3	收缩球状	相边界反应, 球形对称, n=1/3	1 - (1-α) ^{1/3}	3(1-α) ^{2/3}
4	收缩圆柱状	相边界反应, 圆柱形对称 n=1/2	1 - (1-α) ^{1/2}	2(1-α) ^{1/2}
5	抛物线法则	一维扩散	α ²	1/2α ⁻¹
6	Avrami-Evofee 方程	随机成核, 随后生长, n=1/2	[-ln(1-α)] ^{1/2}	2(1-α)[-ln(1-α)] ^{1/2}
7	Avrami-Evofee 方程	随机成核, 随后生长 n=1/3	[-ln(1-α)] ^{1/3}	3(1-α)[-ln(1-α)] ^{2/3}
8	Jander 方程	三维扩散, 球形对称, 3D	[1 - (1-α) ^{1/3}] ²	3/2(1-α) ^{2/3} [1 - (1-α) ^{1/3}] ⁻¹
9	G-B 方程	三维扩散, 圆柱形对称 3D	1 - 2/3α - (1-α) ^{2/3}	3/2[(1-α) ^{-1/3} - 1] ⁻¹
10	Z-L-T 方程	三维扩散, 3D	[(1-α) ^{-1/3} - 1] ²	3/2(1-α) ^{4/3} × [(1-α) ^{-1/3} - 1] ⁻¹
11	反应级数	n=2	1 - (1-α) ²	1/2(1-α) ⁻¹

注: n 为反应级数, α 为反应程度。
Note: n is order of reaction, α is extent of reaction.



注: S 为试验曲线, 1~11 为不同机理函数标准曲线, 见表4。
Note: S was test curve, 1-11 were standard curves of mechanisms in Table 4.

图4 不同机理函数的y(α)~α关系曲线

Fig.4 y(α)~α curves of different kinetic mechanism functions

从图4a可知,松木粉加压热解过程可以分为2段,其分界点大约在α值为0.55~0.60范围内,该范围对应的温度均在360~375°C附近。在加压热解第1段反应级数(n=2)机理的标准曲线与试验曲线S最为接近,而在热解第2段随机成核(随后生长, n=1/3)机理的标准曲线与试验曲线S最为接近。这与文献研究基本一致,刘乃安等^[20]研究了林木热解特性,认为二级反应级数模型适用于林木热解。李小民等^[21]也研究认为相对于三维模型扩散机理,二级机理更为合适。

根据2.1中惰性气氛下热重数据,热解第1段使用反应级数(n=2)机理函数,第2段使用随机成核机理函数,按照Agrawal积分法来计算动力学参数。可以求出加压热解动力学参数如表5所示。

表5 松木粉热解动力学参数分析
Table 5 Kinetics parameters of pyrolysis of pine powder

压力 P/MPa	温度 T/°C	活化能 E/(kJ·mol ⁻¹)	频率因子 A/min ⁻¹	决定系数 R ²
0	260~360	41.15	2.52E+02	0.997
	360~900	28.95	1.05E+01	0.993
0.3	260~370	42.42	3.44E+02	0.991
	370~900	29.46	8.98E+00	0.997
0.6	260~360	43.57	4.77E+02	0.998
	360~900	36.08	3.02E+01	0.995
0.9	260~365	52.41	3.14E+03	0.992
	365~900	34.17	2.00E+01	0.997

由表中可知，采用 Malek 法来推断所得最概然机理函数计算所得各个线性拟合方程的决定系数 R^2 均达到 0.99 以上，表明该方法较为有效。在 360~370℃ 之前的热解第 1 段，随着压力的逐渐提高，活化能与频率因子均呈现逐渐增大的趋势，活化能由初始时的 41.15 kJ/mol 增加至 0.9 MPa 时 52.41 kJ/mol，频率因子从 $2.52E+02 \text{ min}^{-1}$ 增大至 $3.14E+03 \text{ min}^{-1}$ ，这与文献^[12,17]研究基本一致。在热解第 2 段，活化能与频率因子相对于第 1 段，有一定幅度的减少。

2.3.2 气化动力学分析

由于 CO_2+N_2 气氛下，低温段主要为挥发分析出阶段，与 N_2 气氛下基本一致，因此低温段仍然采用 2.3.1 中所选取的机理函数。而在 700℃ 以上的高温气化段，再次使用 Malek 法来推断最概然机理函数，选取压力为 0.9 MPa 时 CO_2+N_2 气氛下数据代入 1.3.2 中方法，得到不同机理函数的 $y(\alpha) \sim \alpha$ 关系曲线如图 4b 所示。

由图中可以看出在 700℃ 以上的高温气化段，二维扩散（圆柱形对称）机理函数的标准曲线与试验曲线较为接近。这与文献研究一致，邓剑等^[22]也认为二维扩散（圆柱形对称）机理函数适用于生物质 CO_2 气化动力学分析。使用二维扩散（圆柱形对称）机理函数结合 Agrawal 积分法计算动力学参数，得到 CO_2+N_2 气氛下高温气化段动力学参数如表 6 所示。由表中可知，在 700℃ 以上的高温半焦气化反应阶段，计算所得的线性方程的 R^2 值均在 0.99 以上，说明使用 Malek 法推断得出的最概然机理函数的拟合效果较好。在 CO_2+N_2 气氛下，随着压力的提高，在低温段范围内，两温度段内活化能与频率因子均呈现逐渐增大的趋势，这与 N_2 气氛下活化能与频率因子的变化趋势基本一致。在高温半焦气化阶段，活化能与频率因子均随着压力的逐渐增大而出现明显的增大趋势。活化能由初始时的 201.94 kJ/mol 增大至 0.9 MPa 时的 230.73 kJ/mol，频率因子由 $4.55E+06 \text{ min}^{-1}$ 增大至 $7.04E+07 \text{ min}^{-1}$ 。

表 6 松木粉在 CO_2+N_2 气氛下气化动力学参数分析

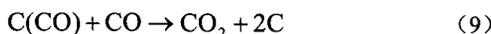
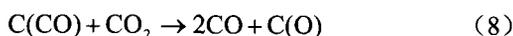
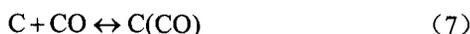
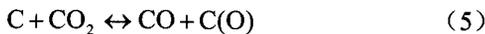
Table 6 Kinetics parameters of pine powder gasification under CO_2+N_2 atmosphere

压力 P/MPa	温度 T/℃	低温段 Low temperature phase			高温段 High temperature phase			
		活化能 E/(kJ·mol ⁻¹)	频率因子 A/min ⁻¹	决定系数 R ²	温度 T/℃	活化能 E/(kJ·mol ⁻¹)	频率因子 A/min ⁻¹	决定系数 R ²
0	260~370	42.56	3.45E+02	0.996	780~1085	201.94	4.55E+06	0.996
	380~620	41.88	1.75E+02	0.997				
0.3	260~370	45.38	6.12E+02	0.997	770~1095	201.92	5.61E+06	0.995
	430~620	44.98	2.44E+02	0.997				
0.6	260~375	48.39	1.21E+03	0.993	760~1088	205.96	9.34E+06	0.995
	380~620	45.83	2.67E+02	0.998				
0.9	260~360	60.24	1.67E+04	0.991	760~1082	230.73	7.04E+07	0.995
	370~620	46.26	2.64E+02	0.991				

2.4 压力对半焦气化反应速率的影响

在 CO_2+N_2 气氛下，不同压力条件对生物质半焦气化活性影响如图 5 所示。

由图 5a 中 $X_T \sim T$ 曲线可知，在 CO_2+N_2 气氛下，随着压力的增大，气化反应结束温度由 1109℃ 降低至 1080℃，这表明压力的增大使气化反应能在相对较低的温度下更快的进行。图 5b 的 $R_T \sim X_T$ 曲线显示， CO_2+N_2 气氛下气化速率 R_T 随碳转化率 X_T 呈现先增大后减小的变化趋势，这与 Huang 等^[23]的研究结果类似，且当 X_T 在 0~0.6 范围内时，随着压力的增大 R_T 无显著地提高，而 X_T 在 0.6~0.95 范围内出现峰值，并且其峰值随压力的增大，基本呈现逐渐提高的趋势。Wall 等^[18]使用吸附-脱附基元反应来解释半焦的 CO_2 加压气化反应机理，反应方程如式 (5)~式 (9) 所示，其中 C(O) 与 C(CO) 为活性中间络合物，随着压力的增大，C(O) 与 C(CO) 浓度逐渐增大，进而导致气化活性逐渐增大，根据 Langmuir-Hinshelwood 机理可得 LH 方程如式 (10) 所示。



$$R_{\text{CO}_2} = (k_1 P_{\text{CO}_2} + k_4 P_{\text{CO}_2}^2) / (1 + k_2 P_{\text{CO}_2} + k_3 P_{\text{CO}}) \quad (10)$$

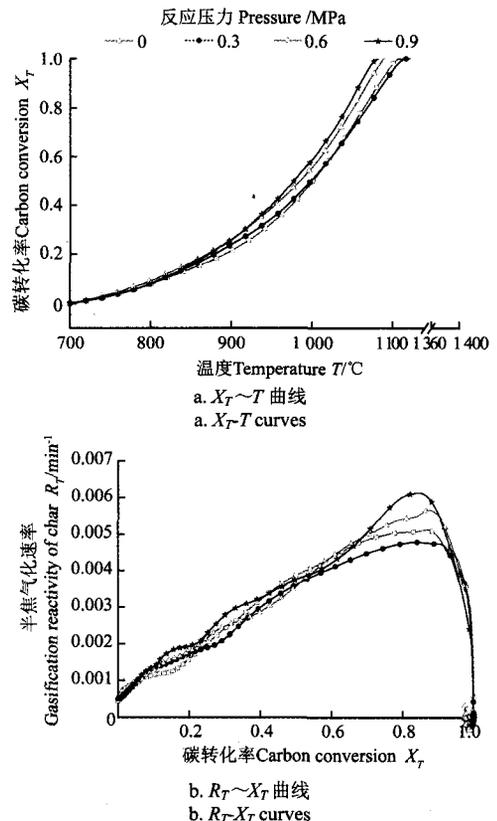


图 5 压力对 CO_2 半焦气化活性的影响

Fig.5 Effect of pressure on CO_2 -gasification reactivity of char

3 结论

1) 在 N_2 气氛下, 高压抑制了挥发分的析出。随着压力的增大, 最大失质量温度减小, 由常压下的 73.84% 降低至 0.9 MPa 下的 71.70%, 同时平均失质量速率出现小幅下降; Malek 法推断得出二级反应级数机理为加压热解第 1 段最概然机理, 随机成核机理为加压热解第 2 段最概然机理; 热解第 1 段活化能与频率因子均随压力的增大而提高。

2) CO_2+N_2 气氛下压力的增大抑制了热阶段挥发分的析出, $\eta_{700^\circ C}$ 随压力的增大而减小; Malek 法推断得出二维扩散机理(圆柱形对称)为加压气化段最概然机理, 活化能与频率因子逐渐增大; 压力的增大明显促进了半焦气化反应的进行, 使半焦气化反应结束时间缩短, 且在碳转化率较高的范围内, 能够显著的提高半焦气化速率。

【参 考 文 献】

- [1] World Energy Council. Deciding the future: energy policy scenarios to 2050[Z]. 2007.
- [2] World Energy Council. Survey of energy resources: bioenergy[Z]. 2007.
- [3] 马隆龙, 吴创之, 孙立. 生物质气化技术及其应用[M]. 化学工业出版社, 2003.
- [4] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 化学工业出版社, 2005.
- [5] Jeguirim M, Bikai J, Elmay Y, et al. Thermal characterization and pyrolysis kinetics of tropical biomass feedstocks for energy recovery[J]. Energy Sustain Dev, 2014, 23: 188—193.
- [6] Gonzalez L D, Lopez M F, Valverde J L, et al. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and Evolved Gas Analyses[J]. Energy, 2014, 71: 456—467.
- [7] 肖瑞瑞, 陈雪莉, 王辅臣, 等. 生物质半焦 CO_2 气化反应动力学研究[J]. 太阳能学报, 2012, 2(33): 236—242.
Xiao Ruirui, Chen Xueli, Wang Fuchen, et al. Research on kinetics characteristics of gasification biomass semi-char with CO_2 [J]. Acta Energetica Solaris Sinica. 2012, 2(33): 236—242. (in Chinese with English abstract)
- [8] Haykiri-acma H, Yaman S. Thermal reactivity of rapeseed under different gas atmospheres[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(2): 237—242.
- [9] Haykiri-acma H, Yaman S. Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen-steam atmosphere[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(4): 417—425.
- [10] 岳金方, 应浩, 左春丽. 生物质加压气化技术的研究与应用现状[J]. 可再生能源, 2006, 130(6): 29—32.
Yue Jinfang, Ying Hao, Ying Chunli. Research and application status on biomass pressure gasification[J]. Renewable Energy, 2006, 130(6): 29—32. (in Chinese with English abstract)
- [11] Padban N, Wang W Y, Ye Z C, et al. Tar formation in pressurized fluidized bed air gasification of woody biomass[J]. Energy & Fuels, 2000, 14: 603—611.
- [12] 肖军, 沈来宏, 邓霞, 等. 秸秆类生物质加压气化特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(5): 103—108.
Xiao Jun, Shen Laihong, Deng Xia, et al. Study on characteristics of pressurized biomass gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(5): 103—108. (in Chinese with English abstract)
- [13] Sircar I, Sane A, Wang W C, et al. A study of high pressure pinewood char gasification with CO_2 [J]. Fuel, 2014, 134: 554—564.
- [14] 胡荣祖, 史启祯, 高胜利, 等. 热分析动力学[M]. 科学出版社, 2001.
- [15] 陈鸿伟, 王威威, 黄新章, 等. 纤维素生物质热解试验及其最概然机理函数[J]. 动力工程学报, 2011, 31(9): 709—714.
Che Hongwei, Wang Weiwei, Huang Xinzhang, et al. Pyrolysis experiments of cellulosic biomass and the most probable mechanism function[J]. Chinese Journal of Power Engineering, 2011, 31(9): 709—714. (in Chinese with English abstract)
- [16] 王明峰, 蒋恩臣, 周岭. 玉米秸秆热解动力学分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 204—207.
Wang Mingfeng, Jiang Enchen, Zhou Ling. Kinetic analysis of cornstalk pyrolysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(2): 204—207. (in Chinese with English abstract)
- [17] 崔亚兵, 陈晓平, 顾利锋. 常压及加压条件下生物质热解特性的热重研究[J]. 锅炉技术, 2004, 35(4): 12—15.
Cui Yabing, Chen Shiping, Gu Lifeng. Research on characteristics of atmospheric and pressurized pyrolysis of biomass by TGA[J]. Boiler Technology, 2004, 35(4): 12—15. (in Chinese with English abstract)
- [18] 时军. 化学工程手册[M]. 化学工业出版社, 1996.
- [19] Wall T F, Liu G S, Wu H W, et al. The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2002, 28(5): 405—433.
- [20] 刘乃安, 王海晖, 夏敦煌, 等. 林木热解动力学模型研究[J]. 中国科学技术大学学报, 1998, 28(1): 40—48.
Liu Naian, Wang Haihui, Xia Dunhuang, et al. Modelling the thermal decomposition of wood and leaves[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 1998, 28(1): 40—48. (in Chinese with English abstract)
- [21] 李小民, 林其钊. 玉米秆热解的最概然机理[J]. 化工学报, 2012, 63(8): 2599—2605.
Li Xiaomin, Lin Qizhao. Maximum probability mechanism of pyrolysis of corn stalk[J]. CIESC Journal, 2012, 63(8): 2599—2605. (in Chinese with English abstract)
- [22] 邓剑, 罗永浩, 王贵军, 等. 稻秆的烘焙预处理及其固体产物的气化反应性能[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(1): 26—32.
Deng Jian, Luo Yonghao, Wang Guijun, et al. Torrefaction pretreatment of straw and gasification reactivity of the solid product [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(1): 26—32. (in Chinese with English abstract)
- [23] Huang Yanqin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. Effects of metal catalysts on CO_2 gasification reactivity of biomass char[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(5): 568—572.

Kinetics characteristics of pressurized pyrolysis and gasification of pine powder

Feng Yipeng^{1,2}, Wang Xiaobo¹, Zhao Zengli^{1*}, Li Haibin¹, Zheng Anqing¹, Huang Zhen¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy of Chinese, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Gasification is one of the most important biomass energy utilization techniques, which is clean and efficient. The pressurized biomass gasification has the advantages of large capacity, high efficiency and low cost compared with the atmospheric gasification of biomass. Meanwhile, thermogravimetric analyzer is a widely used for studying biomass gasification. The researches on atmospheric gasification in thermogravimetric analyzer have been widely reported, but there are a few papers about the pressurized gasification. In this work, the processes of pressurized pyrolysis and CO₂ gasification of pine powder were performed in a pressurized thermogravimetric analyzer, which pressures were set as 0, 0.3, 0.6 and 0.9 MPa. The pressure of thermogravimetric analyzer was controlled by a pressure electromagnetic valve which could be operated by computer. Air was removed firstly by a vacuum air pump in order to avoid the influence of the air, and then N₂ and CO₂ were pumped in. When the pressure in the thermogravimetric analyzer reached the setting pressure, the temperature was increased to 1400°C at the heating rate of 10°C/min. The Malek method was used for inferring the most probable mechanisms of pressurized pyrolysis and gasification, and the effects of pressure on pyrolysis and gasification process as well as their kinetics characteristics were investigated. The results showed that pressure had a significant effect on pyrolysis/gasification of pine powder. The release of volatile matter was inhibited and the maximum weight loss decreased from 73.80% at 0 MPa to 71.40% at 0.9 MPa with the increase of pressure under the N₂ atmosphere. According to the results of Malek method, the pressurized pyrolysis was divided into two stages, and the secondary reaction mechanism and the random successive nucleation growth were proved to be the most probable mechanisms for the first and the second stage of pressurized pyrolysis, respectively. The activation energy in the first stage of pressurized pyrolysis increased from 41.15 kJ/mol at 0 MPa to 52.41 kJ/mol at 0.9 MPa. Under CO₂ atmosphere, the high pressure inhibited the release of volatile matter in pyrolysis stage which also happened under N₂ atmosphere but promoted the char gasification in the gasification stage. The maximum weight loss rate increased from 0.101%/min to 0.162%/min and their corresponding temperatures decreased during the process of char gasification. Furthermore, the two-dimensional diffusion (cylindrical symmetry) was proved to be the most probable mechanism for pressurized CO₂ gasification. The activation energy of char gasification increased from 201.94 kJ/mol at 0 MPa to 230.73 kJ/mol at 0.9 MPa. Meanwhile, the frequency factor rose from 4.55E+06 to 7.04E+07 min⁻¹. Additionally, when the value of carbon conversion was in the range of 0.6-0.95, the reaction rate of CO₂ gasification gradually increased with the increase of pressure, and the finish temperature of the char reaction shown a downward trend. The results provide a theoretical basis for the efficient and clean utilization of biomass.

Keywords: biomass; kinetics; gasification; pressurized; thermogravimetric analyzer