

文章编号: 0253-2409(2017)05-0529-08

CO₂气氛下生物质焦气化反应动力学模型研究: II. 指数前因子

汪小憨^{1,2,*}, 宋谦石^{1,3}, 曾小军^{1,2}, 吴勇^{1,3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 基于简单碰撞理论, 建立了生物质焦炭 CO₂ 气化反应速率的计算方法, 找出了表征指数前因子大小的关键组合参数。在此基础上, 对六种生物质及其脱灰焦炭的物理化学特性进行了检测分析, 利用热重分析仪在 800–1 000 °C 对各种生物质进行了 CO₂ 等温气化实验, 将得到的指数前因子实验数据与模型分析结果进行对比。研究表明, 指数前因子与构建的组合参数之间存在较好的相关性, 建立的通用关系式可为气化反应规律的进一步阐明提供有益的参考。

关键词: 生物质焦炭; CO₂ 气化; 简单碰撞理论; 指数前因子; 模型研究

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Modeling study on the biomass char gasification kinetics under CO₂ atmosphere: II. Pre-exponential factor

WANG Xiao-han^{1,2,*}, SONG Qian-shi^{1,3}, ZENG Xiao-jun^{1,2}, WU Yong^{1,3}

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

2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

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

Abstract: Based on the simple collision theory (SCT), the calculation method of biomass char gasification rate was developed and the combined parameters to characterize the pre-exponential factor were found. Furthermore, some experimental tests for six acid-washed biomass chars, such as the isothermal gasification and so on, were performed under CO₂ atmosphere, using a thermo-gravimetric analyzer (TGA) over the temperature ranges of 800–1 000 °C, respectively. Through the comparison of experimental data and modeling results, it is found that a good agreement is made and the developed model equations can provide an effective guidance to clarify the general gasification law of biomass chars.

Key words: biomass char; CO₂ gasification; simple collision theory; pre-exponential factor; modelling

生物质具有分布广泛、可再生和低碳排放的特征, 是一种很有应用前景和潜力的可再生能源。生物质热化学转换技术, 尤其是生物质气化技术是生物质能清洁高效利用的一种方式^[1]。生物质气化包含生物质热解和热解所得焦炭气化过程, 焦炭的气化过程相对于生物质热解过程非常缓慢, 是生物质气化过程的控制步骤, 开展焦炭的气化动力学研究对气化炉的设计与运行具有重要的意义^[2,3]。生物质焦炭气化动力学表达式可用于描述气化反应速率, 活化能、指前因子及结构函数是气化动力学模型的三因子, 世界各国相关大学和研究机构^[4-13]围绕这三因子的试验及模型研究报道一直较多, 取得了大量的数据和成果。常规的方法是基于特定的实验样品和操作条件进行气化过程的实验研究, 通过数学方法拟合阿伦尼乌斯公式, 得出表观活化能、指数

前因子以及结构因子等动力学参数, 由此构建一些经验性的气化模型, 但模型参数的数值差别较大, 参数之间相互耦合而包含的本征信息不明确, 很难辨识其中的规律性, 普适性较差。探索生物质气化的通用规律, 赋予动力学参数明确的物理意义, 并提供适用性较强的气化动力学模型用于过程设计, 已成为生物质热转化研究中亟待解决的问题和难点。

Fu 等^[14]、Wang 等^[15] 分别针对煤焦燃烧过程的通用性进行了计算模型的构建和预测, 结果表明, 动力学参数与燃料的特性参数之间存在良好的相关性。董存珍等^[16] 对四种生物质进行了一系列等温气化实验, 利用等转化率方法求取了不同转化率下的活化能, 认为活化能与催化剂在碳基质上的覆盖度之间存在近似线性关系。邵振华等^[17] 基于气固反应简单碰撞理论进一步考察了催化剂含量对于气

Received: 2017-01-11; Revised: 2017-03-14.

* Corresponding author. Tel: 020-37023546, E-mail: wangxh@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51276184).

国家自然科学基金(51276184)资助

化活化能的影响,并给出了活化能的定量计算式。由于活化能属于物质反应过程的化学因素,对于纯物质的简单反应只与物质本身的晶格结构有关,因此其数值可以通过精确的实验予以测定。而催化作用的影响规律可以通过详细反应机理的研究予以阐明。不同学者得出的本征数据规律性较强。但对于指数前因子,由于受到气氛条件、孔隙结构以及扩散机制等复杂因素的综合作用,不用焦炭气化反应的前因子差异非常大。纯石墨、煤焦和生物质焦的动力学数值上甚至相差几个数量级,且无明显规律可循。基于此,本研究针对三因子之中的指数前因子展开通用计算方法的探索。为了突出指数前因子的物理意义,作者对样品进行了脱灰处理,规避化学催化因素的影响,最终找出表征指数前因子大小的关键组合参数并与实验结果进行对比分析。

1 模型推导

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(Simple Collision Theory, SCT):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,其撞击速率满足 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 $\exp(-E_c/RT)$ 决定,则气化反应绝对速率 G_c 可以表述为^[18]:

$$G_c = k_0 \frac{A_e P_{\text{CO}_2}}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (1)$$

k_0 为与实验条件和反应物特性有关的常数,假设气化反应受化学动力学完全控制, CO_2 在气相中的比例明显大于 CO 的份额,有:

$$k_0 = M_c / \sqrt{2\pi R M_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

R 为气体常数, M_c 和 M_{CO_2} 为碳原子和 CO_2 气体分子的物质的量。 A_e 为随反应进度而不断变化的可反应表面积: $A_e = S(x) m_c$ 。 (3)

式中 $S(x)$ 为焦炭随碳转化率 x 而不断变化的可反应比表面积,初始时刻为 S_0 。 m_c 为焦炭的质量,则单位质量碳介质的反应速率 r_c 可以表述为:

$$r_c = \frac{G_c}{m_c} = k_0 S_0 \frac{P_{\text{CO}_2}}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \frac{S(x)}{S_0} \quad (4)$$

$$\text{令: } f(x) = \frac{S(x)}{S_0} \quad (5)$$

$$\text{有: } r_c = k_0 S_0 \frac{P_{\text{CO}_2}}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) f(x) \quad (6)$$

$$\text{令: } Z = k_0 P_{\text{CO}_2} S_0 \quad (7)$$

$$\text{有: } r_c = \frac{Z}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) f(x) \quad (8)$$

式(8)是基于简单碰撞理论的气化反应速率表达式,其中 E_c 为 Boltzmann 因子决定的反应临界活化能。 Z 是基于简单碰撞理论的指数前因子,对于不同生物质焦炭在常压及化学动力学控制下的反应过程 k_0 和 P_{CO_2} 是相同的,因此 Z 的大小与焦炭的初始可反应比表面积 S_0 相关。建立 S_0 与燃料种类之间的联系,就能找出指数前因子的计算方法。

焦炭的初始可反应比表面积 S_0 与生物质种类以及热解之后形成的孔隙结构有着密切的关系。生物质的热解经历了水分蒸发、挥发分的析出及二次反应、焦炭晶体结构的重组等复杂过程,对于焦炭孔隙结构的形成均具有重要的作用。已有研究表明^[19],对于生物质颗粒,其挥发分的比例较大,生物质初始比表面积与热解后的比表面积相比很小。因此,本研究从整体角度考虑,不区分大孔和小孔,认为多孔微结构的形成主要来源于生物质颗粒中挥发分的析出,而忽略初始孔隙的影响。假设形成的孔隙为圆柱形,数量为 N_i ,平均直径和孔长度分别为 d_i 和 l_i ,孔隙总体积为 V_0 ,总比表面积为 S_0 ,整体孔隙率为 ε_0 ;生物质颗粒表观体积为 V_b ,质量为 m_b ,密度为 ρ_b ,其中固定碳、挥发分及灰分的含量分别为 FC、V 和 A;热解后形成的焦炭表观体积和表观直径分别为 V_{char} 和 d_{char} 。在气化的初始时刻,生物质的内孔反应占据绝对优势,如以单位固定碳质量为计,总反应比表面积可以写成如下形式:

$$S_0 = \frac{4V_0}{m_c d_i} = \frac{4V_0}{m_b \text{FC}} = \frac{4V_{\text{char}} \varepsilon_0}{\rho_b V_b (\text{FC}) d_i} \quad (9)$$

引入颗粒热解膨胀系数:

$$\gamma_p = V_{\text{char}} / V_b \quad (10)$$

代入(9)中得到:

$$S_0 = \frac{4\gamma_p}{\rho_b (\text{FC})} \left(\frac{\varepsilon_0}{d_i}\right) \quad (11)$$

孔隙体积可以表示为:

$$V_0 = N_i \frac{\pi}{4} d_i^2 l_i = \left(N_i \frac{\pi}{6} d_i^3\right) \left(\frac{3}{2} \frac{l_i}{d_i}\right) \quad (12)$$

假设在热解开始时,挥发分分子摆脱键能约束,以直径为 d_i 的球形形态从结构中脱离并留下缺陷,随着温度的升高,挥发分继续膨胀,沿着生物质内部结构比较脆弱的部分进行扩孔,直到脱离颗粒表面而析出。因此,有以下关系式近似成立:

$$N_i \frac{\pi}{6} d_i^3 = \frac{m_b V}{\rho_v} \quad (13)$$

式中 ρ_v 分别表示挥发分基质的密度, 在热解初期化学键断裂的瞬间, 可认为 ρ_v 的值等于固态下无孔石墨的真密度, 约等于 2 250 kg/m³。将(13)式代入(12)中:

$$V_0 = \left(\frac{m_b V}{\rho_v} \right) \left(\frac{3 l_i}{2 d_i} \right) \quad (14)$$

颗粒内部孔隙率可以通过下式计算得到:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_0}{V_{\text{char}}} = \frac{1}{\gamma_p} \frac{V_0}{V_b} \quad (15)$$

联立(11)-(15)式(11)式可改写为:

$$S_0 = \frac{6}{\rho_v} \left(\frac{V}{\text{FC}} \right) \left(\frac{l_i}{d_i^2} \right) \quad (16)$$

对于大的颗粒, 由于挥发分析出的路径较长, 更容易形成较长的孔隙, 因此, 作者认为, 孔隙平均长度正比于焦炭颗粒的表观直径:

$$l_i = \beta d_{\text{char}} \quad (17)$$

而挥发分分子析出形成的孔隙直径可以由(13)式得到:

$$d_i = \left(\frac{6 m_b V}{\pi \rho_v N_i} \right)^{1/3} \quad (18)$$

对于一个质量为 m_b 的生物质颗粒, 其中, 含有的挥发分子数目为:

$$N_i = \frac{m_b V}{M_v} \cdot L \quad (19)$$

将上式代入(18)中, 可得:

$$d_i = \left(\frac{6 M_v}{\pi \rho_v L} \right)^{1/3} \quad (20)$$

式中 L 为阿伏伽德罗常数, M_v 为热解挥发分的平均分子量。式(20)表明在理想状态下, 热解后形成的新鲜孔隙大小只与挥发分的种类有关。

综合式(16)、(17)和(20), 可以得到比表面积的计算式:

$$S_0 = \frac{6 \beta d_{\text{char}}}{\rho_v (6 M_v / \pi \rho_v L)^{2/3}} \left(\frac{V}{\text{FC}} \right) \quad (21)$$

将式(21)代入到(7)中, 并把确定的常数项归结在一起, 可以给出基于碰撞理论的指数前因子 Z :

$$Z = K \frac{\beta d_{\text{char}}}{M_v^{2/3}} \left(\frac{V}{\text{FC}} \right) \quad (22)$$

式中 K 是一个组合常数, 在常压以及完全化学动力学控制下, 与燃料种类无关, 其值等于:

$$K = k_0 P_{\text{CO}_2} \frac{6}{\rho_v (6 / \pi \rho_v L)^{2/3}} = 1.678 \times 10^{18} \quad (23)$$

将公式(23)代入到(8)式中, 并令 $f(x) = 1$, 得到焦炭初始气化速率的表达式:

$$r_{c,0} = 1.678 \times 10^{18} \times \beta \frac{d_{\text{char}}}{M_v^{2/3} T^{1/2}} \left(\frac{V}{\text{FC}} \right) \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (24)$$

式中, E_c 为 Boltzmann 因子决定的反应临界活化能, 对于同类气固反应, 其值接近于常数, 与反应温度无关。在 1 150–1 300 °C 条件下对纯石墨进行测定, 并利用简单碰撞理论公式进行拟合, 得出石墨结构的 CO₂ 气化反应临界活化能为 314.6 kJ/mol。无论是煤焦或者生物质焦, 其内部均存在石墨单晶结构, 而对于这些微观结构, 其临界活化能可以认为与纯石墨相同。不同焦炭的气化反应速率与纯石墨的差异, 可以归于物理因素的影响, 即微结构的大小、数量以及相互之间连接方式的不同导致了可反应比表面积的不同。这样处理的优势表现为, 活化能和指数前因子之间不存在相关性, 更利于进行独立研究和发现内在的规律。式(24)中, 焦炭颗粒的表观直径, 挥发分分子的平均分子量以及原料的工业分析都是生物质焦炭颗粒的物理特性, 非常容易通过实验得到。唯一待定的是模型参数 β , 表征孔隙平均长度与颗粒表观直径之比, 其关系式将通过如下研究予以确定。与常规的基于阿伦尼乌斯公式的研究方法不同, 式(24)建立了经验模型参数与原料基本特性之间的联系, 具备一定的通用性。

2 实验部分

2.1 原料选择

实验选择了六种典型的农林生物质, 分别是高粱秆 (sorghum stalk)、芒果叶 (mango leaf)、松木 (pine sawdust)、玉米芯 (corn cob)、稻壳 (rice husk)、香蕉皮 (banana skin), 分别简称为 SS、ML、PS、CC、RH 和 BS。为了脱除原料中具有催化作用的碱金属或碱土金属, 而减少对于生物质中有机质的破坏, 选择性能较为温和的稀盐酸作为脱灰剂。分别称取 2 g 上述样品, 加入质量分数为 5% 的盐酸 50 mL, 60 °C 搅拌 3 h, 过滤, 用热的去离子水清洗至中性, 滤渣放入烘箱 105 °C 干燥, 得到另外六种脱灰生物质样品, 分别简称为 SS-de、ML-de、PS-de、CC-de、RH-de 和 BS-de。生物质样品经破碎、研磨、筛分, 制成粒径小于 60 μm 的实验样品, 生物质样品的工业分析、元素分析以及挥发分的折算分子量见表 1。

表1 生物质样品的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of samples

Biomass sample	Proximate analysis $w_d/\%$			Ultimate analysis $w_d/\%$					Average molecular weight $/(g \cdot mol^{-1})$
	V	FC	A	C	H	N	S	O	M_v
SS-de	55.45	10.66	33.89	31.41	4.45	1.01	0.29	28.95	43.5
ML-de	68.66	17.11	14.23	40.57	5.05	1.60	0.24	38.31	45.5
PS-de	80.38	15.54	4.08	46.05	6.16	0.12	0.06	43.53	60.7
CC-de	73.86	16.43	9.71	41.09	5.69	0.49	0.08	42.94	50.6
RH-de	65.64	16.02	18.34	37.55	5.41	1.05	0.18	37.47	40.8
BS-de	68.27	24.59	7.14	43.19	5.97	0.97	0.07	42.66	31.5

2.2 焦炭制备

如前所述,生物质焦炭中存在大量的催化性碱金属和碱土金属,对于焦炭的反应性有很大的影响,为了规避化学方面的因素,突出指数前因子的本征物理意义,作者选取脱灰生物质作为焦炭制备的原料。焦炭制备系统示意图见图1,具体步骤为:称取1 g 干基脱灰生物质样品,放置于坩埚中,并将坩埚推至管式炉中央位置处;打开 N_2 阀,置换掉管式炉中的空气后,开启管式炉进行热解制焦。 N_2 流量控制为300 mL/min,以30 K/min的升温速率升至110 °C,恒温10 min,以脱除残余水分;然后以同样大小的升温速率和 N_2 流量,加热到750 °C,在该温度恒温10 min,脱除原料中的挥发分,制取焦炭;继续保持 N_2 流量不变,冷却至室温,将所得焦炭取出。

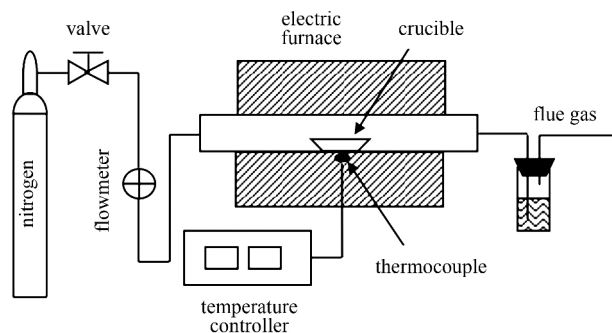


图1 焦炭制备系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of char production system

准确称取焦炭样品0.1 g,置于试管中,加入3 mL 纯硝酸和1 mL 纯高氯酸,轻轻摇晃使酸与焦炭充分混合;将试管放置在控温红外消煮炉中150 °C加热,消解样品;用超纯水将试管定容至20 mL,过滤,滤液转移到离心管中,在电感耦合等离子体发射光谱仪上测试。750–800 °C 生物质原焦及脱灰焦中K、Na、

Ca、Mg 等主要催化金属的测试结果见表2。

表2 生物质焦炭的无机元素分析
Table 2 Inorganic component analysis of biomass chars

Char sample	Content $w_d/\%$			
	K	Na	Ca	Mg
SS char	1.638	0.023	1.870	1.067
ML char	1.102	0.005	13.11	0.600
PS char	0.462	0.003	0.737	0.139
CC char	2.112	0.010	0.576	0.430
RH char	0.785	0.078	0.401	0.136
BS char	4.831	0.057	0.513	0.251
SS-de char	0.167	0.012	0.092	0.065
ML-de char	0.075	0.003	0.054	0.019
PS-de char	0.070	0.002	0.170	0.031
CC-de char	0.176	0.015	0.099	0.080
RH-de char	0.053	0.008	0.020	0.014
BS-de char	0.106	0.010	0.056	0.017

由表2可知,主要催化金属的脱除率均在95%以上,K、Na的脱除率更是达到了99%左右。对于Ca、Mg等元素尚有5%–10%的残留,但对于反应的影响不大,因为在生物质气化反应中,已有研究表明K、Na的催化作用起绝对主导地位^[20–21],去除这两种碱金属就可以显著降低催化作用的影响。图2为脱灰前后焦炭的X射线衍射分析结果。由图2也可知,脱灰焦炭的002峰和100峰明显变强,表明石墨化程度提高,催化作用得到有效的抑制^[22]。

取上述脱灰干焦样0.05 g左右,用30 mL超纯水浸泡并滴加1 mL六偏磷酸钠,在烧杯中静置24 h,并用超声波振荡仪振荡15 min,在Mastersizer 2000G型激光衍射粒度分析仪上进行粒径测试,每个样品测试三次,测试结果取平均值,具体见表3。在本研究中,选取面积平均值进行计算。

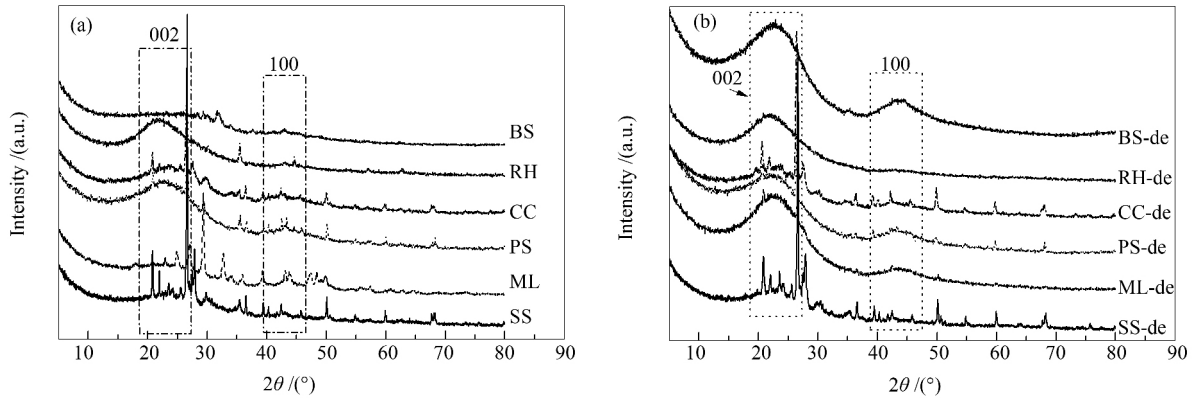


图 2 生物质焦炭的 XRD 谱图
Figure 2 XRD analysis of biomass chars

表 3 焦样的粒径分析

Table 3 Particle size analysis of biomass chars

Char sample	Particle size $d/\mu\text{m}$		
	median diameter	area-averaged diameter	volume-averaged diameter
SS-de char	26.006	19.019	31.469
ML-de char	22.579	14.604	37.348
PS-de char	49.929	30.655	60.904
CC-de char	25.791	17.601	30.39
RH-de char	8.658	4.72	30.32
BS-de char	20.392	13.951	26.968

2.3 热重实验

实验采用德国 Netzsch 公司的 STA449F3 常压热分析仪,实验程序和数据处理方法参照文献^[16]。脱灰生物质焦炭的气化反应速率数据见图 3,气化温度为 800、850、900、925、950、975、1 000 °C。为了规避挥发分二次析出、残余金属元素析出、炉膛气氛置换等多种因素的影响,作者用碳转化率 0.2 之前的反应速率积分平均值代表初始时刻的气化速率大小,处理过的实验数据见表 4。

3 模型验证及讨论

将六种生物质的物性数据以及临界活化能 $E_c = 314.6 \text{ kJ/mol}$ 代入公式(24)中,利用表 4 中的反应速率测试数据,可以反求出不同温度下的模型参数 β 的数值,具体见表 5。由表 5 可知,随着温度的升高,系数 β 逐渐降低,从公式(17)的定义可知,孔隙的平均长度占焦炭表观直径的比例逐渐减小。其主要原因有两点:第一个原因为焦炭孔隙的破碎作用。已有实验研究表明^[19],对于生物质焦炭,温度的升高会导致碳骨架的应力增加,部分强度低的孔隙会发生破碎,形成大孔,而对于比表面积贡献最大的中小孔的比例将减小。对应于构建的模型,可以认为

是孔隙破碎作用使得与比表面积大小密切相关的中孔和小孔的内表面积变小,在孔隙直径一定的情况下,其平均长度将减小。第二个原因为碳微晶结构的退火效应。挥发分析出完毕后,高温的维持会产生退火效应^[23],部分张开的孔隙会重新闭合,对应的孔隙长度会减少,系统的能量逐渐降低,也就是趋于石墨化状态,高温区维持的时间越长,石墨化越明显。而由表 5 可知,对于不同焦炭,高温下(1 000 °C) β 的离散度明显比低温下(800 °C)小,也就是孔隙的长度有趋于某一极小值的可能,即存在石墨化的趋势,与前人的实验结论相符合。如图 4 所示,曲线 $\ln\beta - 10\,000/T$ 呈现非常好的线性关系,将六种生物质的 β 数据进行参数平均后再进行拟合(拟合相关度 0.987,参数不确定度为 3% - 6%),可以得出如下关系式:

$$\ln\beta = (-13.8 \pm 0.43) + (0.83 \pm 0.05) \frac{10\,000}{T} \quad (25)$$

将(25)式代入(22)和(24)中,整理得到指数前因子 Z 的模型式:

$$Z = 1.705 \times 10^{12} \times \frac{d_{\text{char}}}{M_v^{2/3}} \left(\frac{V}{\text{FC}} \right) \exp\left(\frac{8\,300}{T} \right) \quad (26)$$

以及焦炭初始气化反应速率的计算式:

$$r_c = \left[1.705 \times 10^{12} \times \frac{d_{\text{char}}}{M_p^{2/3}} \left(\frac{V}{\text{FC}} \right) \exp\left(\frac{8300}{T}\right) \right] \frac{1}{T^{1/2}} \exp\left(-\frac{314600}{RT}\right) \quad (27)$$

由式(26)、(27)可知,指数前因子是颗粒物性以及温度的组合参数。图5为模型预测的气化速率值与实验数据的对比,无论从数值大小还是趋势上,两者之间的吻合程度较好,数值上的误差主要来自于孔隙长度计算的不确定性。

根据前文的推导以及参数 β 的计算过程可知,对于不同的生物质有着不同的 β 值,本研究中采用

参数平均的方法求得的 β 函数关系式(25)在应用到不同生物质焦炭气化反应速率的预测上尚具有一定的误差。由图4可知,拟合关系式偏离松木的实际值较大,导致在图5中松木气化速率的预测值偏离实验值较多。实际上,生物质中含有木质素、纤维素等不同的物理化学结构,在热解过程中具有自身的特殊性,孔隙长度等内孔参数的计算方法有所不同,同时由于大孔破碎和退火效应,使得公式(25)中参数 β 的计算还是具有一定的经验性,在后续的研究中将进一步分析参数 β 的理论含义以及给出更为准确的预测关系式。

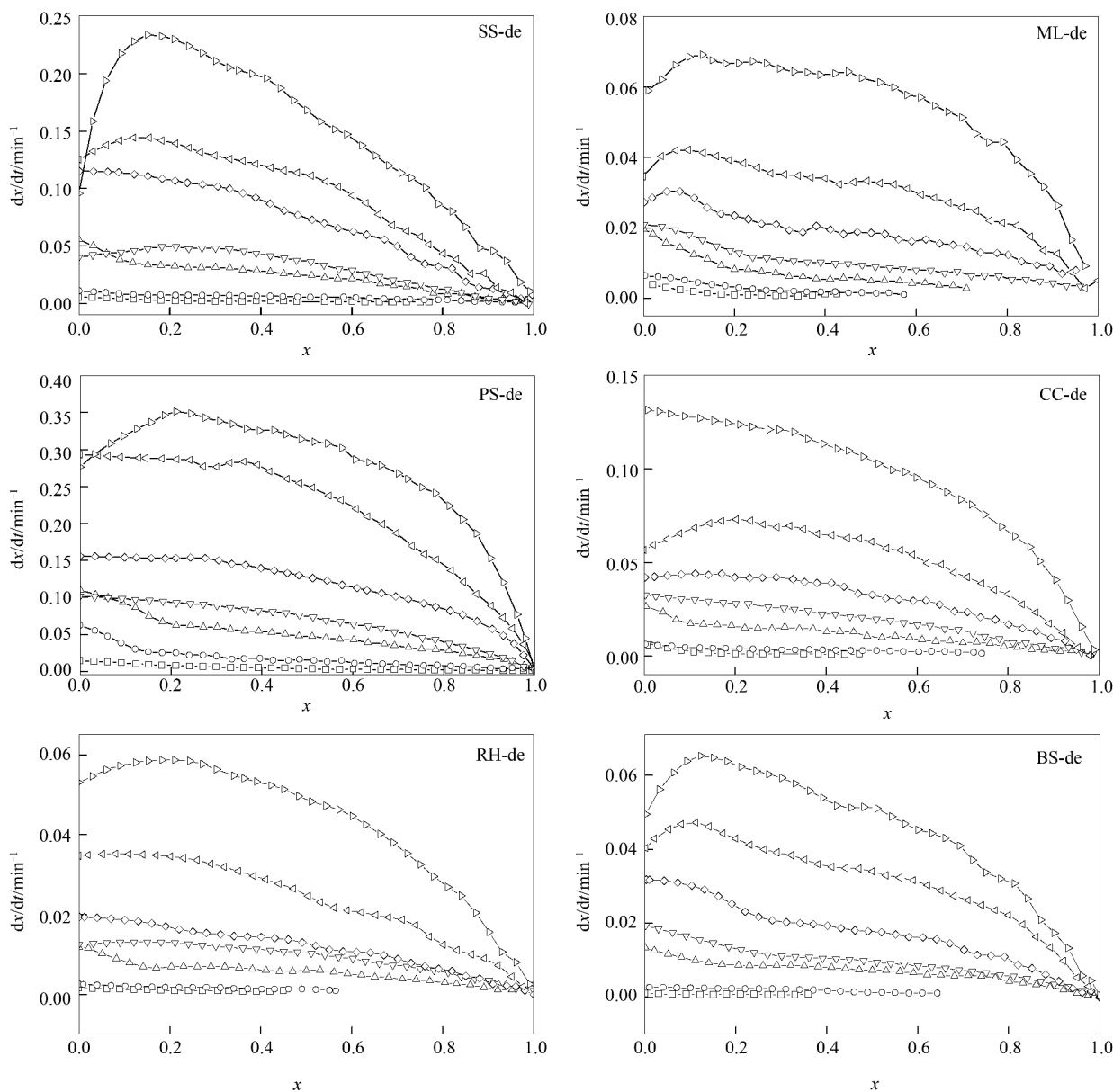


图3 生物质脱灰焦的气化反应速率

Figure 3 Gasification reaction rate of acid-washed chars

□: 800 °C; ○: 850 °C; △: 900 °C; ▽: 925 °C; ◇: 950 °C; ◁: 975 °C; ▷: 1000 °C

表 4 生物质脱灰焦的初始反应速率
Table 4 Initial gasification reaction rate of acid-washed chars

Char sample	$r_{c0} (1/\text{min})$						
	800 °C	850 °C	900 °C	925 °C	950 °C	975 °C	1 000 °C
SS-de char	0.002 8	0.007 5	0.033 0	0.049 6	0.107 3	0.140 2	0.231 0
ML-de char	0.001 0	0.003 3	0.008 2	0.013 2	0.023 5	0.039 0	0.066 8
PS-de char	0.008 1	0.025 4	0.064 0	0.093 0	0.153 1	0.287 4	0.350 0
CC-de char	0.001 2	0.004 0	0.015 9	0.028 2	0.042 0	0.073 0	0.124 2
RH-de char	0.000 9	0.001 8	0.006 9	0.013 0	0.016 8	0.034 6	0.058 7
BS-de char	0.000 8	0.002 3	0.008 7	0.013 1	0.024 6	0.042 9	0.062 9

表 5 孔隙平均长度与焦炭表观直径的比例系数 β
Table 5 Ratio of average pore length to char apparent diameter for different acid-washed chars

Char sample	$\beta (m/m)$						
	800 °C	850 °C	900 °C	925 °C	950 °C	975 °C	1 000 °C
SS-de char	2.34×10^{-3}	1.34×10^{-3}	1.43×10^{-3}	1.11×10^{-3}	1.27×10^{-3}	9.02×10^{-4}	8.28×10^{-4}
ML-de char	1.49×10^{-3}	1.01×10^{-3}	6.19×10^{-4}	5.13×10^{-4}	4.84×10^{-4}	4.37×10^{-4}	4.16×10^{-4}
PS-de char	5.28×10^{-3}	3.52×10^{-3}	2.16×10^{-3}	1.62×10^{-3}	1.41×10^{-3}	1.44×10^{-3}	9.77×10^{-4}
CC-de char	1.37×10^{-3}	9.96×10^{-4}	9.53×10^{-4}	8.71×10^{-4}	6.88×10^{-4}	6.50×10^{-4}	6.16×10^{-4}
RH-de char	3.69×10^{-3}	1.55×10^{-3}	1.46×10^{-3}	1.42×10^{-3}	9.71×10^{-4}	1.09×10^{-3}	1.03×10^{-3}
BS-de char	1.40×10^{-3}	8.48×10^{-4}	7.76×10^{-4}	6.03×10^{-4}	6.00×10^{-4}	5.69×10^{-4}	4.64×10^{-4}

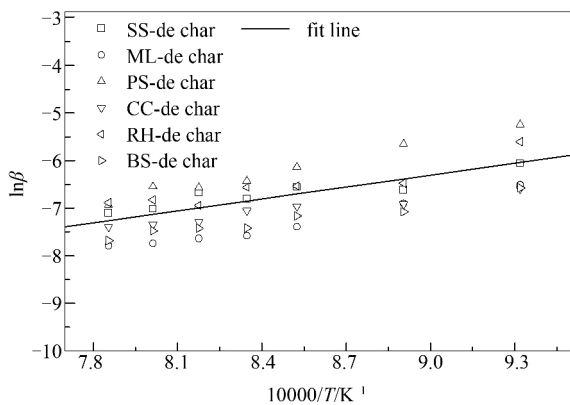


图 4 不同生物质焦炭参数 β 随温度的变化
Figure 4 Effect of temperature on the parameter β

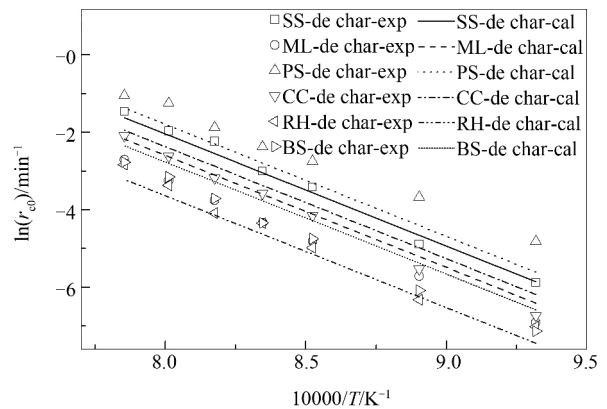


图 5 初始气化反应速率计算和实验结果的对比
Figure 5 Comparison between experimental and simulation results

4 结 论

焦炭的初始气化反应速率与热解过程密切相关。通过生物质的工业分析、元素分析、粒径等参数的组合,可以定量预测出焦炭的活性。计算和实验数据对比证明了通用气化规律是存在的。

孔隙长度与焦炭表观直径之比与气化温度之间存在良好的指数关系,建立的模型计算式可以从一

定程度上反映出热退火和颗粒破碎对于气化反应速率的影响程度。

本研究计算中假设生物质焦炭内部是均一、稳定的结构,但实际生物质中含有木质素、半纤维素和纤维素等不同的化学结构,热转化过程中的特殊性会影响模型预测的精度。

参考文献

[1] KIRKELS A F, VERBONG G P J. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview [J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2011, 15(1): 471-481.
 [2] KAJITANI S, SUZUKI N, ASHIZAWA M, HARA S. CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier [J]. Fuel, 2006, 85(2): 163-169.
 [3] KIRUBAKARAN V, SIVARAMAKRISHNAN V, NALINI R, SEKAR T, PREMALATHA M, SUBRAMANIAN P. A review on gasification

- of biomass[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2009, **13**(1): 179–186.
- [4] FERMOSE J, ARIAS B, PEVIDA C, PLAZA M G, RUBIERA F, PIS J J. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars[J]. *J Thermal Anal Calorimetry*, 2008, **91**(3): 779–786.
- [5] SEO D K, LEE S K, KANG M W, HWANG J, YU T U. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂ [J]. *Biomass Bioenergy*, 2010, **34**(12): 1946–1953.
- [6] OLLERO P, SERRERA A, ARJONA R, ALCANTARILLA S. The CO₂ gasification kinetics of olive residue[J]. *Biomass Bioenergy*, 2003, **24**(2): 151–161.
- [7] FOUGA G G, DE MICCO G, BOH A E. Kinetic study of argentinean asphaltite gasification using carbon dioxide as gasifying agent[J]. *Fuel*, 2011, **90**(2): 674–680.
- [8] COZZANI V. Reactivity in oxygen and carbon dioxide of char formed in the pyrolysis of refuse-derived fuel[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, **39**(4): 864–872.
- [9] 米铁, 陈汉平, 唐汝江, 吴创之, 马隆龙, 邵敬爱, 王贤华, 赫俏, 刘德昌, 郑楚光. 生物质半焦气化的反应动力学[J]. *太阳能学报*, 2005, **26**(6): 766–771.
(MI Tie, CHEN Han-ping, TANG Ru-jiang, WU Chuang-zhi, MA Long-long, SHAO Jing-ai, WANG Xian-hua, HE Qiao, LIU De-chang, ZHENG Chu-guang. Reactivity study on biomass chars in CO₂ atmosphere[J]. *Acta Energ Sol Sin*, 2005, **26**(6): 766–771.)
- [10] 黄艳琴, 阴秀丽, 吴创之, 汪丛伟, 谢建军, 周肇秋, 马隆龙, 李海滨. 稻秆半焦与 CO₂ 气化反应特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, **37**(3): 289–295.
(HUANG Yan-qin, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi, WANG Cong-wei, XIE Jian-jun, ZHOU Zhao-qiu, MA Long-long, LI Hai-bin. Study on CO₂ gasification reactivity of rice straw chars[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, **37**(3): 289–295.)
- [11] 赵冰, 周志杰, 丁路, 于广锁. 快速热处理石油焦与煤的微观结构变化及气化活性分析[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(1): 40–45.
(ZHAO Bing, ZHOU Zhi-jie, DING Lu, YU Guang-suo. Changes in the microstructure and gasification reactivity of petroleum coke and coal samples after rapid pyrolysis[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(1): 40–45.)
- [12] 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 Energ Sol Sin*, 2012, **33**(2): 236–242.)
- [13] 刘文钊, 余剑, 张聚伟, 高士秋, 许光文. 多孔物质气固反应动力学研究[J]. *中国科学: 化学*, 2012, **42**(8): 1210–1216.
(LIU Wen-zhao, YU Jian, ZHANG Ju-wei, GAO Shi-qiu, XU Guang-wen. Kinetic study of reaction of porous solids[J]. *Sci Sin Chim*, 2012, **42**(8): 1210–1216.)
- [14] FU W B, ZHANG B L, ZHENG S M. A relationship between the kinetic parameters of char combustion and the coal's properties [J]. *Combust Flame*, 1997, **109**(4): 587–598.
- [15] WANG X H, ZENG X J, YANG H L, ZHAO D Q. General modeling and numerical simulation of the burning characteristics of porous chars [J]. *Combust Flame*, 2012, **159**(7): 2457–2465.
- [16] 董存珍, 汪小憨, 曾小军, 邵振华. CO₂ 气氛下生物焦气化反应动力学参数的实验研究: I. 活化能[J]. *燃料化学学报*, 2014, **42**(3): 75–81.
(DONG Cun-zhen, WANG Xiao-han, ZENG Xiao-jun, SHAO Zhen-hua. Experimental study on the gasification kinetic parameters of biomass chars under CO₂ atmosphere: I. Activation energy [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2014, **42**(3): 75–81.)
- [17] 邵振华, 汪小憨, 曾小军, 吴勇. 基于简单碰撞理论的生物质焦炭气化反应的活化能[J]. *过程工程学报*, 2015, **15**(4): 599–606.
(SHAO Zhen-hua, WANG Xiao-han, ZENG Xiao-jun, WU Yong. Gasification Activation Energy of Biomass Chars Based on Simple Collision Theory [J]. *Chin J Process Eng*, 2015, **15**(4): 599–606.)
- [18] 傅培舫, 方庆艳, 姚斌, 周怀春. 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, **26**(2): 153–156.
(FU Pei-fang, FANG Qin-yan, YAO Bin, ZHOU Huai-chun. Study on the reaction kinetics model of pulverized coal combustion based on SCT-part I: Theory and TGA [J]. *J Eng Thermophy*, 2005, **26**(2): 153–156.)
- [19] 付鹏, 胡松, 向军, 孙路石, 张安超, 杨涛, 江龙. 生物质颗粒孔隙结构在热解过程中的变化[J]. *化工学报*, 2009, **60**(7): 1793–1799.
(FU Peng, HU Song, XIANG Jun, SUN Lu-shi, ZHANG An-chao, YANG Tao, JIANG Long. Evolution of pore structure of biomass particles during pyrolysis [J]. *CIESC J*, 2009, **60**(7): 1793–1799.)
- [20] YIP K, TIAN F J, HAYASHI J, WU H. Effect of alkali and alkaline earth metallic species on biochar reactivity and syngas compositions during steam gasification [J]. *Energy Fuels*, 2009, **24**(1): 173–181.
- [21] ZHANG Y, ASHIZAWA M, KAJITANI S, MIURA K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars [J]. *Fuel*, 2008, **87**(4/5): 475–481.
- [22] 林雄超, 王彩虹, 田斌, 张书, 周剑林, 王永刚. 脱灰对两种烟煤半焦碳结构及 CO₂ 气化反应性的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, **42**(6): 1040–1046.
(LIN Xiong-chao, WANG Cai-hong, TIAN Bin, ZHANG Shu, ZHOU Jian-lin, WANG Yong-gang. Effects of de-ashing on the micro-structural transformation and CO₂ reactivity of two Chinese bituminous coal chars [J]. *J China Univ Min Technol*, 2013, **42**(6): 1040–1046.)
- [23] MIN F F, ZHANG M X, Zhang Y, CAO Y, PAN W P. An experimental investigation into the gasification reactivity and structure of agricultural waste chars [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2011, **92**(1): 250–257.