

热解条件对生物质焦气化活性的影响及 等温气化动力学参数求解方法*

邵振华^{1,2}, 汪小憨^{1†}, 曾小军¹, 吴勇²

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:生物质气化是生物质利用研究的一个重点。生物质气化包含生物质的热解和热解所得焦炭的气化两个过程。不同的热解条件将得到具有不同气化活性的生物质焦炭, 不同热解条件制取的焦炭的动力学参数也不相同。本文主要概述了热解条件对生物质焦气化活性的影响。同时基于阿伦尼乌斯公式介绍了生物质焦等温气化动力学参数的两种获取方法, 非等转化率法是通过选择动力学模型中的结构因子 $f(x)$ 来获取动力学参数, 而等转化率法是通过避开选择动力学模型中的结构因子 $f(x)$ 来获取动力学参数。基于简单碰撞理论提出了获取等温气化动力学参数的新方法, 对阿伦尼乌斯公式中的指数项、指前因子 A 提出了明确的物理意义。基于简单碰撞理论的等温求解气化动力学参数方法类似于基于阿伦尼乌斯公式的等温求解气化动力学参数方法。

关键词: 生物质焦; 气化活性; 热解条件; 动力学参数

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.01.003

Effects of Pyrolysis Conditions on Gasification Reactivity and Methods Acquiring Kinetic Parameters of Isothermal Gasification for Biomass Char

SHAO Zhen-hua^{1,2}, WANG Xiao-han¹, ZENG Xiao-jun¹, WU Yong²

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

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

Abstract: Biomass gasification is a key point in the research of biomass utilization. Biomass gasification process includes biomass pyrolysis and char gasification. Different char with different reactivity will be made by different pyrolysis process for the biomass. The kinetic parameters of different chars produced by different pyrolysis conditions are not the same. This paper summarized the effects of pyrolysis conditions on gasification activity of biomass char. At the same time based on Arrhenius formula, two methods acquiring kinetic parameters of isothermal gasification for biomass char were described. The first method is to obtain the kinetic parameters by selecting the structure factor $f(x)$ of kinetic model, and the second method is to obtain the kinetic parameters by avoiding the selection the structure factor $f(x)$ of kinetic model. Finally, based on Simple Collision Theory new methods obtaining kinetic parameters of isothermal gasification for biomass char was put forward to present the obvious physical meaning of the index terms, and the pre-exponential factor A of Arrhenius formula. Methods acquiring kinetic parameters of isothermal gasification based on Simple Collision Theory are similar to these acquiring kinetic parameters of isothermal gasification based on Arrhenius formula.

Key words: biomass char; gasification activity; pyrolysis conditions; kinetic parameter

0 引言

生物质气化能够将低品位的固体燃料转化为高品位可燃气体及焦油、焦炭等高附加值的副产

物, 具有较高的市场推广价值, 是生物质高效利用的新方式^[1], 是固体废弃物再利用的一个重要选择。生物质气化过程主要包括生物质的热解和热解所得焦炭的气化两部分, 由于焦炭的气化相对于生

* 收稿日期: 2014-11-30

修订日期: 2014-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(51276184); 国家重点基础研究发展计划(2011CB201501)

† 通信作者: 汪小憨, E-mail: wangxh@ms.giec.ac.cn

物质热解过程非常缓慢，因此，生物质焦炭的气化速率决定了生物质气化过程，焦炭的气化动力学研究对于理解气化反应机理至关重要。气化动力学模型能够很好地预测气化过程中的焦炭的气化反应速率，在气化动力学模型中，气化动力学参数活化能和指前因子共同构成了气化反应速率常数。生物质焦炭气化活性的高低依赖于生物质种类、热解条件（温度、升温速率、停留时间、压力）及气化条件的改变，其中热解条件是生物质焦炭初始活性的重要影响因素。本文首先概述了热解条件对生物质焦炭气化活性的影响，其次概述了基于阿伦尼乌斯公式生物质焦炭等温气化动力学参数的求解方法，最后基于简单碰撞理论提出了获取动力学参数的新方法。

1 热解条件对焦炭气化活性的影响

1.1 热解升温速率的影响

生物质经过不同的升温速率进行热解可形成具有不同活性的生物质焦。黄艳琴等^[2]进行了稻秆半焦与 CO₂ 气化反应的实验，发现热解速率越高，其气化反应性越好。闫桂焕等^[3]研究了玉米芯半焦在 CO₂ 气氛中的气化特性，结果表明，随着热解升温速率的提高，半焦气化的总反应速率有所提高。Chen 等^[4]和 Guerrero 等^[5]的实验均证实了提高热解升温速率能够显著提高生物质焦的气化反应性。在低升温速率时，挥发分从生物质本身的孔隙析出，颗粒形态结构没有发生明显改变^[6]，而在高升温速率时，生物质可能会因融化而失去本身的细胞结构^[7,8]。快速热解时，气体和挥发分快速溢出，产生了大量的晶格缺陷，提高了焦的活性^[9]，并且，快速热解制得的焦表面孔隙度比慢速热解要高得多，因此反应活性较高^[10,11]。慢速热解中，由于煤焦在高温下停留时间较长，而使煤焦微晶进行结构重整而变得更加有序，芳香单元失去边缘活性位，煤焦气化活性降低^[12]。

1.2 热解终温的影响

随着热解温度的增加，焦炭的燃烧^[5,13,14]和活化^[15-17]反应的反应活性显著降低。黄艳琴等^[2]进行了稻秆半焦与 CO₂ 气化反应的实验，结果表明，在热解终温为 550℃~950℃ 范围内，随着热解温度的提高，其气化反应性呈下降趋势；李焱等^[16]进行了稻秆和麦秆焦的 CO₂ 气化反应实验，结果表明，

随着温度的增加，秸秆焦的 BET 表面积逐渐增加，而气化反应活性却有所下降。这是因为，随着热解温度的增加，碳结构向有序化方向进行，发生石墨化或热退火现象，同时，碳结构的有序化降低了反应活性位的浓度，焦的反应活性减小^[17-19]。

1.3 停留时间的影响

热解停留时间对焦炭活性的影响与热解终温有类似的效果，随着停留时间的增加，焦炭结构有序性增大，气化反应性降低^[15,18,20,21]。

1.4 热解压力的影响

目前探讨热解压力影响的文献较少，其中有研究表明，随着压力升高，焦炭的反应性降低^[22,23]，原因可能是压力的升高造成了焦炭表面积的减少和碳基质的有序性增加^[7,10]。真空热解焦比常压热解焦具有更强的反应活性，这是因为，相比于真空热解焦，在常压热解焦表面和孔隙内沉积了更多的碳质，阻碍了氧化剂与孔的接触，造成反应活性降低^[24]。

1.5 热解气氛的影响

肖瑞瑞等^[25]发现热解气氛不同，稻草半焦的气化反应性也不同。在相同的热解压力和热解温度下，H₂ 气氛下热解所得半焦的气化活性最大，N₂ 气氛下次之，CO₂ 气氛下最小。究其原因，在 H₂ 气氛下，H₂ 的存在加大了挥发分的逸出量，半焦可以发生气化反应的比表面积较大，而且加氢反应会在一定程度上消除二次反应给半焦气化活性带来的影响，活化了半焦；N₂ 气氛下，焦油二次反应会明显降低半焦的初期气化反应活性；CO₂ 气氛下，氧化气氛会加剧可挥发 K 和 Na 的气态化合物与半焦中的硅（铝）酸盐（包括 SiO₂）的吸附作用，从而转化成不可挥发的物质，堵塞挥发分析出通道，使挥发分减少，从而使半焦发生气化反应的比表面积减小而降低其气化反应活性。

从以上研究可以看出，热解条件的改变导致焦炭活性变化的根本原因是：焦炭晶体结构（石墨化或芳香化）、活性比表面积（实际参与反应的碳表面积）等发生了变化。

2 基于阿伦尼乌斯公式的等温气化动力学参数的求解方法

气化反应动力学研究的是气化反应过程中的反应速率和影响反应速率的因素，气化反应速率 r 的一般表达式如下：

$$r = \frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, k 为初始时刻气化反应速率常数, A 为气化反应的指数前因子, E 为活化能, R 为气体常数, T 为气化温度, x 为碳转化率, t 为气化时间, $f(x)$ 是气化反应的结构因子函数, 用于表征气化过程中焦炭内部微观结构变化对气化过程的影响。气化反应速

率曲线并非直线, 甚至并非呈现单调的变化。学者们采用了不同的结构因子 $f(x)$, 对反应速率的变化趋势进行模化, 得到了不同的动力学模型, 目前, 常用的结构因子 $f(x)$ 及动力学模型见表 1。

求解等温气化动力学参数的方法大概可以分为非等转化率法和等转化率法。非等转化率法是通过选择动力学模型中的结构因子 $f(x)$ 来获取动力学参数; 等转化率法是通过避开动力学模型中的结构因子 $f(x)$ 来获取动力学参数。基于阿伦尼乌斯公式求解动力学参数的两种方法如图 1 所示。

表 1 文献中给出的气化动力学模型
Table 1 The kinetic model given in literatures

模型名称	动力学模型表达式	说明
均相模型 ^[2]	$r = k(1-x)$	-
收缩核模型 ^[2]	$r = k(1-x)^{2/3}$	-
n 阶经验模型 ^[2]	$r = k(1-x)^n$	-
随机孔模型 ^[26]	$r = k(1-x)\sqrt{1-\psi \ln(1-x)}$	-
催化修正随机孔模型 ^[27]	$r = k(1-x)\sqrt{1-\psi \ln(1-x)}(1+\theta^p)$	最大速率在低转化率 $\theta = c(1-x)$ 最大速率在高转化率 $\theta = cx$
修正随机孔模型 ^[28]	$r = k(1-x)\sqrt{1-f \ln(1-x)}$ $f^* = f \exp(-\Phi \tau)$	f^* 是新的结构参数, Φ 是系数, $\tau = t/t_{0.5}$

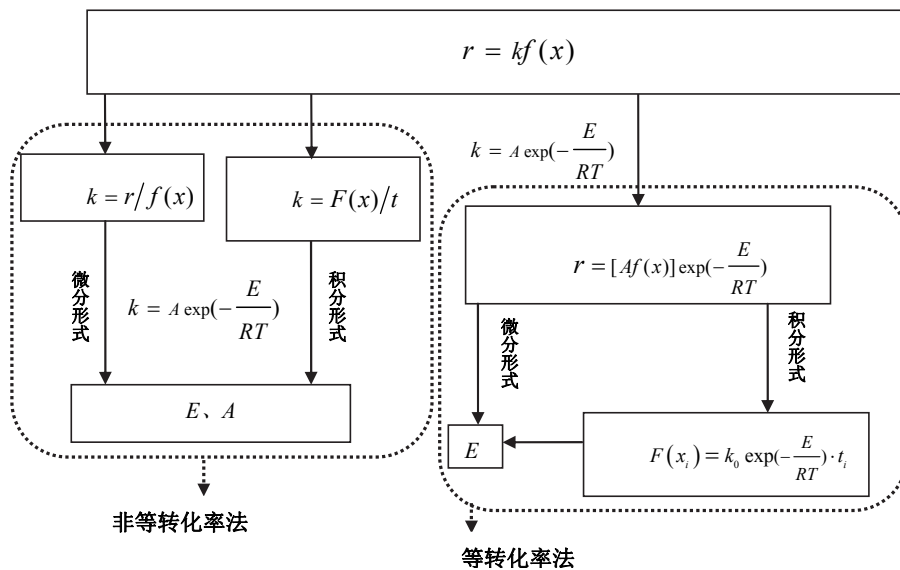


图 1 基于阿伦尼乌斯公式的等温气化动力学参数求解方法

Fig. 1 Route of acquiring isothermal gasification kinetics parameters based on Arrhenius formula

2.1 基于阿伦尼乌斯公式的非等转化率法

2.1.1 获取初始时刻气化反应速率常数 k

当模型 $f(x)$ 的具体形式中不含其它参数时，可以利用模型的微分或者积分形式直接拟合得到初始时刻气化反应速率常数 k ，如均相模型、收缩核反应模型。

(1) 微分形式

当模型 $f(x)$ 的具体形式中含其它参数时，如混合模型中的反应级数 n 和随机孔模型中的结构参数 ψ ，可以利用模型的微分形式直接拟合得到 $f(x)$ 中的参数以及初始时刻的气化反应速率常数 k 。以混合模型为例。

对式子：

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (3)$$

两边取对数，得到：

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln k + n \ln(1-x) \quad (4)$$

分别以 $\ln \frac{dx}{dt}$ 和 $\ln(1-x)$ 为纵横坐标，拟合得到一条直线，其斜率为反应级数 n ，截距为 $\ln k$ 。

对随机孔模型而言，模型中的孔隙结构参数 ψ 值的确定决定模型预报的准确性，计算孔隙结构参数的公式中，焦的初始孔隙率 ε_0 、初始反应的总比表面积 S_0 可通过压汞仪或者液氮法测量，而焦初始总周长 L_0 很难测量，一般是通过平均孔径估算，这种估算法缺乏一定的可靠性。通过反应速率随转化率曲线图来确定孔隙结构参数 ψ 的方法有两种^[29]。

一种是反应速率达到最大值时满足 $d\left(\frac{dx}{dt}\right)/dx = 0$ ，

此时获得的孔隙结构参数 $\psi = 2/\left[2\ln(1-x_{\max})+1\right]$ 。

从反应速率曲线图可以得到另一种方法：在一定的气化温度下，气化反应速率的最大值与初始反应速率的比 λ 与 x_{\max} 有一一对应关系，如式 (5) 所示。

$$\frac{(dx/dt)_{\max}}{(dx/dt)_0} = (1-x_{\max})\sqrt{1-\psi \ln(1-x_{\max})} \quad (5)$$

可以获取孔隙结构参数 ψ 为：

$$\left[1 - \left(\frac{\lambda}{1-x_{\max}}\right)^2\right] / \ln(1-x_{\max})。$$

以上两种方法都是通过实验数据获得结构参数 ψ 的。

(2) 积分形式

以上两种获取孔隙结构参数 ψ 的方法都是通过反应速率随转化率变化的曲线图来确定结构因子中的孔隙结构参数 ψ 的值，还有一种方法是对随机孔模型的积分形式无量纲化处理获取孔隙结构参数 ψ 的值。这种方法是通过转化率 x 随无量纲时间变化的曲线图获取孔隙结构参数 ψ 的值。Liu 等^[27]和 Malekshahian^[30]等在研究焦炭气化特性时，发现不同温度下碳转化率 x 对无量纲时间 τ ($\tau = t/t_{0.5}$) 的关系可以近似用一条主曲线表示，随机孔模型积分形式如式 (6)。

$$(2/\psi)\left[\sqrt{1-\psi \ln(1-x)}-1\right] = kt \quad (6)$$

对随机孔模型的积分形式进行无量纲化，得到：

$$\frac{\sqrt{1-\psi \ln(1-x)}-1}{\sqrt{1-\psi \ln(1-0.5)}-1} = \frac{t}{t_{0.5}} = \tau \quad (7)$$

将式 (7) 变形整理，可知，基于主曲线的随机孔模型表达式为：

$$x = 1 - \exp\left[-p\left(\tau + \frac{p\psi\tau^2}{4}\right)\right] \quad (8)$$

其中， $p = \frac{2\left[(1+\psi \ln 2)^{1/2}-1\right]}{\psi}$ 。

根据式 (8) 对实验数据进行拟合就可以求得结构参数 ψ 。得到结构参数 ψ 之后，根据式 (6) 可以得到不同温度下初始时刻的气化反应速率常数 k 。

2.1.2 获取动力学参数 E 和 A

利用模型的微分形式或者积分形式，进行第一次拟合得到生物焦在不同温度下的初始时刻气化反应速率常数 k ，进而对 Arrhenius 方程两边取对数得式 (9)。

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

在一定温度范围内，反应机理不变，反应的活化能不变，拟合得到一条直线，其斜率为 $-E/R$ ，截距为 $\ln A$ ，从而可以得到活化能 E 和指前因子 A 。

2.2 基于阿伦尼乌斯公式的等转化率法

等转化率法为求解反应的活化能提供了一种新的思路, 优点在于不用选择动力学模型中的结构因子 $f(x)$ 而直接求取出随转化程度而变的活化能 E 。等转化率法有微分等转化率法、积分等转化率法、半转化率法。

2.2.1 微分等转化率法^[31]

对式 (10) 两边取对数:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (10)$$

得到式 (11):

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = [\ln A f(x)] - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

在等转化率下, $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 可

以求取不同转化率下的活化能。

2.2.2 积分等转化率法^[32]

对式 (10) 积分得:

$$g(x_i) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t_i \quad (12)$$

其中, $g(x_i) = \int_0^{x_i} \frac{1}{f(x)} dx$, 两边取对数得:

$$\ln t_i = [\ln g(x_i) - \ln A] + \frac{E}{RT} \quad (13)$$

在等转化率条件下, $\ln t_i$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 其斜率为 E/R , 可以求取不同转化率下的活化能 E 。

2.2.3 半转化率法^[33]

半转化率法是积分等转化率法的特殊形式, 又称反应活性指数法, 仅仅求出反应进行到一半时的活化能, 即 $x=0.5$ 时, 式 (13) 可以写为:

$$\ln t_{0.5} = \ln \frac{Ru}{A} + \frac{E}{RT} \quad (14)$$

其中, $Ru = \int_0^{0.5} \frac{dx}{f(x)} = \text{const}$ 。

$\ln t_{0.5}$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 拟合得到一条直线, 其斜率为 E/R , 从而得到活化能 E 。

3 基于简单碰撞理论的等温气化动力学参数的求解方法

以上动力学参数 E 和 A 的获取都与 Arrhenius 有一定的联系。不足的是, Arrhenius 公式中的指数项、指前因子 A 没有较明确的物理意义。根据化学反应动力学气体分子碰撞理论可以建立关于气固反应的简单碰撞理论: 设已经到达固体颗粒表面的气体分子不停地撞击固体表面, 其撞击速度满足 Maxwell 分布函数。超过一定能量的碰撞称为有效碰撞, 只有发生有效碰撞, 气体和固体间的化学反应才能发生。有效碰撞次数占总碰撞次数的比例由 Boltzmann 因子 $\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$ 决定, 则气化动力学模型化反应的绝对速率 R_c 可以表述为^[34]:

$$R_c = k_0 \frac{A_c P}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (15)$$

式中, k_0 为与实验条件和反应物特性有关的常数, A_c 为随反应进度而不断变化的可反应表面积, P 为气化压力。由于:

$$A_c = S m_c \quad (16)$$

其中, S 为焦炭的可反应比表面积, m_c 为焦炭的质量, 则焦炭气化反应速率 r_c 可以表述为:

$$r_c = \frac{R_c}{m_c} = k_0 S_0 \frac{P}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \frac{S}{S_0} \quad (17)$$

令:

$$f(x) = \frac{S}{S_0} \quad (18)$$

即 S 为随碳转化程度而变得函数, 初始值为 S_0 , 则有:

$$r_c = k_0 S_0 \frac{P}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) f(x) \quad (19)$$

其中:

$$k_0 P S_0 = Z \quad (20)$$

从式 (20) 可以看出, Z 是基于简单碰撞理论的指前因子, 是一个与焦炭的可反应比表面积成正比的参数。

从式(19)与(20)可以得到基于简单碰撞理论的初始时刻气化反应速率常数 k 为:

$$k \frac{Z}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (21)$$

从式(21)可以看出,相对于阿伦尼乌斯公式,简单碰撞理论考虑了温度对指前因子 Z 的影响,求解的动力学参数更为合理。综合看出,相对于阿伦尼乌斯公式,简单碰撞理论中的指数项、指前因子 Z 具有较明确的物理意义。基于简单碰撞理论的等温求解气化动力学参数方法类似于基于阿伦尼乌斯公式的等温求解气化动力学参数方法,有非等转化率法和等转化率法两种方法。

4 总 结

(1) 主要概述了热解条件对生物质焦气化活性的影响,不同的热解过程将得到具有不同初始气化活性的生物质焦炭。

(2) 概述了基于阿伦尼乌斯公式的非等转化率法。选择动力学模型中的结构因子 $f(x)$,借助动力学模型的微分形式或者积分形式,进行第一次拟合得到生物焦不同温度下的初始时刻气化反应速率常数 k ,进而通过阿伦尼乌斯公式进行第二次拟合得到动力学参数活化能 E 和指前因子 A 。

(3) 概述了基于阿伦尼乌斯公式的等转化率法。等转化率法为求解反应的活化能提供了一种新的思路,优点在于不用选择动力学模型中的结构因子 $f(x)$ 而直接求取出随转化程度而变的活化能 E 。

(4) 提出了基于简单碰撞理论的获取动力学参数方法。相对于阿伦尼乌斯公式,简单碰撞理论中的指数项、指前因子 Z 有较明确的物理意义。基于简单碰撞理论的等温求解气化动力学参数方法类似于基于阿伦尼乌斯公式的等温求解气化动力学参数方法。

参考文献:

[1] Kirkels A F, Verbong G P J. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1): 471-481.

[2] 黄艳琴, 阴秀丽, 吴创之, 等. 稻秆半焦与 CO_2 气化反应特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(3): 289-295.

[3] 闫桂焕, 许敏, 李晓霞, 等. 玉米芯半焦 CO_2 等温气化特性及动力学[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(11): 260-264.

[4] Chen G X, Yu Q Z, Sjoström K. Reactivity of char from pyrolysis of birch wood[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40-1: 491-499.

[5] Guerrero M, Ruiz M P, Alzueta M U, et al. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1/2): 307-314.

[6] Della Rocca P A, Cerrella E G, Bonelli P R, et al. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization[J]. *Biomass & Bioenergy*, 1999, 16(1): 79-88.

[7] Cetin E, Gupta R, Moghtaderi B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity[J]. *Fuel*, 2005, 84(10): 1328-1334.

[8] Kuroski F, Ishimaru K, Hata T, et al. Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating[J]. *Carbon*, 2003, 41(15): 3057-3062.

[9] 徐秀峰, 崔洪, 顾永达, 等. 煤焦制备条件对其气化反应性的影响[J]. *燃料化学学报*, 1996, 24(5): 404-410.

[10] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars[J]. *Fuel*, 2004, 83(16): 2139-2150.

[11] 乌晓江, 张忠孝, 朴桂林, 等. 高灰熔点煤高温下煤焦 CO_2 水蒸气气化反应特性的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(32): 24-28.

[12] 范晓雷, 杨帆, 张薇, 等. 热解过程中煤焦微晶结构变化及其对煤焦气化反应活性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(4): 395-398.

[13] Zolin A, Jensen A, Jensen P A, et al. The influence of inorganic materials on the thermal deactivation of fuel chars[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(5): 1110-1122.

[14] Cozzani V. Reactivity in oxygen and carbon dioxide of char formed in the pyrolysis of refuse-derived fuel[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(4): 864-872.

[15] 张瑜, 邹志祥, 闵凡飞, 等. 生物质半焦 CO_2 气化反应活性的实验研究[J]. *煤炭学报*, 2008, 33(5): 579-582.

[16] 李焯, 吴幼青, 顾菁, 等. 秸秆焦的表面特征及 CO_2 气化反应性的研究[J]. *太阳能学报*, 2009, 30(9): 1258-1263.

[17] Min F F, Zhang M X, 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.

[18] Kumar M, Gupta R C. Influence of Carbonization Conditions on the Gasification of Acacia and Eucalyptus Wood Chars by Carbon-Dioxide[J]. *Fuel*, 1994, 73(12): 1922-1925.

[19] Whitty K, Backman R, Hupa M. Influence of char formation conditions on pressurized black liquor gasification rates[J]. *Carbon*, 1998, 36(11): 1683-1692.

[20] Senneca O, Salatino P, Masi S. Microstructural changes and loss of gasification reactivity of chars upon heat treatment[J]. *Fuel*, 1998, 77(13): 1483-1493.

[21] Pindoria R V, Megaritis A, Messenbock R C, et al. Comparison of the pyrolysis and gasification of biomass: effect of reacting gas atmosphere and pressure on Eucalyptus wood[J]. *Fuel*, 1998, 77(11): 1247-1251.

- [22] Okumura Y, Hanaoka T, Sakanishi K. Effect of pyrolysis conditions on gasification reactivity of woody biomass-derived char[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32: 2013-2020.
- [23] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, et al. Biomass Gasification Kinetics: Influences of Pressure and Char Structure[J]. Combustion Science and Technology, 2005, 177(4): 765-791.
- [24] Cao N Z, Darmstadt H, Soutric F, et al. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals acquired by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues[J]. Carbon, 2002, 40(4): 471-479.
- [25] 肖瑞瑞, 陈雪莉, 王辅臣, 等. 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.
- [26] Bhatia S K, Perlmutter D D. A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions .1. Isothermal, Kinetic Control[J]. Aiche Journal, 1980, 26(3): 379-386.
- [27] Liu H, Luo C H, Kaneko M, et al. Unification of gasification kinetics of char in CO₂ at elevated temperatures with a modified random pore model[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(4): 961-970.
- [28] Zhang Y, Hara S, Kajitani S, et al. Modeling of catalytic gasification kinetics of coal char and carbon[J]. Fuel, 2010, 89(1): 152-157.
- [29] 周玮. 焦炭颗粒与二氧化碳气化过程的实验与动力学模型的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [30] Malekshahian M, Hill J M. Kinetic Analysis of CO₂ Gasification of Petroleum Coke at High Pressures[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(9): 4043-4048.
- [31] Lahijani P, Zainal Z A, Mohamed A R. Catalytic effect of iron species on CO₂ gasification reactivity of oil palm shell char[J]. Thermochimica Acta, 2012, 546: 24-31.
- [32] Fouga G G, De Micco G, Bohe A E. Kinetic study of argentinean asphaltite gasification using carbon dioxide as gasifying agent[J]. Fuel, 2011, 90(2): 674-680.
- [33] 孙锐, 廖坚, Leungo Kelebopile, 等. 等温热重分析法对煤焦反应动力学特性研究[J]. 煤炭转化, 2010, 02: 57-63.
- [34] 傅培舫, 方庆艳, 姚斌, 等. 基于简单碰撞理论煤粉燃烧动力学模型的研究——PART I: 理论建模与热重实验[J]. 工程热物理学报, 2005, 02: 331-334.

作者简介:

邵振华 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质气化动力学模型的构建。

汪小憨 (1978-), 男, 博士, 研究员, 硕士生导师, 主要从事固体燃料热化学转化方面的研究。

曾小军 (1980-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事工业燃烧器及系统开发方面的研究。

吴 勇 (1982-), 男, 博士研究生, 主要从事燃烧与裂解方面的研究。