

文章编号: 0253-2409(2014)11-1309-07

## 热解压力对生物质焦结构及气化反应性能的影响

丁亮<sup>1,2</sup>, 张永奇<sup>1</sup>, 黄戒介<sup>1</sup>, 王志青<sup>1</sup>, 房倚天<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 利用加压固定床反应器、吸附仪、X射线衍射仪、元素分析仪、电感耦合等离子原子发射光谱仪等考察了热解压力对生物质半焦(以下简称半焦)产率、物化结构、元素组成的影响规律。同时,利用热天平对不同热解压力下所制半焦的气化行为进行了考察。结果表明,随热解压力升高,半焦产率增大,当压力升至1.0 MPa后,半焦产率基本不变;半焦中C元素含量随热解压力的升高而增加,而H元素含量和BET比表面积则减小;此外,随热解压力升高,玉米秸秆焦和锯末焦的石墨化程度增强,而稻壳焦的石墨化程度则基本不受热解压力影响。气化反应的研究表明,玉米秸秆焦及锯末焦的平均气化反应速率随热解压力的提高而减小,而稻壳焦的平均气化反应速率基本不受热解压力的影响。热解压力对半焦BET比表面积及碳微晶结构的影响规律与气化反应速率变化规律的对比研究表明,热解压力引起半焦微晶结构的变化是造成热解压力对半焦气化反应速率影响的主要原因。

**关键词:** 生物质半焦; 加压热解; 碳微晶结构; 气化反应性

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A

## Effects of pyrolysis pressure on the properties and gasification reactivities of biomass chars

DING Liang<sup>1,2</sup>, ZHANG Yong-qi<sup>1</sup>, HUANG Jie-jie<sup>1</sup>, WANG Zhi-qing<sup>1</sup>, FANG Yi-tian<sup>1</sup>

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

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

**Abstract:** Biomass chars were prepared under different pyrolysis pressures in a pressurized fixed bed reactor. The evolution of chemical composition and physical structure of the biomass chars with the change of pyrolysis pressure were observed by BET, XRD, CHNS elemental analyzer and ICP-AES. The reactivities of biomass chars were evaluated by a thermogravimetric analyzer. The results show that the yields of biomass chars increase with increasing pyrolysis pressure, but reach a plateau above 1.0 MPa. With increasing pyrolysis pressure C content in biomass chars increases, while H content and BET surface area decrease. The degree of graphitization of corn stalk char and sawdust char increases with increasing pyrolysis pressure, while that of rice husk char shows almost no dependence on pyrolysis pressure. The average gasification rates of corn stalk char and sawdust char all decrease with increasing pyrolysis pressure, while pyrolysis pressure has little influence on the gasification rate of rice husk char. Compared the evolution of BET surface area and carbon crystallite structure of biomass chars with biomass char gasification rate, it shows that the difference of carbon crystallite structure of biomass chars, which was brought out by the change of pyrolysis pressure, mainly contributes to the difference of gasification rate of biomass chars prepared under different pyrolysis pressures.

**Key words:** biomass char; pressurized pyrolysis; carbon crystallite structure; gasification reactivity

能源的巨大需求在导致化石燃料急剧消耗的同时引起了严重的环境问题。因此,可再生清洁能源的开发和利用受到了普遍关注。生物质资源(包括林业废弃物、农业废弃物及城市固体废弃物等)被认为是继煤、石油、天然气之后的世界第四大能源资源,具有可再生、资源丰富、低灰、低硫氮、高反应活性、二氧化碳零排放等优点,因此,成为良好的替代

能源<sup>[1]</sup>。生物质气化因其在污染物防控和产品气(合成气)转化方面的优势成为生物质资源利用的重要途径之一<sup>[2]</sup>。而加压气化能增加反应器处理量、减少污染物排放及减少后续化学品合成所需要压缩功<sup>[3]</sup>,因此,成为生物质气化的发展方向。

喷入气化炉的生物质在急剧升温下发生热解反应,析出挥发分,剩余焦开始气化。热解半焦的物化

收稿日期: 2014-07-18; 修回日期: 2014-09-18。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA07050100); 中国科学院山西煤炭化学研究所前瞻项目(2011SQZBJ01); 国家自然科学基金青年科学基金(21106173); 山西省青年科技研究基金(2013021007-2)。

联系作者: 张永奇, 副研究员, Tel/Fax: 0351-2021137, E-mail: zhangyq@sxicc.ac.cn。

性质会影响后续气化过程。而压力会对挥发分逸出过程和半焦的物理及化学结构产生影响,导致半焦气化反应性改变,最终影响气化炉的运行<sup>[2,4-6]</sup>。压力的影响在整体煤气化联合循环发电 (IGCC) 及加压流化床燃烧联合循环发电技术 (PFBC-CC) 发展下引起了研究者的关注。Sun 等<sup>[7]</sup>研究发现,只有在温度达到一定值时,压力才对挥发分产率产生影响,且随压力升高而降低。Zeng 等<sup>[8]</sup>发现,煤焦 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 比表面积和半焦反应性均随热解压力升高而减小。Yang 等<sup>[9]</sup>发现,烟煤焦比表面积随热解压力升高先增大后减小,而焦的反应性随热解压力升高先减弱后增强。但 Feroso 等<sup>[10]</sup>发现,煤焦微孔比表面积随热解压力升高而增大,焦的反应性也随热解压力升高而增强。Roberts 等<sup>[5]</sup>研究表明,热解压力对煤焦碳微晶结构没有影响。压力对生物质热解过程影响的研究报道较少,Cetin 等<sup>[2]</sup>发现,高压下所制半焦的气化反应速率较常压低,作者将这种变化归功于热解压力对半焦本征反应性或化学结构的影响。Okumura 等<sup>[11]</sup>研究表明,半焦反应速率随热解压力升高而减小,是由于随热解压力提高,半焦的均一性及微晶结构增强,导致反应性下降。

由于生物质种类繁多且化学组成与煤差异巨大,煤热解方面的研究成果不能完全应用于生物质加压气化技术的开发。因此,有必要系统研究热解压力对不同种类生物质半焦结构及其气化反应性的影响。基于上述背景,实验利用加压固定床反应器、吸附仪、X 射线衍射仪、元素分析仪、电感耦合等离子原子发射光谱仪等考察了热解压力对生物质半焦 (简称半焦) 产率、物化结构、元素组成的影响。利用热天平对不同热解压力下所制半焦气化行为进行了考察。在此基础上,得出热解压力对生物质半焦物理化学结构的影响与其气化反应性的关系。

1 实验部分

1.1 生物质原料

取自山西晋南地区的 3 类生物质:玉米秸秆 (corn stalk (CS))、椿木锯末 (sawdust (SD)) 及稻壳 (rice husk (RH)) 为实验研究对象。原料在室温下干燥并破碎至粒径小于 0.6 mm 作为样品。表 1 为 3 种生物质工业分析及元素分析。由表 1 可知,3 种生物质都具有较高的挥发分及氧含量。锯末具有较低的灰分含量,稻壳具有较高的灰分含量。

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

| Sample     | Proximate analysis $w_{ad}/\%$ |          |          |       | Ultimate analysis $w_{ad}/\%$ |      |                |      |                |
|------------|--------------------------------|----------|----------|-------|-------------------------------|------|----------------|------|----------------|
|            | <i>M</i>                       | <i>A</i> | <i>V</i> | FC    | C                             | H    | O <sup>*</sup> | N    | S <sub>t</sub> |
| Corn stalk | 8.87                           | 4.51     | 71.58    | 15.04 | 44.14                         | 2.73 | 38.7           | 0.74 | 0.31           |
| Sawdust    | 8.11                           | 1.99     | 75.43    | 14.47 | 44.89                         | 3.01 | 40.83          | 0.84 | 0.33           |
| Rice husk  | 7.68                           | 19.45    | 56.99    | 15.88 | 37.01                         | 2.32 | 32.49          | 0.66 | 0.39           |

\*: by difference

1.2 焦样制备

不同热解压力焦样的制备在加压快速热解固定床上进行。此装置是由加压热重 (PTGA, Cahn TG-151, Thermal cahn, USA) 改造而成,见图 1,主要由承压系统、加热系统、进气系统和控压系统组成。热解实验条件如下,热解温度 900 ℃、停留时间 15 min、热解压力 0.1、1.0、2.0、3.0 MPa。此样品制备系统通过内外磁铁 21 的相互作用控制吊篮升降,在保证系统密闭性的同时达到快速制焦的目的。制焦过程简述如下。常压焦制备:装有样品的吊篮放入样品区后密封系统,用 N<sub>2</sub> 吹扫 10 min 后以 10 ℃/min 升至指定温度并保持 30 min 使系统稳定,然后通过迅速移动外部磁铁将样品置于反应区,停留 15 min 后将样品提至样品区,待样品冷却至室温后取出。加压焦的制备:充压后升至指定温度,待系

统稳定后,通过磁铁将样品置于反应区停留 15 min,然后将样品提至样品区冷却到室温,关闭球阀。之后将球阀上部压力释放,取出样品 (而球阀下部反应区温度压力仍保持不变),进行下次制备时,将球阀上部充至反应压力后打开球阀,按前述步骤制备样品。将所制焦样粉碎至小于 0.15 mm 储存在干燥器中待用。典型的样品记为 CS-0.1,表示热解压力为 0.1 MPa 的玉米秸秆焦样品。

1.3 样品表征

不同热解压力下所得半焦的比表面积由 Trista 3000 吸附仪测定。采用 N<sub>2</sub> 为吸附介质在 -196 ℃ 进行吸附并采用 BET 法确定半焦的总比表面积。半焦的微晶结构在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行。测定条件如下,Cu K $\alpha$  辐射、管电压 30 kV、管电流 15 mA、10° ~ 80° 扫描、扫描速率

2(°)/min。采用 Vario EL 元素分析仪对样品的 C、H、N、S 含量进行测定。采用 Thermo ICAP 6300 电感耦合等离子原子发射光谱仪对样品的金属、碱金属及碱土金属元素进行测定。

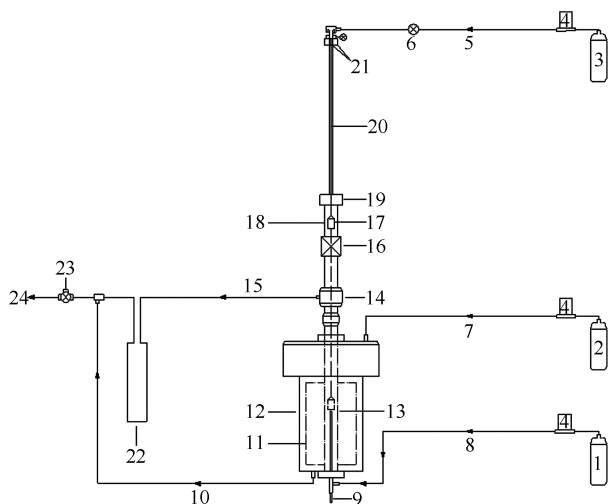


图 1 加压热解固定床示意图

Figure 1 Scheme of high pressure pyrolysis fixed bed reactor

- 1: react gas; 2: furnace gas; 3: purge gas; 4: mass flow controller; 5: purge gas in; 6: pressure release valve; 7: furnace gas in; 8: react gas in; 9: thermocouple; 10: furnace gas out; 11: furnace; 12: furnace vessel; 13: quartz tube; 14: joint coupling ring; 15: react and purge gas out; 16: ball valve; 17: alumina crucible; 18: sample cell; 19: screw nut; 20: platinum wire; 21: permanent magnet; 22: cold trap; 23: back pressure regulator; 24: vent out

#### 1.4 样品气化反应性评价

样品气化实验在 Setaram Setsys 高温热天平上进行。实验时将 5 mg 样品放入直径 8 mm、高 4 mm 的铂金坩埚中,在  $N_2$  气氛中以 30 °C/min 的升温速率升至指定温度。待温度稳定后将氮气切换为  $CO_2$  ( $N_2$  和  $CO_2$  流量均为 100 mL/min),开始气化反应,直到样品质量不再变化,结束反应。

#### 1.5 数据处理

XRD 数据处理:实验根据 Cetin 等<sup>[12]</sup>采用的方法,得出不同种类半焦 XRD 谱图 002 晶面衍射峰的峰高(此后简称 002 峰)。图 2 为 3 种生物质常压焦(0.1 MPa)的 XRD 谱图处理结果及峰强。

气化实验数据处理:Chen 等<sup>[13]</sup>和 Degroot 等<sup>[14]</sup>分别采用转化率为 0 ~ 50% 以及 60% ~ 80% 的平均反应速率来比较不同半焦气化反应性的差异。而 Dupont 等<sup>[15]</sup>采用多个转化率区间(1% ~ 20%、20% ~ 40%、40% ~ 60% 以及 60% ~ 80%)的平均反应速率来比较不同种类生物质气化反应速率随转化

率的变化趋势及气化反应速率在不同转化率区间的差别。实验选择转化率为 10% ~ 90% 的平均反应速率来比较不同种类生物质半焦气化反应速率的差异。理由如下:根据生物质气化特性,气化速率的最大值出现在较高的转化率区间<sup>[16]</sup>;初始反应速率易受气体切换及扩散的影响,即易受反应条件的限制;反应结束时气化反应速率因可气化碳的减少而迅速下降。

式(1)、(2)为碳转化率( $x$ )及平均反应速率( $\bar{R}$ )的定义式。

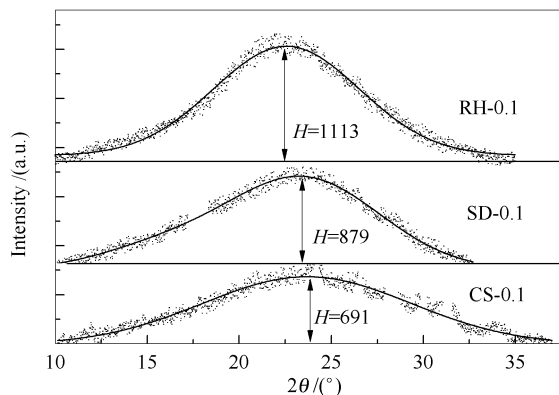


图 2 3 种半焦的 XRD 谱图

Figure 2 Curve fitting results of

XRD of biomass chars prepared at 0.1 MPa

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=0.1}^{0.9} \frac{dx_i}{dt}}{\sum_i i} \quad (2)$$

式中, $m_0$ 、 $m_t$ 及  $m_\infty$  分别为气化反应开始时样品质量、 $t$  时刻样品质量以及气化反应结束时的样品质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解压力对半焦产率及元素组成的影响

热解压力的改变,会影响生物质挥发分的析出及挥发分的二次反应,从而影响焦炭产率及其元素组成。图 3 为热解压力对 3 种半焦产率的影响。由图 3 可知,3 种生物质的焦产率均随热解压力升高而增大,当热解压力达到 1.0 MPa 后,焦产率的变化减小,基本趋于平稳。热解压力的提高,一方面,导致挥发分沸点的升高,阻止了液态挥发分从焦表面的快速挥发;另一方面,热解压力的提高导致挥发分扩散速率减慢,导致焦油产物在半焦颗粒内部停留时间的延长,这两种作用都促进挥发分在半焦颗粒

内部发生二次裂解而转化为炭黑及轻质气体,从而增加焦产率<sup>[17]</sup>。此外,RH 半焦产率随热解压力的变化幅度没有 CS 和 SD 大,这可能与 RH 挥发分含量 ( $V_{ad,RH} = 56.99\%$ 、 $V_{ad,CS} = 71.58\%$ 、 $V_{ad,SD} = 75.43\%$ ) 相对较低有关。表 2 为不同热解压力下半焦的工业分析及元素分析。由表 2 可知,热解半焦中 C 含量随热解压力升高而增大,而 H 含量则随热解压力升高而降低。其原理与压力对半焦产率的影响相同;外部压力作用下挥发分逸出受限,在半焦内部发生二次裂解,生成炭黑及轻质气体,从而导致剩余半焦挥发分含量减小,固定碳含量增多。这与鞠付栋等<sup>[18]</sup>、Yang 等<sup>[9]</sup> 及 Chen 等<sup>[19]</sup> 研究煤加压热解过程中 C、H 含量随热解压力的变化规律一致。

表 2 不同热解压力半焦的工业分析和元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analyses of biomass chars prepared at different pyrolysis pressures

| Sample | Proximate analysis $w_d/\%$ |      |       | Ultimate analysis $w_{dat}/\%$ |      |                |      |                |
|--------|-----------------------------|------|-------|--------------------------------|------|----------------|------|----------------|
|        | A                           | V    | FC    | C                              | H    | O <sup>*</sup> | N    | S <sub>t</sub> |
| CS-0.1 | 12.80                       | 3.22 | 83.98 | 86.72                          | 1.43 | 10.48          | 1.00 | 0.37           |
| CS-1.0 | 11.00                       | 2.90 | 86.10 | 87.41                          | 1.36 | 9.89           | 0.94 | 0.40           |
| CS-2.0 | 11.37                       | 2.59 | 86.04 | 88.20                          | 1.28 | 9.15           | 0.93 | 0.43           |
| CS-3.0 | 11.58                       | 2.48 | 85.94 | 89.18                          | 1.19 | 8.27           | 0.92 | 0.43           |
| SD-0.1 | 8.79                        | 3.88 | 87.33 | 90.53                          | 1.52 | 6.94           | 0.85 | 0.16           |
| SD-1.0 | 7.61                        | 2.54 | 89.85 | 90.92                          | 1.33 | 6.81           | 0.81 | 0.12           |
| SD-2.0 | 8.02                        | 1.93 | 90.06 | 92.66                          | 1.32 | 5.10           | 0.81 | 0.11           |
| SD-3.0 | 8.05                        | 1.93 | 90.02 | 94.19                          | 1.15 | 3.75           | 0.82 | 0.10           |
| RH-0.1 | 51.02                       | 4.26 | 44.72 | 87.67                          | 1.41 | 8.95           | 1.55 | 0.41           |
| RH-1.0 | 47.52                       | 3.84 | 48.64 | 87.95                          | 1.19 | 8.73           | 1.58 | 0.54           |
| RH-2.0 | 47.36                       | 3.64 | 49.01 | 88.99                          | 1.11 | 7.88           | 1.59 | 0.42           |
| RH-3.0 | 47.41                       | 3.23 | 49.37 | 90.73                          | 1.00 | 6.26           | 1.65 | 0.36           |

\*: by difference

2.2 热解压力对半焦比表面积的影响

表 3 为半焦 BET 比表面积随热解压力的变化,由表 3 可知,随热解压力提高,半焦 BET 比表面积逐渐减小。

表 3 半焦的比表面积随热解压力的变化

Table 3 BET surface areas of biomass chars with pyrolysis pressures

| Pyrolysis pressure<br>$p/\text{MPa}$ | BET surface area $A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ |     |      |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----|------|
|                                      | CS                                                  | SD  | RH   |
| 0.1                                  | 31.6                                                | 1.8 | 36.3 |
| 1.0                                  | 5.0                                                 | 0.2 | 3.2  |
| 2.0                                  | 1.6                                                 | —   | 1.3  |
| 3.0                                  | 1.0                                                 | —   | 1.2  |

—: not detected

这与 Cetin 等<sup>[2]</sup> 关于热解压力对松木焦比表面积影响的研究结果一致。实验测得的半焦 BET 比表面积较小,这与生物质在快速热解过程中发生细胞结构熔融和塑性转变有关<sup>[2]</sup>。此外,随热解压力

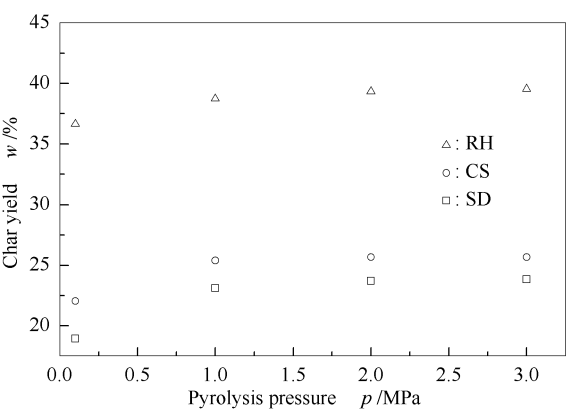


图 3 半焦产率随热解压力的变化  
Figure 3 Variation of biomass char yields with pyrolysis pressure

增大,焦油的析出受到抑制,进而在焦表面发生二次裂解,生成炭黑覆盖在焦表面,阻塞了孔道,减小了焦的比表面积<sup>[20]</sup>。

2.3 热解压力对半焦碳微晶结构的影响

利用 1.5 所述方法对不同热解压力下所得半焦 XRD 谱图进行处理,得到半焦 002 峰峰强,其结果见表 4。

表 4 热解压力对半焦 002 峰峰强的影响

Table 4 Effect of pyrolysis pressure on 002 peak intensity of biomass chars

| Pyrolysis pressure $p/\text{MPa}$ | 002 peak intensity |       |       |
|-----------------------------------|--------------------|-------|-------|
|                                   | CS                 | SD    | RH    |
| 0.1                               | 691                | 883   | 1 113 |
| 1.0                               | 793                | 1 232 | 1 151 |
| 2.0                               | 823                | 1 382 | 1 174 |
| 3.0                               | 919                | 1 392 | 1 199 |

由表 4 可知,随热解压力增大,半焦 002 峰强度均呈现增大的趋势,这与 Cetin 等<sup>[12]</sup> 所得结论一致;



当热解压力超过 1.0 MPa 后,002 峰峰强随热解压力的变化不再明显;此外,热解压力对 CS 和 SD 半焦 002 峰峰强的影响较大,而对 RH 半焦 002 峰峰强的影响较小。002 峰峰强越强,其石墨化程度越高。热解压力对半焦石墨化程度的影响,可解释为较高的外部环境压力,阻碍了挥发分从颗粒内部到颗粒表面的快速释放,延长了挥发分在半焦孔径中

的停留时间,因此,促进了挥发分裂解,裂解反应形成的炭黑沉积在半焦表面;另一方面,加压也可能促进了焦本身的缩聚反应,导致 C 含量升高而 H 含量减小,从而造成半焦石墨化程度升高<sup>[18]</sup>。

2.4 热解压力对半焦气化反应性能的影响

图 4 为 900 ℃ 不同热解压力半焦气化反应性能的比较。

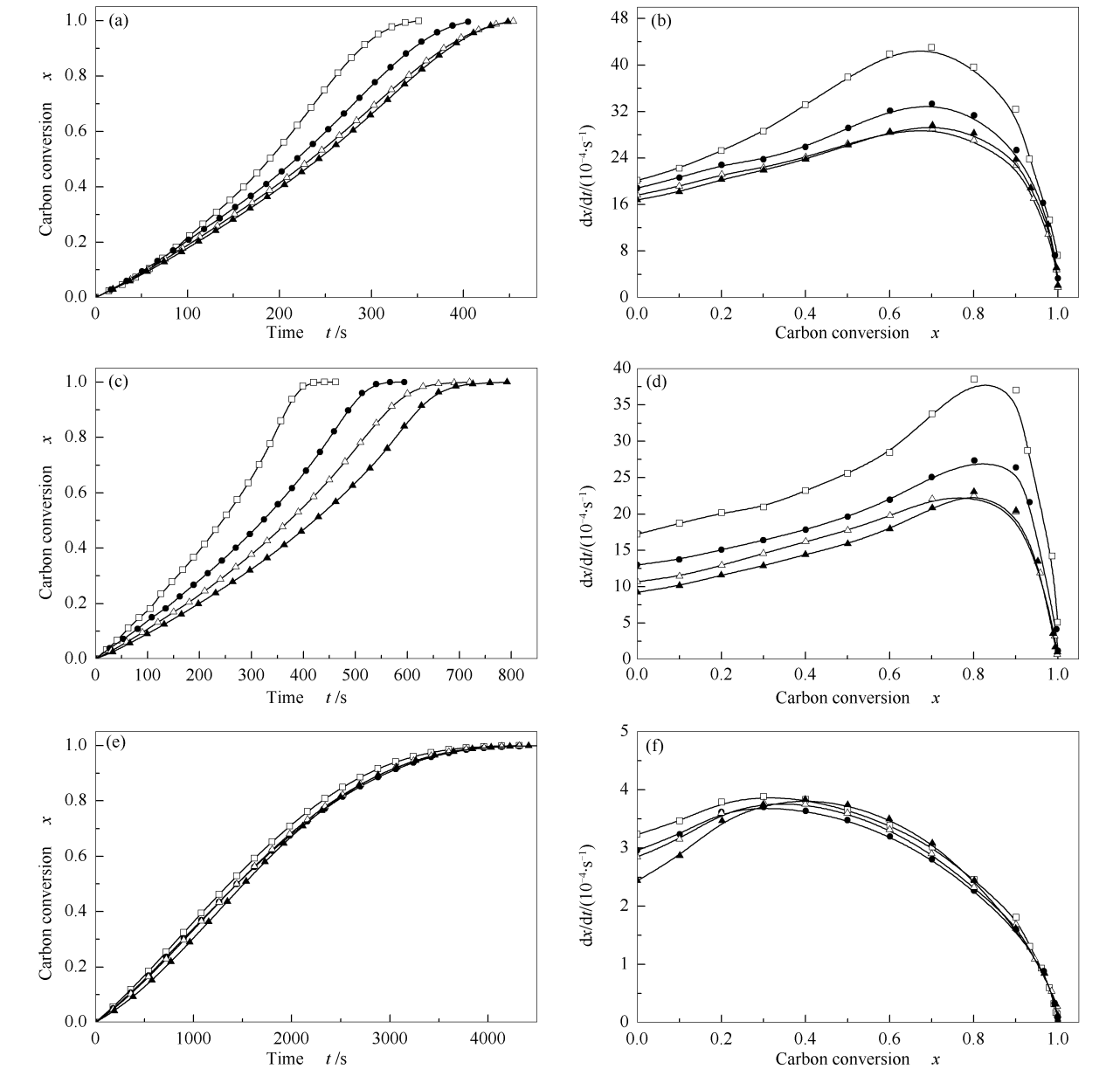


图 4 900 ℃ 下不同热解压力半焦气化反应性能的比较

Figure 4 Reactivity comparison of biomass chars prepared at different pyrolysis pressures:  
(a) and (b) for CS (c) and (d) for SD (e) and (f) for RH  
□: 0.1 MPa; ●: 1.0 MPa; △: 2.0 MPa; ▲: 3.0 MPa

由图 4 可知,随热解压力升高,CS 半焦及 SD 半焦的气化反应速率呈现下降趋势,当热解压力大于 1.0 MPa 后,半焦气化反应速率下降趋势减缓。

而 RH 半焦的气化反应速率随热解压力升高,仍然呈现下降趋势,但变化不大。其他气化温度下,不同热解压力半焦气化反应性变化和图 4 一致。Cetin

等<sup>[2]</sup>将松木锯末焦气化反应性随热解压力提高而降低归因于热解压力对松木焦石墨化结构的影响,即随热解压力升高,代表松木焦石墨化程度的 002 峰峰强逐渐增大,导致半焦气化反应速率下降。

按 1.5 中对平均气化反应速率的定义对图 4 所示数据进行处理,可得到 900 ℃时,不同半焦样品的平均气化速率,结果见表 5。

2.5 半焦结构与气化反应性能的关系

由 2.4 可知,随热解压力的升高,3 种半焦气化反应速率均呈现下降趋势,CS 半焦及 SD 半焦的气化反应速率受热解压力影响较大。而热解压力对 RH 半焦气化反应速率影响较小。影响半焦气化反应速率的因素很多,如升温速率、热解温度、热解压力、停留时间、热解气氛以及原料种类等<sup>[2,4~6]</sup>。实验主要研究了热解压力(固定热解温度、气氛及停留时间)对不同种类半焦结构及反应性的影响。热解压力通过影响热解生成半焦的化学组成、孔隙结构以及碳微晶结构,进而对半焦气化反应速率产生影响<sup>[2,10,19]</sup>。由表 3 可知,随热解压力的升高半焦 BET 比表面积呈现减小趋势,然而比表面积的减小幅度与热解压力对半焦气化反应速率的影响程度关联度不是很好,而且 BET 比表面积的差异不足以解释不同生物质气化反应速率的差异。Cetin 等<sup>[12]</sup>将热解压力对半焦气化速率的影响归功于热解压力对半焦石墨化程度的影响,将不同热解压力半焦气化反应速率按石墨化程度不同进行归一化处理后,不同热解压力半焦的气化反应速率差别减小。研究采用 Cetin 等<sup>[12]</sup>使用的方法,对半焦气化反应速率进行归一化处理,方法见方程(3):

$$\overline{R}_{\text{high press}} = R_{\text{high press}} \frac{(002 \text{ peak intensity})_{\text{high press}}}{(002 \text{ peak intensity})_{\text{atm press}}} \quad (3)$$

式中, $\overline{R}_{\text{high press}}$ 为经过归一化处理后半焦的平均反应速率, $R_{\text{high press}}$ 为高压半焦的反应速率,(002 peak intensity)<sub>high press</sub>为高压半焦 002 峰峰强,(002 peak intensity)<sub>atm press</sub>为常压半焦 002 峰峰强。

表 6 经归一化处理后半焦平均反应速率随热解压力的变化  
Table 6 Effect of pyrolysis pressure on the average reaction rate of biomass chars after normalization with 002 peak intensity

| Pyrolysis pressure <i>p</i> /MPa | Normalized average reaction rate / (10 <sup>-4</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |       |      |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------|------|
|                                  | CS                                                                      | SD    | RH   |
| 0.1                              | 33.77                                                                   | 27.36 | 3.25 |
| 1.0                              | 31.17                                                                   | 28.44 | 3.16 |
| 2.0                              | 29.18                                                                   | 27.36 | 3.29 |
| 3.0                              | 32.58                                                                   | 25.77 | 3.38 |

表 6 为经过归一化处理后半焦平均气化反应速率随热解压力的变化。由表 6 可知,经过归一化处理后半焦平均气化反应速率随热解压力的变化减小,表明热解压力对半焦气化反应速率的影响主要归因于热解压力对半焦碳微晶结构的影响<sup>[2]</sup>。

不同种类生物质之间反应速率的差异,主要是由于无机元素含量的差异造成的<sup>[1]</sup>。表 7 为 0.1 MPa 下 3 种半焦的主要无机元素含量。由表 7 可知,CS-0.1、SD-0.1 和 RH-0.1 含量最多的无机元素分别是 K、Ca 和 Si。Dupont 等<sup>[15]</sup>指出,K 在生物质气化过程中起催化作用,而 Si 具有抑制作用。Huang 等<sup>[21]</sup>研究了不同种类金属催化剂对半焦 CO<sub>2</sub> 气化反应性的影响,发现不同金属催化剂对半焦气化活性的影响顺序为 K>Na>Ca>Fe>Mg。

表 5 半焦平均气化反应速率随热解压力的变化  
Table 5 Effect of pyrolysis pressure on the average gasification reaction rate of biomass chars

| Pyrolysis pressure <i>p</i> /MPa | Average reaction rate / (10 <sup>-4</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |       |      |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|------|
|                                  | CS                                                           | SD    | RH   |
| 0.1                              | 33.77                                                        | 27.36 | 3.25 |
| 1.0                              | 27.16                                                        | 20.38 | 3.06 |
| 2.0                              | 24.50                                                        | 17.48 | 3.12 |
| 3.0                              | 24.50                                                        | 16.35 | 3.14 |

Zhang 等<sup>[16]</sup>指出,生物质气化反应性与其焦中 K+Na+Ca 含量有很好的线性关系,而对于 Si 含量较多的生物质,Si 在半焦中的主要形态是 SiO<sub>2</sub>,会与 K 或 Ca 形成没有催化活性的硅酸盐,从而减小焦的气化反应活性。对比表 7 可知,3 种半焦 K+Na+Ca 的含量大小顺序为 CS-0.1>SD-0.1>RH-0.1,且 CS-0.1 中含有较多的 K,SD-0.1 中含有较多的 Ca,RH-0.1 中含有大量的 Si,而 3 种半焦的气化反应速率大小为 CS-0.1>SD-0.1>RH-0.1(见图 4 及表 5),因此,不同种类生物质半焦的气化反应速率差异可以用其所含无机元素含量来解释。

表 7 3 种生物质常压焦主要无机元素含量  
Table 7 Major inorganic elements in biomass chars prepared at 0.1 MPa

| Sample | Inorganic elements (dry sample) $m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ |      |      |      |      |      |      |
|--------|-------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|        | Al                                                                      | Ca   | Fe   | K    | Mg   | Na   | Si   |
| CS-0.1 | 0.04                                                                    | 0.24 | 0.03 | 1.32 | 0.27 | 0.05 | 0.60 |
| SD-0.1 | 0.03                                                                    | 0.79 | 0.01 | 0.38 | 0.00 | 0.03 | 0.09 |
| RH-0.1 | 0.03                                                                    | 0.10 | 0.03 | 0.40 | 0.07 | 0.03 | 7.38 |

3 结 论

随热解压力升高,半焦中 C 元素含量升高,而 H 元素含量降低,BET 比表面积减小。同时,热解压力升高导致 CS 半焦及 SD 半焦的碳微晶结构变得更加规整。半焦在加压条件下碳微晶结构的变化

会导致半焦气化反应性降低,从而对加压生物质气化炉的运行产生不利影响。而热解压力对半焦气化反应速率的影响主要归因于热解压力对半焦微晶结构的影响。因此,进行加压气化炉设计及优化时,需要考虑压力对生物质气化初期热解阶段的影响。

参考文献

[1] DI BLASI C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars[J]. Prog Energy Combust, 2009, **35**(2): 121-140.

[2] 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.

[3] 岳金方, 应浩, 左春丽. 生物质加压气化技术的研究与应用现状[J]. 可再生能源, 2006, **6**(130): 29-32.  
(YUE Jin-fang, YING Hao, ZUO Chun-li. Research and application status on biomass pressure gasification[J]. Renewable Energy Resources, 2006, **6**(130): 29-32.)

[4] FERMOSE J, GIL M V, GARCIA S, PEVIDA C, PIS J J, RUBIERA F. Kinetic parameters and reactivity for the steam gasification of coal chars obtained under different pyrolysis temperatures and pressures[J]. Energy Fuels, 2011, **25**(8): 3574-3580.

[5] ROBERTS D G, HARRIS D J, WALL T F. On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity [J]. Energy Fuels, 2003, **17**(4): 887-895.

[6] LEE C W, JENKINS R G, SCHOBERT H H. Structure and reactivity of char from elevated pressure pyrolysis of Illinois No. 6 bituminous coal [J]. Energy Fuels, 1992, **6**(1): 40-47.

[7] SUN C L, XIONG Y Q, LIU Q X, ZHANG M Y. Thermogravimetric study of the pyrolysis of two Chinese coals under pressure[J]. Fuel, 1997, **76**(7): 639-644.

[8] ZENG D, FLETCHER T H. Effects of pressure on coal pyrolysis and char morphology[J]. Energy Fuels, 2005, **19**(5): 1828-1838.

[9] YANG H P, CHEN H P, JU F D, YAN R, ZHANG S H. Influence of pressure on coal pyrolysis and char gasification[J]. Energy Fuels, 2007, **21**(6): 3165-3170.

[10] FERMOSE J, GIL M V, BORREGO A G, PEVIDA C, PIS J J, RUBIERA F. Effect of the pressure and temperature of devolatilization on the morphology and steam gasification reactivity of coal chars[J]. Energy Fuels, 2010, **24**(10): 5586-5595.

[11] OKUMURA Y, HANAOKA T, SAKANISHI K. Effect of pyrolysis conditions on gasification reactivity of woody biomass-derived char[J]. Proc Combust Ins, 2009, **32**: 2013-2020.

[12] CETIN E, MOGHTADERI B, GUPTA R, WALL T F. Biomass gasification kinetics: Influences of pressure and char structure[J]. Combust Sci Technol, 2005, **177**(4): 765-791.

[13] CHEN G, YU Q, SJ STR M K. Reactivity of char from pyrolysis of birch wood[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1997, **40-41**: 491-499.

[14] DEGROOT W F, SHAFIZADEH F. Kinetics of gasification of Douglas Fir and Cottonwood chars by carbon dioxide[J]. Fuel, 1984, **63**(2): 210-216.

[15] DUPONT C, NOCQUET T, DA COSTA JR J A, VERNE-TOURNON C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars; Influence of inorganic elements[J]. Bioresour Technol, 2011, **102**(20): 9743-9748.

[16] 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.

[17] ARENDT P, VAN HEEK K H. Comparative investigations of coal pyrolysis under inert gas and H<sub>2</sub> at low and high heating rates and pressures up to 10 MPa[J]. Fuel, 1981, **60**(9): 779-787.

[18] 鞠付栋, 陈汉平, 杨海平, 沈应强, 张世红. 煤加压热解过程中 C 和 H 的转变规律[J]. 煤炭转化, 2009, **32**(1): 5-9.  
(JU Fu-dong, CHEN Han-ping, YANG Hai-ping, SHEN Ying-qiang, ZHANG Shi-hong. Conversion of C and H during coal pressurized pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2009, **32**(1): 5-9.)

[19] CHEN H, LUO Z, YANG H, JU F, ZHANG S. Pressurized pyrolysis gasification of chinese typical coal samples[J]. Energy Fuels, 2008, **22**(2): 1136-1141.

[20] 范晓雷, 张薇, 周志杰, 王辅臣, 于遵宏. 热解压力及气氛对神府煤焦气化反应活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(5): 530-533.  
(FAN Xiao-lei, ZHANG Wei, ZHOU Zhi-jie, WANG Fu-chen, YU Zun-hong. Effects of pyrolysis pressure and atmosphere on gasification reactivity of Shenfu char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(5): 530-533.)

[21] HUANG Y, YIN X, WU C, WANG C, XIE J, ZHOU Z, MA L, LI H. Effects of metal catalysts on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char[J]. Biotechnol Adv, 2009, **27**(5): 568-572.