

## 生物质新生半焦与冷态半焦 CO<sub>2</sub> 气化活性差异分析\*

易秋明<sup>1,2</sup>, 刘华财<sup>1†</sup>, 阴秀丽<sup>1</sup>, 吴创之<sup>1</sup>

(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:** 以稻秆和松木为原料, 采用恒温热重法对生物质新生半焦与冷态半焦的 CO<sub>2</sub> 气化特性进行了对比研究。通过酸洗脱灰和对脱灰原料添加金属催化剂, 分别从半焦结构和催化剂的角度探讨两种半焦气化反应性差异的成因, 并采用混合模型进行了动力学分析。结果表明: 新生半焦气化反应性明显大于冷态半焦。在冷却再升温过程中, 半焦残留的有机官能团发生了进一步的断裂和重组, 析出挥发分并生成更稳定的芳香结构; 另一方面, 半焦中金属催化剂晶型发生变化, 金属元素与碳基质形成了更稳定的联接, 使其催化活性减弱。新生半焦与冷态半焦气化反应活化能相差不大, 但指前因子相差较大, 这与两种半焦表面气化活性位点的数目有关。

**关键词:** 生物质; 新生半焦; 冷态半焦; 气化

**中图分类号:** TK6

**文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.03.002

## Comparative Investigation of the CO<sub>2</sub> Gasification Characteristics of Biomass In-situ Char and Ex-situ Char

YI Qiu-ming<sup>1,2</sup>, LIU Hua-cai<sup>1</sup>, YIN Xiu-li<sup>1</sup>, WU Chuang-zhi<sup>1</sup>

(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 CO<sub>2</sub> gasification characteristics of in-situ char and ex-situ char of biomass were comparatively investigated by using rice straw and pine as samples. Effects of char structure and metal catalyst on difference of the char gasification reactivity were explored by acid-washing and catalyst loading, respectively. Kinetic analysis was conducted with a hybrid model. The results show that, gasification reactivity of in-situ char is significantly higher than that of ex-situ char. During the process of cooling and reheating, the organic functional groups in char undergo further breakage and recombination, leading to volatilization and more stable aromatic structures. Besides, the morphology of metal catalyst is changed and more stable linkage may be formed between metal and char matrix, which deactivate the catalyst. Activation energy of the in-situ char and the ex-situ char are slightly different from each other, while the pre-exponential factors differ widely, which can be attributed to the numbers of active spot on char surface.

**Key words:** biomass; in-situ char; ex-situ char; gasification

## 0 引言

生物质气化是把生物质转化成可燃气体的技术, 其用途广泛, 是最有前景的生物质能利用技术之一。生物质在气化炉内主要经过两个过程: 挥发分析出和半焦气化, 挥发分的析出远远快于半焦气化, 因此半焦气化是限制气化速率和完全进行的关键阶段, 半焦气化的本征反应速率和动力学参数决定了气化炉的尺寸和构造<sup>[1]</sup>, 是进行气化炉仿真模拟

的基础, 对气化炉的设计和操作具有重要意义。

关于生物质半焦气化特性的研究已广泛开展, 通常是将制取的热解半焦冷却储存, 然后再升温至一定温度以考察其气化特性<sup>[2-6]</sup>。然而, 有研究表明, 刚结束制焦程序未经冷却的新生半焦 (in-situ char) 和热解后降至室温的冷态半焦 (ex-situ char), 两者气化实验得到的结果相差很大。Nilsson 等<sup>[7]</sup>在对污泥的研究中发现, 800℃下新生半焦气化反应速率是冷态半焦的 2 倍以上; Peng 等<sup>[8]</sup>研究了煤焦水蒸气

\* 收稿日期: 2015-03-26

修订日期: 2015-04-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51176194); 广东省自然科学基金 (S2012040006915); 广东省战略新兴产业项目 (2012A032300019)

† 通信作者: 刘华财, E-mail: liuhc@ms.giec.ac.cn

气化特性,发现新生半焦气化反应性指数可达对应冷态半焦的 6 倍,新生半焦气化活化能低于对应冷态半焦活化能; Bayarsaikhan 等<sup>[9]</sup>也认为应该以新生半焦进行实验,以更接近真实气化条件。

为验证新生半焦与冷态半焦气化反应性的差异,初步探究造成差异的原因,本研究比较了稻秆和松木两种典型生物质新生半焦与冷态半焦的气化反应性。通过酸洗脱灰和对脱灰原料添加金属催化剂,分别从半焦结构和催化剂的角度探讨两种半焦

气化反应性差异的成因。采用混合模型进行了动力学分析,得出气化反应动力学参数。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

以稻秆和松木粉为原料,粉碎至 100 目以下,在 105℃烘箱内烘干后放入干燥器内密封保存,其元素分析及工业分析见表 1。

表 1 原料的元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of raw materials

Raw materials	Ultimate analysis (%)					Proximate analysis (%)		
	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub> <sup>*</sup>	N <sub>daf</sub>	S <sub>t,d</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	FC <sub>daf</sub>
Pine	47.64	6.35	45.92	0.09	0	1.42	82.03	17.97
Rice straw	37.99	5.65	55.84	0.43	0.09	14.50	84.39	15.61

\*The oxygen content was calculated by subtraction method.

### 1.2 样品制备

将 15 g 原料与 750 mL 浓度为 0.5%的硝酸溶液混合,在水浴加热条件下进行搅拌,加热温度为 50℃,搅拌时间为 2 h。酸洗后的原料用蒸馏水洗涤,直到滤液 pH 为 7 左右,用滤布滤干,放入烘箱进行干燥。

所添加的金属催化剂前驱物分别为 CH<sub>3</sub>COOK、CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O 和 Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,按金属元素与酸洗原料质量比为 1:25 的比例加入催化剂前驱物。添加过程为:将称量好的催化剂溶于去离子水中,配成约 300 mL 的溶液,然后将 30 g 原料加入溶液中,用玻璃棒搅拌均匀,接着用电动搅拌器搅拌 12 h;然后用 105℃烘箱烘干保存备用。未酸洗的原料和酸洗原料所制得的半焦分别记为 Raw-Char 和 H-Char;酸洗后添加催化剂的原料所制半焦分别记为 K-Char、Na-Char 和 Ca-Char。下角标 in 代表新生半焦,ex 代表冷态半焦。

### 1.3 半焦 CO<sub>2</sub> 气化实验

#### 1.3.1 冷态半焦气化实验

利用管式炉制取冷态半焦。取样品约 1 g,均匀铺于瓷舟底部,将瓷舟置于炉膛中部,在 600 mL/min 的 N<sub>2</sub> 气氛下,以 20℃/min 升温至 550℃,并恒温 60 min;热解结束后将瓷舟迅速拉至侧端,停止加热,在 N<sub>2</sub> 保护下风冷至室温,取出样品密封保存。

冷态半焦的 CO<sub>2</sub> 气化实验在德国 Netzsch 公司

的 STA409 综合热分析仪上进行,实验过程为:取半焦样品约 5 mg;在 Ar 气氛下,以 20℃/min 从室温升至气化温度,并恒温 10 min 至温度稳定,Ar 流量为 60 mL/min;然后将 Ar 切换为 CO<sub>2</sub>,流量为 120 mL/min,在恒温下反应至样品质量无变化时认为反应结束。

#### 1.3.2 新生半焦气化实验

新生半焦气化实验的热解和气化过程都在 STA409 综合热分析仪上进行。取样品约 9 mg,在 Ar 气氛下,以 20℃/min 从室温升至 550℃,并恒温 60 min 制取半焦,Ar 流量为 60 mL/min;再以 20℃/min 从 550℃升至气化温度,并恒温 10 min 至温度稳定,然后将 Ar 切换为 CO<sub>2</sub>,流量为 120 mL/min,在恒温下反应至样品质量几乎无变化时认为反应结束。整个过程计算机自动采样并绘出失重曲线。实验均在常压下进行。

### 1.4 半焦样品的表征

相对于新生半焦,冷态半焦气化前经历了一个额外的冷却和再升温至 550℃的过程。为最大限度地保留热解半焦固有特征,本研究将新生半焦和再升温半焦迅速冷却,进而对两种半焦的成分和结构做相应表征。为方便起见,仍以下角标 in 代表新生半焦,ex 代表再升温半焦。

半焦样品的官能团测试采用德国 Bruker 公司的 TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围为 400

~4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 采用 KBr 压片。

半焦样品的晶相结构测试采用日本理学公司的全自动 X 射线衍射仪 D/max-III A。实验时, 使用 Cu 靶, 管压/管流为 40 kV/40 mA; 扫描范围为 5°~80°, 扫描速度为 5°/min。

### 1.5 数据处理

热重分析实验中, 由于 CO<sub>2</sub> 和 Ar 的流量不同, 把 Ar 切换成 CO<sub>2</sub> 时, 反应容积内的流场出现短暂的不稳定, 因此取热重曲线中对应小波动之后的时刻为气化的开始。

半焦的碳转化率:

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

式中,  $x_t$  为  $t$  时刻的半焦转化率;  $w_0$  为气化反应开始时的半焦质量;  $w_t$  为  $t$  时刻的半焦质量;  $w_\infty$  为气化反应结束时的残余质量。

半焦的气化反应速率表示为:

$$r_t = -\frac{1}{w_0 - w_\infty} \times \frac{dw_t}{dt} = \frac{dx_t}{dt} \quad (2)$$

反应性指数  $R_s$  常被用来表征气化反应性<sup>[10]</sup>, 其表达式为:

$$R_s = \frac{0.5}{t_{0.5}} \quad (3)$$

式中,  $t_{0.5}$  为碳转化率达到 50% 时的时间。

对于生物质热解半焦的微晶结构评定, 参照煤晶结构的评定方法, 其特征尺寸为  $d_{002}$ 、 $L_a$  ( $L_b$ )、 $L_c$ 。表观微晶尺寸可按照 Scherrer 公式及 Bragg 方程<sup>[11]</sup>求得。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad (4)$$

$$L_c = \frac{K_1 \lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad (5)$$

$$L_a = \frac{K_2 \lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}} \quad (6)$$

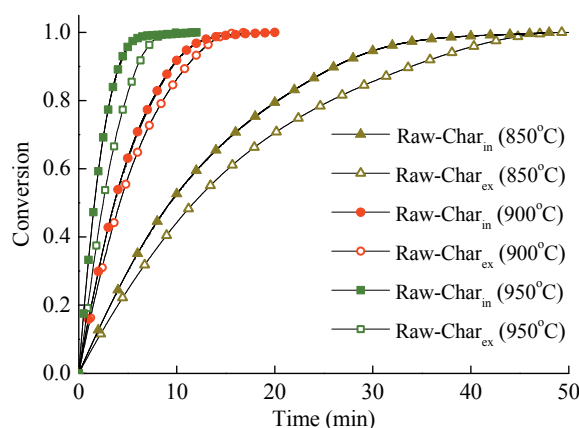
式中:  $d_{002}$  为样品芳香层单层之间的距离;  $L_c$  为垂直于芳香层片的微晶堆积高度;  $L_a$  为平行于芳香层片的微晶尺寸;  $\theta_{002}$ 、 $\theta_{100}$  为掠射角;  $\beta_{002}$ 、 $\beta_{100}$  为衍射峰半高宽;  $\lambda$  为入射 X 射线的波长 0.154 06 nm;  $K_1$ 、

$K_2$  为波形因数, 为 0.90~1.84 的常数。

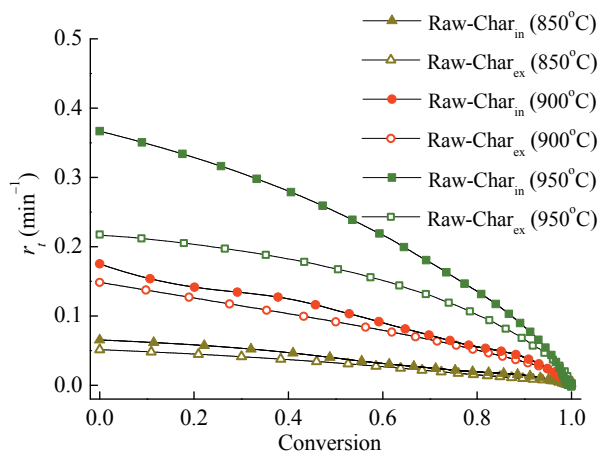
## 2 结果与讨论

### 2.1 半焦 CO<sub>2</sub> 气化反应性

图 1 为稻秆 Raw-Char<sub>in</sub> 和 Raw-Char<sub>ex</sub> 在不同气化温度下碳转化率  $x_t$  随时间的变化曲线, 以及气化反应速率随碳转化率的变化曲线。可以看出, 在同一气化反应时间下, Raw-Char<sub>in</sub> 的碳转化率比 Raw-Char<sub>ex</sub> 高。在相同碳转化率下, Raw-Char<sub>in</sub> 气化速率均大于 Raw-Char<sub>ex</sub>。Raw-Char<sub>in</sub> 气化反应性高于 Raw-Char<sub>ex</sub>。从图 1b 还可以看出, 随着温度的提高, 两种半焦的气化反应性差异更加明显。



(a) 碳转化率随时间变化曲线



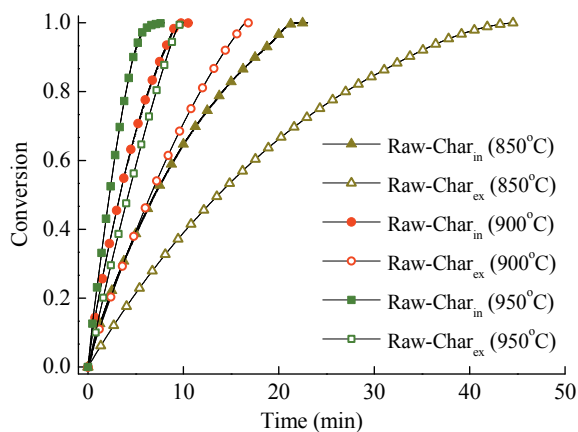
(b) 气化反应速率随碳转化率变化曲线

图 1 未酸洗稻秆半焦 CO<sub>2</sub> 气化反应性

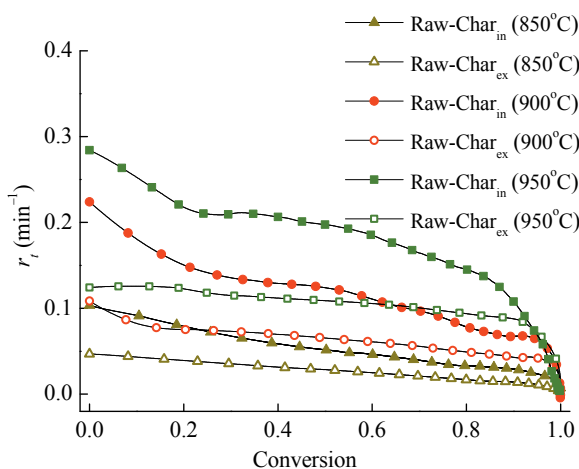
Fig. 1 CO<sub>2</sub> gasification reactivity of raw rice straw char

图 2 为松木 Raw-Char<sub>in</sub> 和 Raw-Char<sub>ex</sub> 在不同气化温度下碳转化率  $x_t$  随时间的变化曲线, 以及气化反应速率随碳转化率的变化曲线。与稻秆类似, 松木 Raw-Char<sub>in</sub> 气化速率大于 Raw-Char<sub>ex</sub>, 且差异更

明显。900℃下 Raw-Char<sub>in</sub> 比 950℃下的 Raw-Char<sub>ex</sub> 具有更高的反应性(图 2)。稻秆 Raw-Char<sub>in</sub> 和 Raw-Char<sub>ex</sub> 完全气化需要的时间相近(图 1a); 而松木 Raw-Char<sub>in</sub> 完全气化需要的时间比 Raw-Char<sub>ex</sub> 短(图 2a)。可能原因是稻秆的灰分高达 14.5%, 在碳转化率较高的情况下, 气化反应表面被灰分覆盖, 阻碍传质过程, 新生半焦在反应速率上的优势逐渐丧失, 完全气化所需时间和冷态半焦相当; 松木灰分含量低, 不受此因素影响。



(a) 碳转化率随时间变化曲线



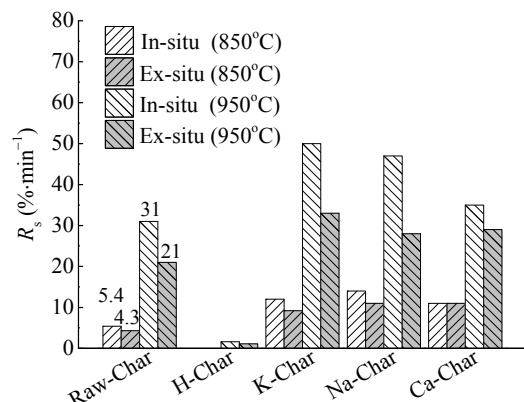
(b) 气化反应速率随碳转化率变化曲线

图 2 未酸洗松木半焦 CO<sub>2</sub> 气化反应性

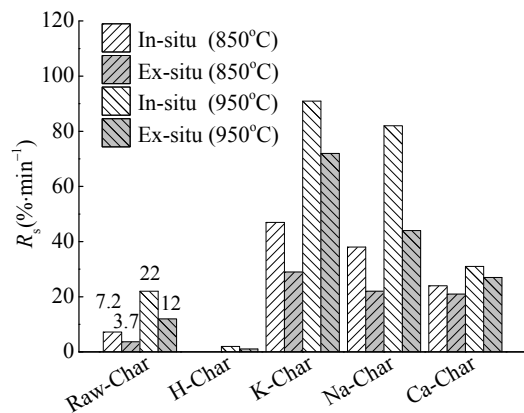
Fig. 2 CO<sub>2</sub> gasification reactivity of raw pine char

图 3 为半焦在不同气化温度下的气化反应性指数 ( $R_s$ )。稻秆 Raw-Char<sub>in</sub> 的气化反应性指数比 Raw-Char<sub>ex</sub> 高 26% ~ 58%, 松木 Raw-Char<sub>in</sub> 比 Raw-Char<sub>ex</sub> 高 88% ~ 95%。H-Char 气化反应性指数很小, 比其它半焦至少低一个数量级, 可见稻秆和松木半焦的转化主要为催化气化。H-Char<sub>in</sub> 与 H-Char<sub>ex</sub> 气化反应性的不同与两种半焦结构上的差

异有关。添加金属催化剂后, 新生半焦气化反应性指数比冷态半焦高, 其中添加碱金属的新生半焦与冷态半焦气化活性相差较大。Ca-Char<sub>in</sub> 的气化反应性指数略大于 Ca-Char<sub>ex</sub>, 可能原因是 CaO 颗粒在高温下聚结<sup>[12]</sup>, 晶粒逐渐变粗大, 一方面削弱了其催化效果, 另一方面大颗粒覆盖在碳表面, 阻碍 CO<sub>2</sub> 向颗粒内部扩散<sup>[13]</sup>。此时半焦气化反应性主要由扩散因素而不是其本征反应速率主导。



(a) 稻秆半焦



(b) 松木半焦

图 3 生物质半焦气化反应性指数

Fig. 3 Gasification reactivity index of biomass chars

## 2.2 半焦的成分和结构表征

酸洗松木排除了金属的催化作用, K 是松木原料中含量较多的元素, 且 K 对半焦气化的催化作用很强, 故本研究选取松木的 Raw-Char、H-Char 和 K-Char 几种半焦进行表征。

图 4 为 Raw-Char 和 H-Char 新生半焦和再升温半焦的红外光谱图。同种样品新生半焦和再升温半焦的吸收峰位置基本相同, 但吸收峰强度和面积存在差别。Raw-Char 和 H-Char 在 3 230 ~ 3 670 cm<sup>-1</sup> 之间的吸收峰表明半焦中有自由羟基或羟基官能团

的存在<sup>[14]</sup>。C=O 伸缩振动出现在 1 650 ~ 1 900 cm<sup>-1</sup>。950 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup> 为醚键 C-O-C 的伸缩振动峰<sup>[6]</sup>。1 410 cm<sup>-1</sup> 和 2 330 cm<sup>-1</sup> 附近的峰说明半焦中存在含氮化合物。1 450 ~ 1 600 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰为芳香骨架振动特征峰。625 ~ 900 cm<sup>-1</sup> 为 C-H 的弯曲振动。可以看出, H-Char<sub>ex</sub> 中羟基、C=O 和 C-O 等官能团含量较 H-Char<sub>in</sub> 有所减少。在冷却再升温过程中, 半焦残留的有机官能团发生了进一步的断裂和重组, 析出挥发分生成更稳定的芳香结构。

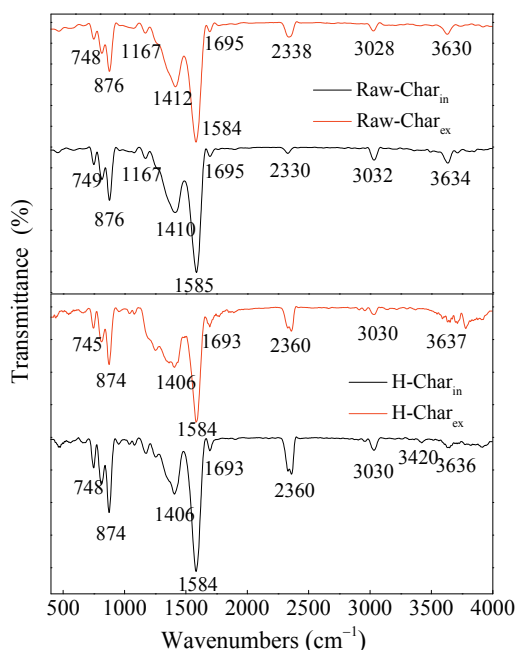


图4 生物质半焦的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR curves of biomass chars

由半焦的 XRD 谱图对其微晶结构进行计算, 得到的结果列于表 2。由表 2 可知, 两种半焦的  $d_{002}$  值相差不大, 但新生半焦的  $L_c$  值小于再升温半焦, 说明半焦再升温过程中芳香层堆积厚度变大。碳层堆积层数变大说明半焦样的类晶相程度增大, 有序化程度增高<sup>[15]</sup>。

表2 半焦样的微晶参数

Table 2 Microcrystalline structural parameters of the char samples

Char samples	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	碳层堆积数 ( $L_c/d_{002}$ )
Raw-Char <sub>in</sub>	0.405	0.773	1.87	1.91
Raw-Char <sub>ex</sub>	0.404	0.793	2.08	1.96
H-Char <sub>in</sub>	0.404	0.803	2.12	1.98
H-Char <sub>ex</sub>	0.402	0.832	2.12	2.07

K-Char 的 XRD 谱图如图 5 所示, 半焦中的 K 元素主要以 KHCO<sub>3</sub> 的形式存在, 这是由于 K<sub>2</sub>O 极易与空气中的 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 反应。可以看出, K-Char<sub>ex</sub> 中 KHCO<sub>3</sub> 的衍射峰强度更大,  $2\theta = 40^\circ$  附近的衍射峰更加明显, 这说明 K-Char<sub>ex</sub> 中 KHCO<sub>3</sub> 晶体结晶度更高, 晶粒更粗<sup>[12]</sup>, 从而导致其气化活性不如 K-Char<sub>in</sub> 高。

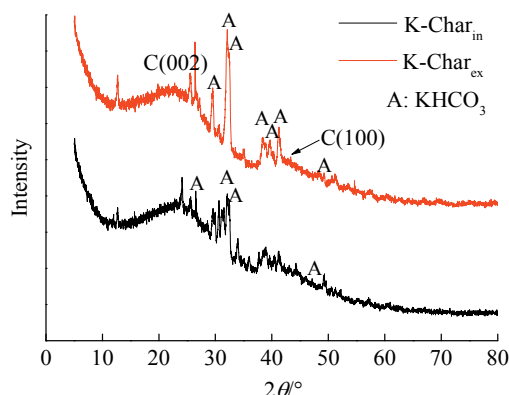
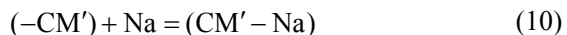
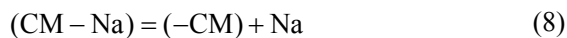
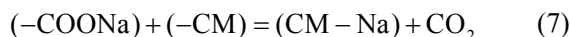


图5 K-Char 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of K-Char

除了催化剂晶体结构, 再升温过程还可能影响金属与碳层之间的联接。Li 等<sup>[16]</sup>研究发现, 以羧化物形态存在的金属在生物质热解中的作用机理如下 (以 Na 为例)。



式中, CM 代表碳基质。Na 与碳基质反应释放 CO<sub>2</sub> 后, 与碳基质中的含氧官能团连接, 发挥着活性点的作用。随着反应进行, 新形成的 CM-Na 重新断裂生成自由基反应面并释放含氧组分或脂肪族化合物, 部分 Na 随之挥发。CM-Na 键在热解过程中反复断裂和重组, 变得越来越稳固<sup>[16]</sup>。在冷却、储存和再升温过程中, 半焦中自由基形态的金属与碳基质形成了更稳定的联接, 使其催化作用减弱, 这也是造成新生半焦和冷态半焦气化反应性差异的可能原因。



### 2.3 气化动力学分析

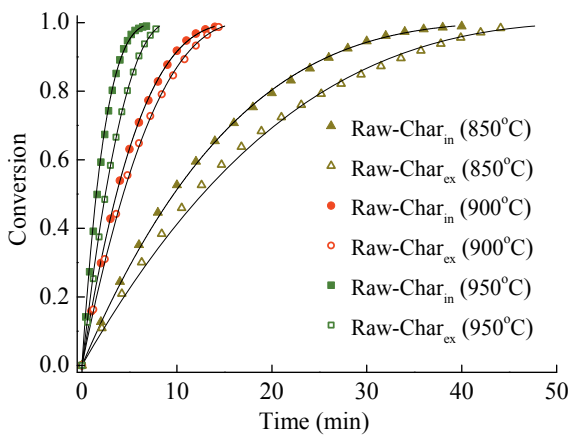
生物质半焦的  $\text{CO}_2$  气化反应是典型的气-固非均相反应, 均相反应模型和缩核反应模型是目前应用较多的模型<sup>[9,17-21]</sup>。由于原料以及操作条件的差异, 不同半焦所适用的气化动力学模型也不尽相同。本文采用混合反应模型计算半焦的气化反应动力学参数:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (11)$$

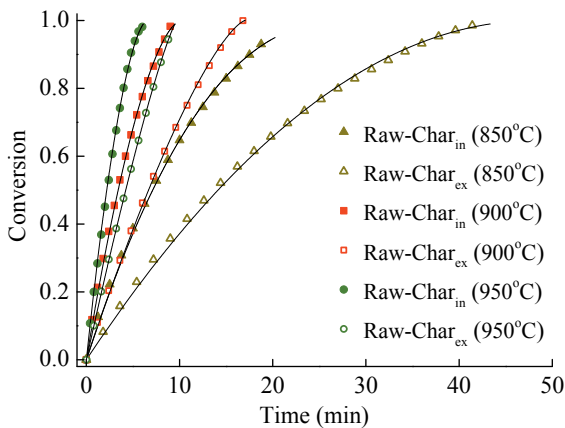
式中,  $x$  为转化率;  $t$  为反应时间, min;  $k$  为反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $n$  为反应级数。

混合模型既考虑了参数的物理意义, 也考虑了经验因素, 能排除将复杂的气-固反应假设为均相反应或缩核反应带来的误差<sup>[22-24]</sup>。

Raw-Char 气化的拟合结果见图 6。从图中可以看出, 模型与实验数据之间的吻合度较高。



(a) 稻秆 Raw-Char

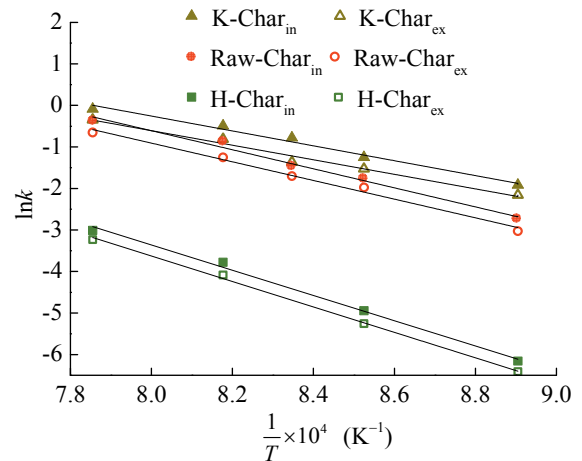


(b) 松木 Raw-Char

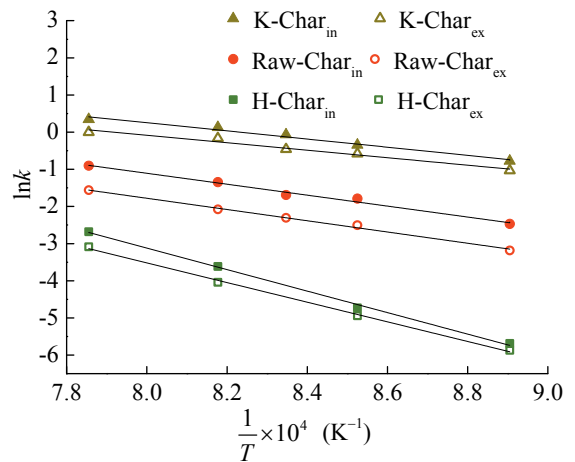
图 6 未酸洗生物质半焦  $\text{CO}_2$  气化碳转化率曲线实测与模拟图  
Fig. 6 Simulated and experimental results of conversion curve for  $\text{CO}_2$  gasification of raw biomass chars

根据 Arrhenius 公式, 以  $\ln k$  和  $\frac{1}{T}$  作图得到生物质半焦  $\text{CO}_2$  气化的 Arrhenius 图如图 7 所示。半焦气化反应表观活化能  $E$  和指前因子  $A$  见表 3。

可以看出, 新生半焦的表观活化能和冷态半焦相差不大, 但指前因子为冷态半焦的 1.1~7.1 倍。王新平<sup>[25]</sup>认为, 催化剂活性中心的结构相同时, 其反应活化能是相同的。此时决定反应速率大小的是活性位点的数目, 即指前因子的大小, 半焦气化的活性位点数主要取决于活性官能团和催化剂活性位点的数量。可见新生半焦中活性官能团和催化剂活性位点更丰富。这进一步验证了上文有关两种半焦气化反应性差异形成原因的推论。



(a) 稻秆半焦



(b) 松木半焦

图 7 生物质半焦  $\text{CO}_2$  气化反应 Arrhenius 图

Fig. 7 Arrhenius plot for  $\text{CO}_2$  gasification of biomass chars

表3 生物质半焦 CO<sub>2</sub> 气化反应动力学参数Table 3 Kinetic parameters for CO<sub>2</sub> gasification of biomass chars

Sample	$E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	
Rice straw	Raw-Char <sub>in</sub>	190.66	$5.05 \times 10^7$
	Raw-Char <sub>ex</sub>	186.92	$2.61 \times 10^7$
	H-Char <sub>in</sub>	252.73	$1.26 \times 10^9$
	H-Char <sub>ex</sub>	254.67	$1.17 \times 10^9$
	K-Char <sub>in</sub>	149.01	$1.31 \times 10^6$
	K-Char <sub>ex</sub>	145.71	$6.68 \times 10^5$
Pine	Raw-Char <sub>in</sub>	122.43	$4.32 \times 10^4$
	Raw-Char <sub>ex</sub>	125.80	$3.05 \times 10^4$
	H-Char <sub>in</sub>	240.61	$3.25 \times 10^8$
	H-Char <sub>ex</sub>	219.80	$4.55 \times 10^7$
	K-Char <sub>in</sub>	91.41	$8.23 \times 10^3$
	K-Char <sub>ex</sub>	83.80	$2.92 \times 10^3$

### 3 结 论

本文以稻秆和松木为原料, 采用恒温热重法对比研究了生物质新生半焦与冷态半焦的 CO<sub>2</sub> 气化反应性, 通过酸洗脱灰和对脱灰原料添加金属催化剂, 分别从半焦结构和催化剂的角度探讨两种半焦气化反应性差异的成因。采用混合模型进行了动力学分析。结论如下:

(1) 相同碳转化率下, 新生半焦气化速率大于冷态半焦。稻秆原料新生半焦的气化反应性指数比冷态半焦高 26% ~ 58%, 松木原料新生半焦比冷态半焦高 88% ~ 95%。新生半焦气化反应性明显高于冷态半焦。

(2) 在冷却再升温过程中, 半焦残留的有机官能团发生了进一步的断裂和重组, 析出挥发分生成更稳定的芳香结构; 另一方面, 半焦中金属催化剂晶型发生变化, 金属元素与碳基质形成了更稳定的联接, 使其催化作用减弱。

(3) 新生半焦与冷态半焦气化反应活化能相差不大, 但指前因子相差较大, 这与两种半焦表面气化活性位点的数目有关。

### 参考文献:

[1] Vamvuka D, Karouki E, Sfakiotakis S. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: Effect of mineral matter[J]. Fuel, 2011, 90(3): 1120-1127.

[2] 范冬梅, 朱治平, 那永洁, 等. 一种褐煤煤焦水蒸气和

CO<sub>2</sub> 气化活性的对比研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(4): 681-687.

- [3] Yuan S A, Chen X L, Li J, et al. CO<sub>2</sub> Gasification Kinetics of Biomass Char Derived from High-Temperature Rapid Pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(5): 2314-2321.
- [4] Feng B, Bhatia S K, Barry J C. Structural ordering of coal char during heat treatment and its impact on reactivity[J]. Carbon, 2002, 40(4): 481-496.
- [5] Link S, Arvelakis S, Hupa M, et al. Reactivity of the Biomass Chars Originating from Reed, Douglas Fir, and Pine[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(12): 6533-6539.
- [6] Min F, Zhang M, Zhang Y, et al. An experimental investigation into the gasification reactivity and structure of agricultural waste chars[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92(1): 250-257.
- [7] Nilsson S, Gómez-Barea A, Cano D F. Gasification reactivity of char from dried sewage sludge in a fluidized bed[J]. Fuel, 2012, 92(1): 346-353.
- [8] Peng F F, Lee I C, Yang R Y K. Reactivities of in situ and ex situ coal chars during gasification in steam at 1000-1400°C[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 41(3): 233-251.
- [9] Bayarsaikhan B, Hayashi J I, Shimada T, et al. Kinetics of steam gasification of nascent char from rapid pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. Fuel, 2005, 84(12/13): 1612-1621.
- [10] 黄于益, 何璐, 解强. 煤(焦)气化反应活性评价研究进展[J]. 煤炭转化, 2013, 36(4): 84-89.
- [11] Qiu H P, Guo Q G, Song Y Z, et al. Study of the relationship between thermal conductivity and microcrystalline parameters of bulk graphite[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(1): 36-40.
- [12] Devi T G, Kannan M P. Calcium catalysis in air gasification of cellulosic chars[J]. Fuel, 1998, 77(15): 1825-1830.
- [13] Huang Y, Yin X, Wu C, et al. Effects of metal catalysts on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(5): 568-572.
- [14] 尹建军, 段钰锋, 王运军, 等. 生物质焦的表征及其吸附烟气中汞的研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(4): 390-396.
- [15] 张斌, 阴秀丽, 吴创之, 等. 木粉水解残渣热解半焦结构及反应性研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41(2): 87-92.
- [16] Li C Z, Sathe C, Kershaw J R, et al. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. Fuel, 2000, 79(3/4): 427-438.
- [17] Kajitani S, Tay H L, Zhang S, et al. Mechanisms and kinetic modelling of steam gasification of brown coal in the presence of volatile-char interactions[J]. Fuel, 2013, 103: 7-13.
- [18] 米铁, 陈汉平, 唐汝江, 等. 生物质半焦气化的反应动力学[J]. 太阳能学报, 2005, 26(6): 766-771.
- [19] Nowicki L, Antecka A, Bedyk T, et al. The kinetics of gasification of char derived from sewage sludge[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 104(2): 693-700.
- [20] Wu S, Gu J, Li L, et al. The Reactivity and Kinetics of Yanzhou Coal Chars from Elevated Pyrolysis Temperatures During Gasification in Steam at 900-1200°C[J]. Process Safety and Environmental

- Protection, 2006, 84(6): 420-428.
- [21] Bhat A, Bheemarasetti J V M, Rao R T. Kinetics of rice husk char gasification[J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42(18): 2061-2069.
- [22] 王鹏, 文芳, 步学朋, 等. 煤焦与 CO<sub>2</sub> 及水蒸气气化反应的研究[J]. 煤气与热力, 2005, 25(3): 1-6.
- [23] Liu T F, Fang Y T, Wang Y. An experimental investigation into the gasification reactivity of chars prepared at high temperatures[J]. Fuel, 2008, 87(4/5): 460-466.
- [24] 向银花, 王洋, 张建民, 等. 煤气化动力学模型研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1): 21-26.
- [25] 王新平. 关于反应速率、反应速率常数及指前因子的讨论[J]. 大学化学, 2013, 28(2): 75-76.

### 作者简介:

易秋明 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质气化方面的研究。

刘华财 (1984-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事生物质热化学转化研究。

阴秀丽 (1968-), 女, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源转化研究。

吴创之 (1965-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能转换过程和应用技术研究。