中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

第 33 卷第 5 期　　煤　炭　学　报　　Vol. 33　No. 5
2008 年　5 月　　JOURNAL OF CHINA COAL SOCIETY　　May　2008

文章编号:0253 - 9993(2008)05 - 0579 - 04

生物质半焦 CO_2 气化反应活性的实验研究

张　瑜, 邹志祥, 闵凡飞, 李寒旭, 董众兵

(安徽理工大学 化学工程学院, 安徽 淮南　232001)

摘　要: 采用热分析技术中进行了麦秆半焦的 CO_2 气化反应性试验, 考察了不同的热解及气化条件对生物质半焦气化特性的影响. 结果表明: 生物质裂解时升温速率、保温时间、温度以及半焦气化温度对半焦反应活性均有影响. 当升温速率为 15 ℃/min 时, 半焦的反应活性最好; 随着生物质裂解温度的增大和保温时间的增加, 所制备的半焦反应活性主要呈降低的趋势. 随着气化温度的提高, 气化反应活性增加. 生物质半焦的结构有序性和碳微晶尺寸, 以及炭的沉积化或乱层化是影响生物质半焦反应性的主要原因.

关键词: 生物质半焦; CO_2 气化; 反应活性; 裂解条件

中图分类号: TQ541　　**文献标识码:** A

Experimental study of the reactivity of biomass char with CO_2 by thermal analysis techniques

ZHANG Yu, ZOU Zhi-xiang, MIN Fan-fei, LI Han-xu, DONG Zhong-bing

(*School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan*　232001, *China*)

Abstract: The reactivity of the wheat stalk char with CO_2 was studied at different conditions by thermal analysis techniques. The effects of different pyrolysis and gasification conditions on the gasification properties of biomass char were also investigated. The results show that the reactivity of char is influenced by the heating rate, temperature, holding time of pyrolysis and the temperature of gasification. The optimum reactivity of wheat stalk char is at heating rate is 15 ℃/min. The reactivity of the biomass decreases with the increase of pyrolysis temperature and soaking time while the reactivity of resulting chars is increased with gasifying temperature increase. It has been drawn that the reactivity of biomass char due to the micro-crystallite size of carbon, carbon deposition and confusion.

Key words: biomass char; CO_2 gasification; reactivity; charring condition

近年来, 有研究者对于生物质半焦的气化动力学进行了广泛而深入的研究[1,2], 然而对于生物质半焦的气化反应活性与生物质半焦的制备条件 (升温速率、保温时间、停留时间及裂解温度) 和生物质半焦的气化条件 (气化温度) 之间的关系却鲜有报道. 事实上, 半焦的制焦条件和半焦气化时气化条件对于半焦的反应活性具有重要的影响. 建立制焦条件和气化条件与反应活性的关系, 可以为生物质半焦气化工艺条件的选择提供了理论依据, 具有较好的实用价值.

收稿日期: 2007 - 08 - 24　　**责任编辑:** 柳玉柏
基金项目: 安徽淮南市科技计划资助项目 (1G030)
作者简介: 张　瑜 (1984—), 女, 江西铜鼓人, 硕士研究生. Tel: 0554 - 5540234, E - mail: yuzh2005@163.com

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

1 试验部分

1.1 试验原料

试验用的麦秆来源于安徽淮南市近郊，麦秆的工业分析及元素分析（质量百分含量）：M_{ad}，A_{ad}，V_{ad}，FC_{ad}，C_{ad}，H_{ad}分别为 5.87%，7.10%，79.58%，8.57%，35.73%，5.19%.

1.2 试验仪器及方法

试验采用美国 TA 公司的 SDT2960 型热重差示扫描量热联用分析仪，用 Al_2O_3 坩埚作为试验坩埚. 生物质裂解试验（生物质半焦的制备）时以高纯氮气（纯度 99.999%）作为保护气体，每次试验前先通氮气约 5 min 将炉膛区的空气赶出. 将不同条件下制备的生物质半焦在 CO_2（纯度 99.99%）气氛下进行不同条件下的气化试验.

2 结果讨论

2.1 生物质半焦反应性评价方法

采用平均气化反应比速率来表征半焦的反应性[3].

半焦的碳转化率：

$$x = (G_0 - G_i)/(G_0 - G_f). \tag{1}$$

在失重曲线上每隔 1 min 取一点斜率，该斜率即为该点的气化反应速率 $w = dG_i/dt = dx/dt$，若考虑该时的残留碳量，即可得气化反应比速率为

$$M = \frac{dx/dt}{1 - x}, \tag{2}$$

用 M 对 x 作图，然后从 $M - x$ 图上在 $x = 10\% \sim 70\%$ 范围内均取 n 点，读出气化反应比速率 M，则平均气化反应比速率为

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^{n} M_i/n, \tag{3}$$

式中，G_0 为初始焦重（干燥基）；G_i 为 t 时刻焦重（干燥基）；G_f 为灰分（最终焦重）；t 为时间；$\bar{M}$ 为焦炭在给定实验条件下，基碳转化率 10% ~70% 范围内 M_i 的平均值，这里在 $x = 10\% \sim 70\%$ 范围内 $n = 20$.

从平均气化比速率的定义可以看出，平均气化反应比速率越大，则反应性越好，平均气化比速率越小，则反应性越差.

2.2 不同升温速率下制备的半焦与其反应活性的关系

在 60 mL/min 的 N_2 保护下分别采用 5，8，10，15，20，40，80 ℃/min 的升温速率升至 400 ℃，再保温 30 min 后，以 100 ℃/min 的升温速率升至 850 ℃，在此温度下切换流量为 100 mL/min 的 CO_2 进行气化反应性试验. 不同升温速率下制备的生物质半焦的平均气化比速率如图 1（a）所示.

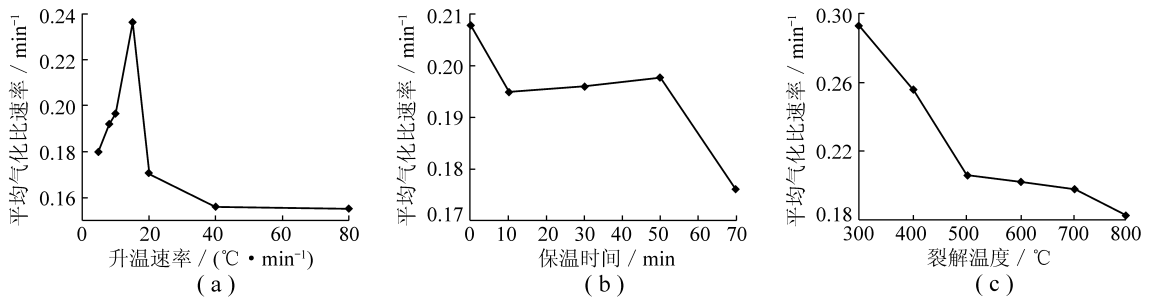

图 1 平均气化反应比速率与制焦条件的关系

Fig. 1 The relation between pyrolysis condition and the average of gasification ratio rate

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

由图 1（a）可以看出，麦秆半焦的平均气化反应比速率随升温速率的增大呈现先增大后减小，最后基本不变的趋势. 当升温速率为 15 ℃/min 时其平均气化反应比速率最大，约为 0.24 min^{-1}，而当升温速率为 40 ℃/ min^{-1}以后，平均气化反应比速率基本不变，约为 0.16 min^{-1}.

试验结果表明，不同升温速率制备得到的生物质半焦的气化活性不同，这主要是因为高升温速率下，生物质裂解易生成更多的大分子碎片，这些大分子碎片在升温时发生二次反应的几率增大. 而低升温速率时更有利于生物质热解小分子气体的产生，使制备的生物质半焦的碳微晶中可能含有更多的晶格缺陷，因此提高了反应的活性，但升温速率太低，制备的生物质半焦炭可能会存在沉积化趋势，而沉积炭能够抑制焦炭的气化反应，与乱层炭相比，沉积炭降低了焦炭表面的活性[4].

2.3　不同保温时间制得的半焦与其反应活性的关系

在 60 mL/min 的 N_2 保护下以 10 ℃/min 的升温速率升至 400 ℃，分别保温 0，10，30，50，70 min. 保温后，以 100 ℃/min 的升温速率升至 850 ℃，在此温度下切换为流量为 100 mL/min 的 CO_2 进行气化反应性试验. 不同保温时间下制备的生物质半焦的平均气化反应比速率如图 1（b）所示.

由图 1（b）可以看出，整体上平均气化反应比速率随保温时间的延长基本出现降低的趋势. 但保温时间在 10 ~ 50 min 时，平均气化反应比速率增加，但增加的幅度不大. 可见，延长保温时间，降低了生物质半焦的反应性. 这是因为，延长加热的时间，其半焦的结构有序度增大（或者称增加了焦炭的沉积化趋势），因此降低了反应的活性[3].

2.4　不同裂解温度制得的半焦与其反应活性的关系

在 20 mL/min 的 N_2 保护下以 10 ℃/min 的升温速率分别升至 300，400，500，600，700，800 ℃，再保温 30 min 后，以 100 ℃/min 的升温速率升至 850 ℃，在此温度下切换为流量为 100 mL/min 的 CO_2 进行气化反应性试验. 不同裂解温度下制备的生物质半焦的平均气化反应比速率如图 1（c）所示.

由图 1（c）可知，平均气化反应比速率随裂解温度的升高而减小，在 500 ℃前其平均气化反应比速率减小的程度较大，而 500 ℃以上趋于平缓. 这主要是因为，随着裂解温度的增大，生物质半焦的碳微晶尺寸和碳基质的有序度增大，因此降低了生物质半焦表面的活性. 闵凡飞等[5]对不同温度（600，700，800 ℃）热解后生物质进行了 X－射线衍射分析，得出：随着热解温度的升高芳香层单层之间的距离变化不大，但是与原样相比有所减小，即 600 ℃以后的热解温度对生物质中芳香层单层之间的距离影响不大，但生物质经过热解后其芳香层之间的距离有减小趋势；生物质在不同温度热解后其微晶的平均堆砌厚度有较大幅度的减小，而微晶层片直径逐渐增大. 随着反应的深入生物质脱除了非碳原子，使其结构趋于有序化，因此气化变得困难.

2.5　气化温度对半焦反应活性的影响

考察半焦在不同气化温度下的反应活性时，半焦的制备条件均不变，在 20 mL/min 的 N_2 保护下以 10 ℃/min 的升温速率升至 400 ℃，再保温 30 min 后，迅速升温至气化温度，切换成 20 mL/min 的 CO_2 进行气化. 选用的气化温度分别为 750，800，825，850，900 ℃. 平均气化反应比速率与气化温度的关系如图 2 所示.

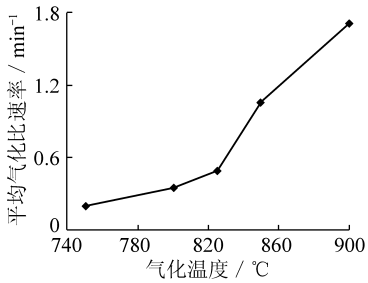

图 2　平均气化反应比速率与气化温度的关系

Fig. 2　The relation between gasifying temperature and the average of gasification ratio rate

从图 2 可以看出，随着气化温度的提高，麦秆半焦的平均气化反应比速率有明显的提高，半焦的反应性增加. 温度从 750 ℃升至 900 ℃，其平均气化反应比速率由 0.20 min^{-1} 增大到 1.71 min^{-1}. 由图 2 还可以看出，在温度小于 800 ℃时，平均气化反应比速率很低，且温度的增加对半焦反应性的影响并不大，800 ℃以后，随着温度的增加，平均气化反应比速率明显增大，半焦反应性增加很快. 当温度达到 850 ℃时就能进行很好的气化.

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

生物质半焦反应性随气化温度的提高而增大的原因是，生物质由数量不等且不均的芳香环组成. 经低温干馏，脱除了大部分挥发物质. 恒定其它条件（如压力、流量、样品量等）单纯升高温度，芳香环中的碳键受热后断裂和气化剂结合生成 CO 等产物. 随温度升高，碳键得到能量越多越容易断裂，反应程度也就越深. 而且，当气化温度低于 850 ℃时，CO_2 与炽热的炭进行反应时的逆反应速度很快，很难生成 CO，因此需要提高气化温度以促进还原反应[6]. 提高气化温度有利于反应向 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 正方向进行，提高气化反应速度（从不同反应速率常数的角度将作进一步的说明）.

3 结 论

（1）不同条件下生物质裂解制备的半焦其在 CO_2 气氛下的气化反应性不同. 不同升温速率下制备的半焦随着升温速率的增大半焦的反应性先增大后减小，当升温速率为 15 ℃/min 时，半焦的反应活性最好；随着生物质裂解温度的增大和保温时间的增大，所制备的半焦反应活性主要呈降低的趋势. 不同条件下制备的生物质半焦的结构有序性和碳微晶尺寸，以及炭的沉积化或乱层化是影响生物质半焦反应性的主要原因.

（2）生物质半焦气化温度也是影响生物质半焦气化活性的重要因素之一，随着气化温度的提高，气化反应活性增加. 800 ℃以前温度的增加对半焦反应性的影响不大，而气化温度达到 850 ℃时可以进行很好的气化.

（3）为制备反应活性好的生物质半焦，对生物质热解气化条件进行优化是非常重要的.

参考文献：

[1] 文 芳. 煤焦 CO_2 气化反应动力学研究［J］. 洁净煤技术，2003，9（4）：36～39.

[2] 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）：765～771.

[3] 黄瀛华. 煤化学及工艺学实验［M］. 上海：华东化工学院出版社，1988.

[4] 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.

[5] 闵凡飞，陈清如，张明旭. 新鲜生物质热解气化半焦特性的 XRD 研究［J］. 中国矿业大学学报，2006，35（3）：336～340.

[6] 马隆龙，吴创之，孙 立. 生物质气化技术及其应用［M］. 北京：化学工业出版社，2003.

中煤集团一季度产量增长 12.4%，实现利润增长 21.5%

从中煤集团了解到，一季度集团煤炭产量为 2 767 万 t，同比增长 12.4%；商品煤产量 2 151 万 t，同比增长 18%. 焦炭产量 143.4 万 t，同比增长 22.9%. 煤矿机械产量 3 717 台（套），同比增长 7.4%.

一季度集团营业收入和利润均有较大增长，实现营业收入 159 亿元，同比增长 22.8%. 实现利润总额 17.5 亿元，同比增长 21.5%.

摘自“中国煤炭工业网”