

文章编号: 0253-2409(2015)08-0947-08

棕榈壳焦 CO₂ 气化过程中反应性及结构特性研究

常国璋^{1,2}, 黄艳琴¹, 赖喜锐^{1,2}, 阴秀丽¹, 吴创之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, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 850 °C下,利用管式炉制备了不同转化率的棕榈壳 CO₂ 气化焦,通过热重分析仪研究了气化焦的 CO₂ 气化反应性,采用比表面积分析、拉曼光谱、X 射线荧光光谱和扫描电镜-能谱等分析手段,考察了气化焦孔隙结构、碳组成、矿物元素含量与分布随转化率的变化。结果表明,在 CO₂ 气化过程中,随着转化率的提高,棕榈壳气化焦固定碳的含量逐渐降低,有序化碳的相对含量为 0.30~0.33,对气化过程起到一定的抑制作用;灰分含量逐渐增加,但气化反应指数 R_s 呈现先降低后升高的过程。转化率小于 23% 时, R_s 与气化焦比表面积的变化趋势一致;23% < 转化率 < 31% 时, R_s 基本不变;31% < 转化率 < 68% 时,比表面积随转化率线性增加, R_s 取决于孔隙比表面积、矿物元素催化 2 个因素的协同作用,当转化率 > 56% 时,该催化作用变得明显,同时碳的有序化程度开始降低;转化率 > 68% 时, R_s 主要受矿物元素的催化作用控制。

关键词: 棕榈壳; 气化焦; CO₂ 气化; 反应活性

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

Experimental study on the structure and reactivity of palm kernel shell chars during CO₂ gasification

CHANG Guo-zhang^{1,2}, HUANG Yan-qin¹, LAI Xi-rui^{1,2}, YIN Xiu-li¹, WU Chuang-zhi¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The palm kernel shell (PKS) chars of different conversions were prepared in a tube furnace by using CO₂ as gasification agent, and the gasification reactivity of PKS chars were tested by thermogravimetry analyzer. The pore structure, degree of carbon structure ordering, mineral element content and distribution of PKS chars of different conversions were characterized by surface area measurement, Raman spectra, X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), respectively. The results show that the fixed carbon content of PKS chars reduces gradually, and the proportion of ordered carbon stabilizes at 0.30~0.33 during CO₂ gasification. The ash content increases gradually along with the increasing of conversion, but the gasification reaction index R_s of PKS chars increases after a decreased stage. At the early stage of pore size expansion (conversion $x < 23\%$), the change tendency of R_s of PKS chars is in accordance with the surface area. As the gasification reaction continues ($23\% < x < 31\%$), R_s has few changes. The surface area of PKS chars has a linear correlation with the conversion from 31% to 68%, and R_s increases with the increasing surface area and the catalysis of mineral elements as $x > 56\%$. When $x > 68\%$, the R_s of PKS chars is mainly controlled by catalysis of minerals.

Key words: palm kernel shell; partially gasified chars; CO₂ gasification; reactivity

棕榈是东南亚重要的经济作物,棕榈果用于榨取食用油,棕榈壳是棕榈油加工过程中产生的一种固体废弃物,据统计,每公顷棕榈树可产生 7~10 t 棕榈壳^[1],产量巨大。

近年来,对棕榈壳的资源化利用一直是学术界的研究热点,主要的研究内容集中于热解制氢、制油、混合燃烧和活性炭制备等方向^[2-5],关于棕榈壳气化利用的研究报道相对较少。

一般来讲,生物质的气化过程主要包括挥发分析出和半焦化两阶段,其中,半焦的气化反应速率远低于挥发分的析出速率,因此,碳的还原反应 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 是自热式气化炉气化反应的主要速控步骤之一^[6]。世界各国学者对多种生物质半焦的 CO₂ 气化做了大量研究,在实验条件(如温度、时间、粒径、升温速率、催化剂等)对半焦性质的影响及气化反应动力学方面获得了丰富的研究成

收稿日期: 2015-01-19; 修回日期: 2015-04-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51176194); 广东省战略新兴产业项目(2012A032300019)。

联系作者: 黄艳琴,女,博士,副研究员,主要从事生物质热化学转化研究, E-mail: huangyq@ms.giec.ac.cn。

果^[7-10]。其中, Lahijani 等^[7]研究了棕榈果串灰分的添加量对棕榈壳 CO₂ 气化反应性的影响, 得到添加量为 10% 时气化反应的活化能最低。杨海平等^[8]在研究棕榈壳 300 ~ 1 000 °C 热解半焦的表面孔隙结构演变时发现, 棕榈壳半焦的比表面积随温度的升高先增加后减少, 600 °C 时半焦的比表面积最大(228.27 m²/g)。肖瑞瑞等^[9]通过实验得出, 稻草粒径在 80 ~ 100 目可以消除内扩散对气化反应的影响, 并得出稻草半焦的气化反应性随热解温度的升高先升高后降低的变化规律。

关于热解条件对气化反应性影响的研究已开展较多, 但涉及气化过程中生物质焦性质演变规律的研究报道很少。

张瑜等^[10]在研究温度对生物质焦 CO₂ 气化反应性时得出, 温度低于 850 °C 时, C+CO₂→2CO 的逆反应速率明显提高, 不利于碳还原反应的进行。在气化炉的实际运行中, 还原层温度的稳定是气化炉运行稳定的前提条件, 若运行温度过高, 则极易造成气体品质下降和结渣现象^[11]。

因此, 实验选择 850 °C 作为气化温度, 首先利用管式炉制取了 CO₂ 气化过程中不同转化率的棕榈壳

气化焦, 然后采用热重分析仪(TG), 考察气化焦气化反应性的变化趋势, 并借助比表面积分析、X 射线荧光(XRF)、拉曼光谱、扫描电镜-X 射线能谱(SEM-EDX)等分析手段, 研究了棕榈壳气化焦在气化过程中的孔隙结构、碳组成、矿物元素含量与分布随气化转化率的变化规律, 旨在掌握棕榈壳 CO₂ 气化过程反应性的主控因素, 为棕榈壳气化炉的设计与运行提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料为棕榈壳(palm kernel shell, PKS), 产自印度尼西亚。

实验前首先对原料进行简单水洗处理, 除去其在储运过程中附带的泥沙, 自然风干后进行机械粉碎, 并通过孔径为 80 目(0.178 mm)的筛网, 将所得原料样品置于 105 °C 下烘干 12 h, 放于干燥皿中备用。棕榈壳原料的基本物性分析见表 1。由表 1 可知, 棕榈壳的固定碳含量略高于木粉(PS)、稻壳(RH)等一般农林类生物质^[12], 棕榈壳灰分的主要组分为 Si、Ca、Mg、Na 等元素。

表 1 棕榈壳的基本物性分析
Table 1 Ultimate and proximate analysis of PKS

		PKS	PS ^[12]	RH ^[12]
Ultimate analysis w _d /%	C	50.73	48.80	41.61
	H	5.97	5.80	4.99
	O ^a	42.83	44.30	50.71
	N	0.36	0.00	2.62
	S	0.06	0.00	0.07
Proximate analysis w _d /%	V	75.21	82.80	71.48
	FC	22.74	16.10	17.25
	A	2.05	1.10	11.27
Higher heating value Q/(MJ·kg ⁻¹)	Q	20.35	18.91	16.25
Ash composition ^b w/%	SiO ₂	0.53		
	Na ₂ O	0.44		
	CaO	0.33		
	K ₂ O	0.094		
	MgO	0.25		
	Al ₂ O ₃	0.19		

^a: calculated by difference; ^b: suppose that the PKS ash consists of oxides

1.2 焦样制备

管式炉装置示意图见图 1。

利用该装置制备 CO₂ 气化过程中不同转化率下的气化焦。每次称取棕榈壳原料 9.0 g, 均匀平铺在不锈钢反应舟内, 置于石英管一端; 密封后以高纯

N₂(200 mL/min, 99.999%) 吹扫 30 min, 启动升温; 待温度恒定在 850 °C, 迅速将样品舟推入炉中心区, 反应 10 min, 将 N₂ 切换为 CO₂(200 mL/min, 99.999%), 稳定 5 s 后开始计时反应; 反应结束后, 重新将 CO₂ 切换为 N₂, 同时将样品舟拉至石英管端

口, 立即将石英管从管式炉中取出, 置于空气冷却。

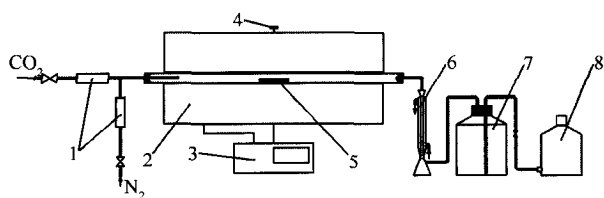


图1 实验装置流程示意图

Figure 1 Flow diagram of experimental apparatus

- 1: gas flowmeter; 2: resistance furnace;
3: PID temperature controller; 4: thermo-couple;
5: porcelain boat; 6: condenser;
7: gas collector; 8: water bottle

根据前期实验和选样的代表性, 通过控制反应时间, 制取不同转化率 (10%、23%、31%、41%、56%、68%、85%) 的棕榈壳气化焦 (以下简称“气化焦”)。

1.3 焦样表征

气化反应性采用德国 NETZSCH STA409C 综合热分析仪, 进行棕榈壳气化焦的 CO₂ 气化反应性实验。称取气化焦样品约 8 mg 置于 Al₂O₃ 坩埚中, 在 120 mL/min 高纯 N₂ 下, 以 20 K/min 升温至 850 °C 并稳定 5 min, 然后将 N₂ 切换为高纯 CO₂, 流量不变, 进行棕榈壳气化焦的 CO₂ 气化反应, 直至样品恒重。

孔隙结构采用美国康塔 SI-MP-10/Pore Master 33 全自动独立多站比表面积和孔隙度分析仪, 对棕榈壳气化焦样品进行孔隙结构测定。

利用液态 N₂ 作为吸附剂, 对样品在 -196 °C 下进行吸附测定, 用 BET 模型和 BJH 模型分别计算样品的比表面积、孔径、孔容等孔隙结构参数。

碳组成采用日本 Horiba Jobin Y' von Lab RAM HR800-LS55 型激光拉曼光谱仪, 分析气化焦的碳组成, 测试选用 532 nm 可见光、CCD 检测器, 每个样品检测 5 个点, 取平均值进行分析。

形貌与矿物元素含量采用荷兰 PANalytical AxiosMAX-Petro X 射线荧光仪, 控制每次测试样品用量相等, 结合工业分析中灰分的测试结果, 可定量给出焦样中矿物元素的含量 (mg/mg, %)。

采用日本 Hitachi S4 800 扫描电镜和 Horiba Ex-250 能谱仪 (SEM-EDX), 考察焦样的形貌演变和表面元素分布。扫描电镜二次分辨率 1 nm, 放大倍数 2×10⁴ ~ 8×10⁵ 倍。

1.4 数据处理

1.4.1 气化焦的转化率

在焦样的制备与气化反应性表征时均涉及转化率指标, 两者本质相同, 即为所测试样品反应 t 时刻与初始状态的质量变化关系^[8,9]。计算式如下:

$$x_t = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (1)$$

式中, x_t 为样品反应 t 时刻的转化率; w_0 为反应初始质量, mg; w_t 为反应 t 时刻的质量, mg; w_f 为反应终止质量, mg。

1.4.2 气化反应性的评价

焦样的气化反应性评价参数通常选取气化反应指数 R_s ^[13,14]。首先, 根据焦样的气化反应速率曲线 ($R = dx_t/dt$), 得到气化焦达到 50% 转化率所需要的气化反应时间 $t_{50\%}$ 。然后, 采用下式得到气化反应指数 R_s :

$$R_s = \frac{0.5}{t_{50\%}} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 气化焦的物性

表 2 为不同转化率气化焦的基本物性。由表 2 可知, 随着转化率的提高, 气化焦中固定碳的相对含量逐渐降低, 降低趋势以转化率 31% 为拐点, 分为较慢速 ($x < 31\%$) 和快速 ($x > 31\%$) 两个阶段, 说明气化焦在 CO₂ 气化过程中存在不同的碳转化机理。灰分的相对含量逐渐升高, 气化焦的灰分主要由相对含量较高的 Ca、Si 和相对较低的 K、Mg、Fe、Al 等元素组成。

2.2 气化焦的 CO₂ 气化反应性能

图 2 和图 3 为不同转化率气化焦的 CO₂ 气化反应性能。由图 2 可知, 随着转化率的提高, 气化焦气化过程的转变趋势一致, 但完全转化所需的时间 $t_{100\%}$ 呈现“先增加后减小”的变化规律。相同实验条件下, 棕榈壳气化焦 $t_{100\%}$ 均不同程度上大于稻秆、杉木等一般农林类生物质^[12], 说明棕榈壳焦的 CO₂ 气化反应性相对低于稻秆、杉木等一般农林类生物质。

由图 3 可知, 不同气化焦的气化反应速率呈现不同的变化规律。其中, Char-10%、Char-23% 组的气化反应性逐渐降低, 且降低的程度随转化率的提高而减小, 而 Char-31% ~ Char-85% 组的反应性先升高后降低。气化焦的反应性呈现不同变化趋势的原因, 一方面由于热重实验中 CO₂ 与气化焦充分接触需要一定的时间^[12]; 另一方面可能与气化过程不同时期形成的气化焦孔隙结构的差异性有关 (具体分析见 2.4 节)。

表2 不同转化率棕榈壳 CO₂ 气化焦的基本物性分析
Table 2 Characteristic analysis of PKS chars after CO₂ gasification

		Char-10% ^a	Char-23%	Char-31%	Char-41%	Char-56%	Char-68%	Char-85%
Proximate analysis	C	82.46	81.30	78.54	74.42	64.52	52.02	32.79
	H	0.84	0.74	0.70	0.66	0.59	0.54	0.29
	O	10.28	10.09	10.19	12.55	12.21	11.44	9.83
	N	0.58	0.69	0.68	0.66	0.74	0.74	0.43
	S	0.04	0.04	0.05	0.06	0.09	0.11	0.17
Ultimate analysis	V	18.24	17.82	18.14	19.59	19.90	20.94	12.81
	FC	76.16	75.05	71.76	66.77	57.72	43.91	30.71
	A	5.60	7.13	9.83	13.64	22.38	35.15	56.48
Ash composition	CaO	2.28	2.82	3.61	5.05	9.25	12.06	18.28
	SiO ₂	1.83	2.44	3.31	4.93	7.13	14.03	25.97
	K ₂ O	0.37	0.46	0.83	1.11	1.40	2.00	2.85
	MgO	0.35	0.45	1.03	1.22	1.24	2.06	2.78
	Fe ₂ O ₃	0.17	0.26	0.34	0.69	1.18	1.65	2.05
	Al ₂ O ₃	0.16	0.22	0.35	0.39	0.58	0.95	1.45

^a: the char of $x_r = 10\%$ and so on

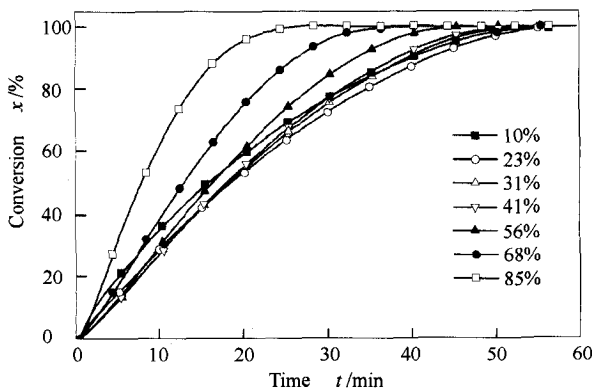


图2 不同棕榈壳气化焦 CO₂ 气化过程中的转化率随时间的变化

Figure 2 Relationship between conversion and time of PKS char gasification with CO₂

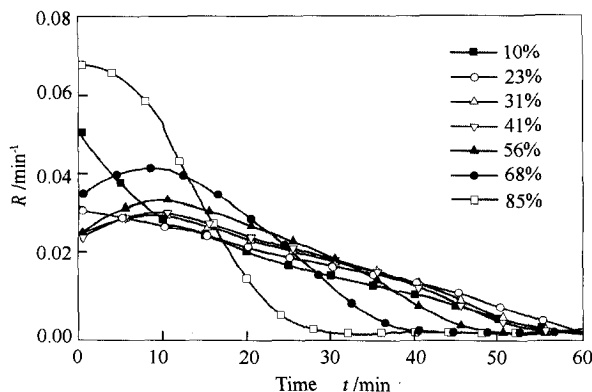


图3 不同棕榈壳气化焦 CO₂ 气化过程中的反应速率随时间的变化

Figure 3 Relationship between reactivity rate and time of PKS char gasification with CO₂

表3 为不同气化焦 CO₂ 气化反应的特征指数。由表3 可知,随着转化率的提高,气化焦的 $t_{50\%}$ 与 $t_{100\%}$ 均呈现“先升高后降低”的变化规律。 R_s 的计算结果得出,Char-23% 组的气化反应指数最小,Char-85% 组最大。在 CO₂ 气化过程中,棕榈壳气化焦的气化反应指数存在先降低后升高的过程,而灰分的含量呈现逐渐升高的变化趋势,说明在棕榈壳气化中不同的气化阶段存在着不同的气化反应主导因素。

表3 棕榈壳气化焦 CO₂ 气化过程的特征参数与反应指数
Table 3 Characteristic parameters and R_s of PKS char gasification with CO₂

Sample	$t_{50\%}/\text{min}$	$t_{100\%}/\text{min}$	R_s/min^{-1}
Char-10%	15.30	56.10	0.033
Char-23%	18.20	58.30	0.027
Char-31%	17.70	54.60	0.028
Char-41%	17.40	52.70	0.029
Char-56%	15.80	46.40	0.032
Char-68%	12.40	39.30	0.040
Char-85%	7.30	25.20	0.068

2.3 气化焦的孔隙结构

孔隙结构是影响气化焦气化反应性的因素^[15,16]。图4 为棕榈壳气化焦 CO₂ 气化过程中孔隙结构随转化率的变化关系。由图4 可知,在 CO₂ 气化过程中,棕榈壳气化焦的比表面积为 350 ~ 670 m²/g,整体低于相同条件下杉木粉的实验结果(500 ~ 800 m²/g)^[12],这可能是棕榈壳焦气化反应性较低的重要原因。随着转化率的提高($\leq 68\%$),气化焦的比表面积、孔体积均呈现“先降低后升高”

的变化趋势,平均孔径反之。当转化率超过 68% 时,气化焦的孔隙结构出现塌孔、碎片化现象,使得比表面积和孔体积迅速降低,平均孔径增加。气化焦比表面积与孔体积的整体变化趋势一致。上述实验现象说明,棕榈壳焦的 CO₂ 气化过程存在两个不同的成孔过程,即封闭孔打开与扩孔过程、气化成孔过程^[16],两个过程形成的孔隙结构存在差异,这导致了焦样气化反应性的变化。

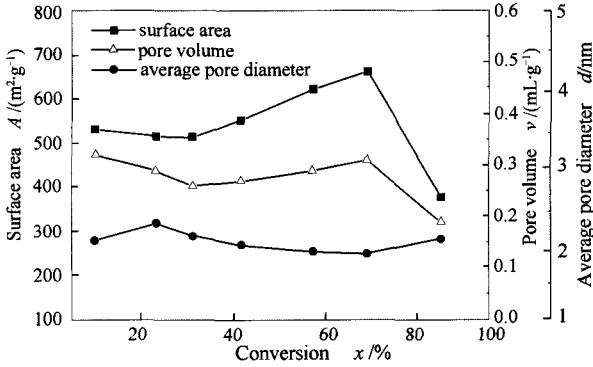


图 4 棕榈壳 CO₂ 气化过程焦的孔隙参数变化规律
Figure 4 Variation of pore structure parameters of PKS chars during CO₂ gasification

在 CO₂ 气化过程初期 ($x < 23\%$), 气化焦中矿物元素的赋存形态及分散度基本不变, 此时气化焦的灰分含量较低 (5.60% ~ 7.13%), 因此, 矿物元素对气化过程的催化作用相对较弱^[13,17], 焦样的气化反应指数 R_s 与孔隙比表面积的变化关系更密切。23% $< x < 31\%$ 时, 气化焦的比表面积略降, 孔容降低且平均孔径减小, R_s 基本不变。随着转化率的提高 (31% $< x < 68\%$), 气化焦的比表面积随转化率呈现线性增加趋势, 当转化率超过 56% 时, R_s 的增加率超过了比表面积的增加率, 具体见图 5, 说明气化焦中矿物元素对气化过程的催化作用变得明显, 此时气化焦的 R_s 取决于孔隙比表面积、矿物元素催化两个因素的协同作用。当 $x > 68\%$ 时, 塌孔现象使得气化焦的比表面积剧降, 但矿物元素的催化作用开始主导气化反应的进行, 由于矿物元素催化作用对气化焦气化反应性的贡献大于比表面积贡献^[17], 所以如表 3 所示, 该阶段气化焦的 R_s 迅速升高。

2.4 气化焦的碳组成

拉曼谱图的 D 峰 (1360 ~ 1380 cm⁻¹) 和 G 峰 (1570 ~ 1620 cm⁻¹) 信息可以反应样品中无定型碳和定型碳的结构与组成, 其中, 用于表征碳定型程度的指标通常有 G 峰的峰位移、半峰宽 W_G 、峰面积比 $A_G/(A_D+A_G)$ ^[18,19] 等。Tuinstra 等^[20] 研究认为, 对

炭材料有序化程度的评价, 不能仅用 $A_G/(A_D+A_G)$, 因此, 实验采用 $A_G/(A_D+A_G)$ 和 W_G 综合衡量气化焦的碳有序化程度。图 6 为不同转化率棕榈壳气化焦的拉曼光谱图。

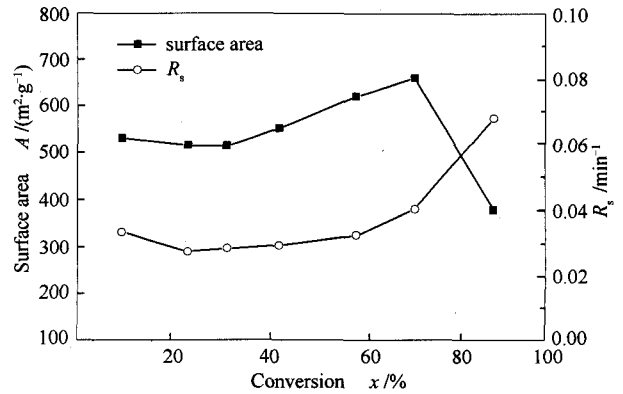


图 5 棕榈壳 CO₂ 气化过程焦的比表面积与反应性指数的变化
Figure 5 Variation of surface area and R_s of PKS chars during CO₂ gasification

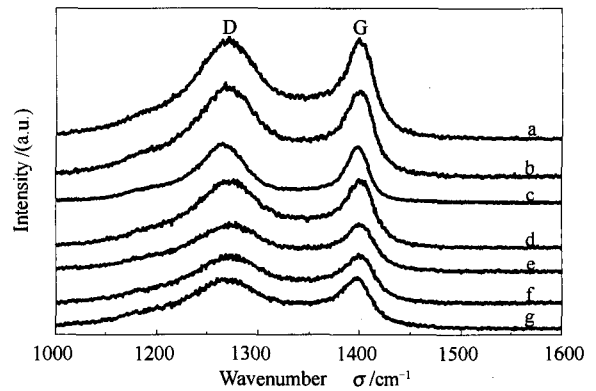


图 6 棕榈壳 CO₂ 气化过程气化焦的拉曼光谱图
Figure 6 Raman spectra of PKS chars during CO₂ gasification
a: char-85%; b: char-68%; c: char-56%; d: char-41%; e: char-31%; f: char-23%; g: char-10%

对所得光谱曲线进行洛伦兹法分峰拟合, 得到 G 峰的峰参数见图 7。由图 7 可知, 在 CO₂ 气化反应中, 气化焦的 $A_G/(A_D+A_G)$ 为 0.30 ~ 0.33, 与烟煤热解过程焦的数值接近 (0.20 ~ 0.40)^[18]。随着转化率的提高, 气化焦的 $A_G/(A_D+A_G)$ 整体呈现“降低-升高”的变化趋势。 $A_G/(A_D+A_G)$ 在转化率为 31% 时达到最小值, 表明此时气化焦中定型碳的相对含量最低, 说明气化反应的孔隙形成作用可以降低碳的有序化程度。在孔隙的不断形成和参与反应的过程中, 气化焦中的已石墨化碳逐渐积累, 使得 $x \geq 41\%$ 时气化焦的碳有序化程度整体性逐渐升高。

W_G 与定型碳的晶相程度有关, W_G 越小, G 峰峰形越平滑, 代表样品的碳有序化程度越高^[19]。在气化过

程中,气化焦的 W_G 大致呈现“降低-升高”的变化,说明气化过程的碳有序化程度先整体性提高后逐渐降低。 W_G 分别在转化率为 23%、41% 时出现极大值,说明气化反应的封闭孔打开与孔隙形成作用均可适当提高 W_G ,破坏碳的有序化进程。 W_G 于转化率 56% 时达到最小值,表明此时气化焦中定型碳的晶相程度最高。

综上所述,气化焦的碳有序化程度随气化反应的进行逐渐升高($x \leq 56\%$),这在一定程度上抑制了气化反应速率。当 $x > 56\%$ 时,矿物元素的相对含量增加,使得金属元素与碳之间、金属元素之间发生复杂的化学反应,有效破坏了气化焦碳层的有序化进程,同时改变了矿物元素在气化焦中的赋存形态,结果见图 7,此时气化焦的 R_s 迅速提高。

2.5 气化焦的形貌与表面元素分布

为了更好地表示气化焦形貌的演变规律,加入

850 °C 热解半焦(即转化率为 0 的气化焦)加以对比,棕榈壳气化焦样品的 SEM 照片见图 8。

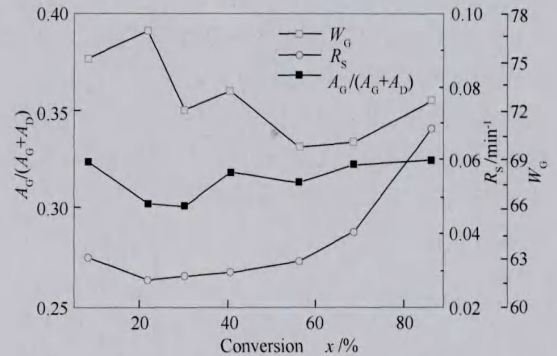


图 7 棕榈壳 CO₂ 气化过程焦的 G 峰参数与反应性指数的变化规律

Figure 7 Variation of $A_G / (A_G + A_B)$, W_G and R_s of PKS chars during CO₂ gasification

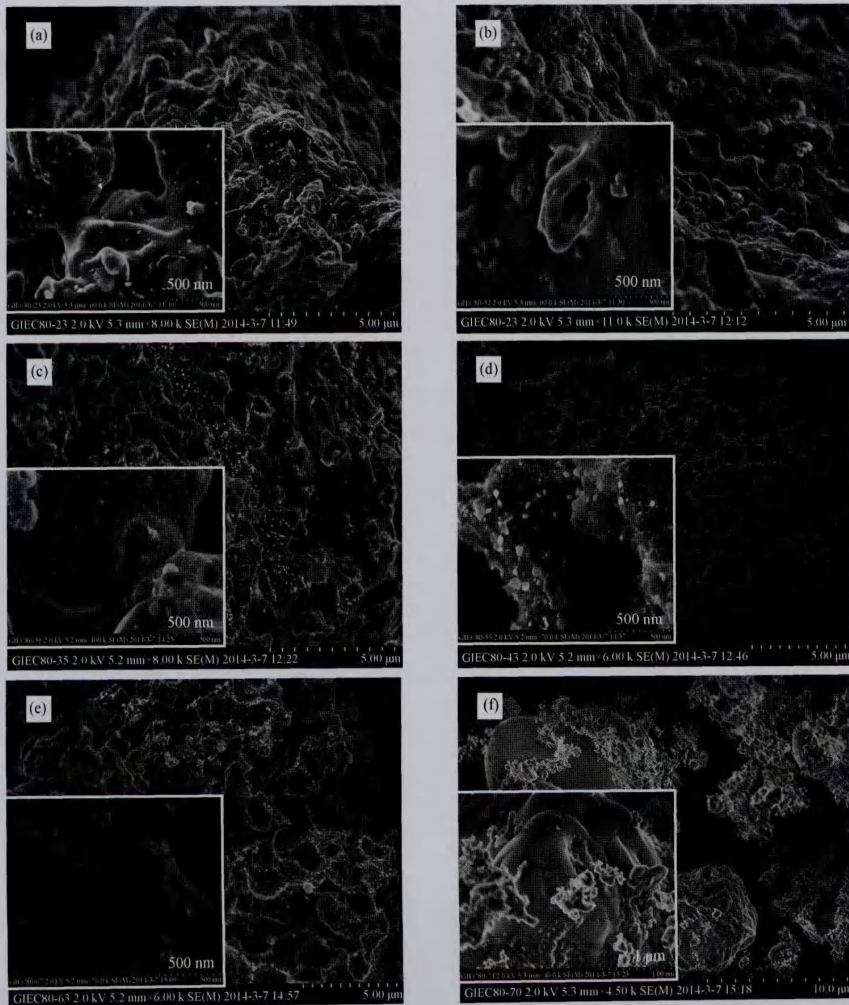


图 8 棕榈壳 CO₂ 气化过程中焦样的表面形貌照片

Figure 8 SEM-EDX analysis of PKS chars during CO₂ gasification

(a): pyro-char; (b): char-10%; (c): char-23%; (d): char-31%; (e): char-68%; (f): char-85%

由图 8 可知, 在棕榈壳 CO₂ 气化反应初期 ($x < 31\%$), 气化焦表面主要发生封闭孔打开与扩孔过程, 形成的大孔孔径为 1 ~ 20 μm , 塌孔、孔搭接等现象使得气化焦的平均孔径在扩孔后期增大, 而比表面积减小, 并在 31% 时达到极小值。当 $x > 31\%$ 时, 焦样表面纳米级孔隙结构的数量明显增多, 气化焦的比表面积随之迅速增加。当 $x > 68\%$ 后, 气化焦表面出现了明显的塌孔过程, 导致了气化焦的比表面积剧降。这与孔隙结构的分析结果一致 (如图 4 所示)。

EDX 分析通过得到样品表面微区的元素含量, 可以考察矿物元素分布对气化过程的影响, 对棕榈壳 CO₂ 气化焦的测试结果见表 4。在 CO₂ 气化过程中, 棕榈壳气化焦表面形成了孔隙发达和欠发达两种形貌。由表 4 可知, 当 $x \leq 68\%$ 时, 气化焦孔隙发

达部位矿物元素的种类及含量均明显高于欠发达部位, 碳含量反之。由表 4 还可知, 棕榈壳气化焦中矿物元素分布的均匀性较差, 这使得气化焦中碳的反应性存在差别, 随着气化反应的进行, 气化焦中有序化程度较高的碳出现积累过程, 在一定程度上降低了气化焦的整体反应性。而由表 3 可知, 气焦的反应性在 $x > 23\%$ 时呈现逐渐升高的变化, 说明碳的有序化与积累进程对气化反应的阻碍程度小于比表面积与矿物质催化作用的促进程度。当转化率为 85% 时, 气化焦的表观颜色为灰白色, 表面已无明显的孔隙结构, 此时气化焦的反应性主要受矿物质的催化作用控制。

综合拉曼光谱与 SEM-EDX 分析可得, 气化焦的孔隙欠发达区域是气化焦产生碳有序化与积累进程的主要位置。

表 4 棕榈壳 CO₂ 气化过程气化焦表面的主要元素组成
Table 4 Main elemental composition of PKS chars gasified with CO₂

Sample	Content w/%							
	C	O	Si	K	Ca	Mg	Al	Fe
Char-10% -a	83.62	13.57	0.64	0.31	1.31	0.18	0.37	-
Char-10% -b	84.74	11.59	0.97	0.81	1.67	-	0.23	-
Char-23% -a	74.87	20.19	1.65	0.40	1.83	0.44	0.30	0.21
Char-23% -b	84.86	13.89	0.21	0.26	0.49	0.11	0.12	-
Char-31% -a	70.23	23.02	0.57	0.18	4.45	0.40	-	0.32
Char-31% -b	86.91	11.10	0.25	0.86	0.88	-	-	-
Char-41% -a	75.42	19.88	1.14	0.56	1.92	0.41	-	0.44
Char-41% -b	90.83	8.37	0.12	0.48	0.20	-	-	-
Char-56% -a	73.61	22.70	1.24	0.24	1.57	0.36	0.09	0.19
Char-56% -b	91.93	6.59	0.42	0.65	0.41	-	-	-
Char-68% -a	73.43	21.54	2.08	0.41	1.66	0.26	-	0.16
Char-68% -b	91.58	6.53	0.51	0.81	0.36	-	-	-
Char-85% -b	20.50	46.77	23.94	2.00	3.54	0.45	0.43	0.33

a; position of well-developed pore structure; b; position of undeveloped pore structure

3 结 论

850 $^{\circ}\text{C}$ 下, 在棕榈壳 CO₂ 气化过程中, 气化焦的固定碳含量逐渐降低, 其中, 定型碳比例为 0.30 ~ 0.33, 碳的有序化程度整体性先升高后降低, 对气化反应起到相应的抑制作用。灰分含量逐渐升高, 气化反应指数 R_s 呈现“降低-升高”的趋势, 说明在不同的气化阶段存在着不同的气化反应主导因素。

在气化反应初期 (转化率 $x < 23\%$), 气化焦表面

主要发生封闭孔打开与扩孔现象, 形成大量 1 ~ 20 μm 的大孔结构, 焦样 R_s 与比表面积的变化趋势一致。23% $< x < 31\%$ 时, 气化焦比表面积略降, 但 R_s 基本不变。31% $< x < 68\%$ 时, 比表面积与 x 线性相关, 焦样的 R_s 取决于比表面积和矿物元素催化的协同作用, 当 $x > 56\%$ 时, 催化作用变得明显, 同时碳的有序化程度开始降低。 $x > 68\%$ 时, 气化焦的比表面积剧降, R_s 主要受矿物元素的催化作用控制。

参考文献

- [1] MOHAMMED M A A, SALMIATON A, WAN ZALINA W A K G, MOHAMMED AMRAN M S, FAKHRU' L-RAZI A, TAUFIQ-YAP Y H. Hydrogen rich gas from oil palm biomass as a potential source of renewable energy in Malaysia[J]. Renew Sust Energy Rev, 2011, 15 (2): 1258-1270.
- [2] YANG H P, YAN R, CHEN H P, LEE D H, LIANG D T, ZHENG C G. Mechanism of palm oil waste pyrolysis in a packed bed[J]. Energy

- Fuel, 2006, **20**(3): 1321-1328.
- [3] CHAIVATAMASET P, SRICHARON P, TIA S. Bed agglomeration characteristics of palm shell and corncob combustion in fluidized bed [J]. Appl Therm Eng, 2011, **31**(14): 2916-2927.
- [4] SAIKAEW T, SUPUDOMMAK P, MEKASUT L, PIUMSOMBOON P, KUCHONTHARA P. Emission of NO_x and N₂O from co-combustion of coal and biomasses in CFB combustor[J]. Int J Greenh Gas Con, 2012, **10**: 1026-32.
- [5] MOKHLESUR R M, ALIAS M Y. Preparation and modification of activated carbon from oil-palm shell and its adsorption capacity through speciation of chromium[J]. Res J Chem Environ, 2011, **15**(4): 49-51.
- [6] 俞元元, 肖军, 沈来宏, 杜玉照. 不同催化剂对生物质半焦低温气化效果的影响[J]. 农业工程学报, 2013, **29**(3): 190-197. (YU Yuan-yuan, XIAO Jun, SHEN Lai-hong, DU Yu-zhao. Effects of different catalysts on steam gasification of biomass char at low temperature[J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2013, **29**(3): 190-197.)
- [7] LAHIJANI P, ZAINAL Z A, MOHAMED A R, MOHAMMADI M. Ash of palm empty fruit bunch as a natural catalyst for promoting the CO₂ gasification reactivity of biomass char[J]. Bioresource Technol, 2013, **132**: 351-355.
- [8] 杨海平, 陈汉平, 陈应泉, 王贤华, 张世红. 热解过程中棕榈壳焦的物化结构演变特性[J]. 中国电机工程学报, 2008, **28**(32): 106-110. (YANG Hai-ping, CHEN Han-ping, CHEN Ying-quan, WANG Xian-hua, ZHANG Shi-hong. Investigation on the forming property of palm oil shell char physicochemical structure during biomass pyrolysis[J]. Proceed CSEE, 2008, **28**(32): 106-110.)
- [9] 肖瑞瑞, 陈雪莉, 王辅臣, 于广锁. 生物质半焦 CO₂ 气化反应动力学研究[J]. 太阳能学报, 2012, **33**(2): 236-242. (XIAO Rui-rui, CHEN Xue-li, WANG Fu-chen, YU Guang-suo. Research on kinetics characteristics of gasification biomass semi-char with CO₂[J]. Acta Energy Sin, 2012, **33**(2): 236-242.)
- [10] 张瑜, 邹志祥, 闵凡飞, 李寒旭, 董众兵. 生物质半焦 CO₂ 气化反应活性的实验研究[J]. 煤炭学报, 2008, **33**(5): 579-582. (ZHANG Yu, ZOU Zhi-xiang, MIN Fan-fei, LI Han-xu, DONG Zhong-bing. Experimental study of the reactivity of biomass char with CO₂ by thermal analysis techniques[J]. J China Coal Soc, 2008, **33**(5): 579-582.)
- [11] 吴正舜, 吴创之, 马隆龙, 郑舜鹏, 戴先文. 1 MW 木粉气化发电系统的运行特性分析[J]. 太阳能学报, 2003, **24**(3): 390-393. (WU Zheng-shun, WU Chuang-zhi, MA Long-long, ZHENG Shun-peng, DAI Xian-wen. The performance and analysis of 1 MW electric energy generation system by biomass gasification[J]. Acta Energy Sin, 2003, **24**(3): 390-393.)
- [12] 黄艳琴. 生物质两段式气化基础及实验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2009. (HUANG Yan-qin. The Fundamental and experimental research on biomass two-stage gasification[D]. Beijing: University of Chinese Acedemy of Sciences, 2009.)
- [13] LAHIJANI P, ZAINAL Z A, MOHAMED A R. Catalytic effect of iron species on CO₂ gasification reactivity of oil palm shell char[J]. Thermochim Acta, 2012, **546**: 24-31.
- [14] BAI Y H, WANG Y L, ZHU S H, YAN L J, LI F, XIE K C. Synergistic effect between CO₂ and H₂O on reactivity during coal chars gasification[J]. Fuel, 2014, **126**: 1-7.
- [15] CHIN G, KIMURA S, TONE S, OTAKE T. Gasification of coal char with steam; (part 2) Pore structure and reactivity[J]. Int Chem Eng, 1983, **23**(1): 113-120.
- [16] 向银花, 王洋, 张建民, 董众兵, 李斌. 煤焦化过程中比表面积和孔容变化规律及其影响因素研究[J]. 燃料化学学报, 2002, **30**(2): 108-112. (XIANG Yin-hua, WANG Yang, ZHANG Jian-min, DONG Zhong-bing, LI Bin. Study on structural properties and their affecting factors during gasification of chars[J]. J Fuel Chem Technol, 2002, **30**(2): 108-112.)
- [17] 谢克昌, 赵明举, 凌大琦. 矿物质对煤焦表面性质和煤焦-CO₂ 气化反应的影响[J]. 燃料化学学报, 1990, **18**(4): 316-323. (XIE Ke-chang, ZHAO Ming-ju, LING Da-qi. Effect of mineral matter on microstructural properties and CO₂-gasification of high-ash coal chars[J]. J Fuel Chem Technol, 1990, **18**(4): 316-323.)
- [18] 柳晓飞, 尤静林, 王媛媛, LU Li-ming, 解迎芳, 余立旺, 伏清. 澳大利亚烟煤热解的拉曼光谱研究[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(3): 270-276. (LIU Xiao-fei, YOU Jing-lin, WANG Yuan-yuan, LU Li-ming, XIE Ying-fang, YU Li-wang, FU Qing. Raman spectroscopic study on the pyrolysis of Australian bituminous coal[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(3): 270-276.)
- [19] MARQUES M, SUAREZ-RUIZ I, FLORES D, GUEDES A, RODRIGUES S. Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite[J]. Int J Coal Geol, 2009, **77**(3/4): 377-382.
- [20] TUINSTR A F, KOENIG J K. Raman spectrum of graphite[J]. J Chem Phys, 1970, **53**(3): 1126-1130.