

玉米芯半焦 CO₂ 等温气化特性及动力学

闫桂焕¹, 许敏¹, 李晓霞¹, 关海滨¹, 姜建国¹, 张卫杰², 孙荣峰²

(1. 山东省科学院能源研究所, 济南 250014; 2. 山东省生物质气化技术重点实验室, 济南 250014)

摘要: 为研究玉米芯半焦在 CO₂ 气氛中的气化特性, 采用等温热重法考察了 5、40、100℃/min 热解升温速率和 800~1 000℃ 反应温度对气化反应活性影响的程度。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, 完成反应所需要的时间相应减少。反应温度对整个气化过程有着重要的影响。随着温度的升高, 反应速率明显加快, 反应时间显著缩短。通过扫描电镜观察了不同热解升温速率下半焦的表面形态, 表明热解升温速率越高, 半焦表面的孔径越大, 孔结构越发达。对比分析可知, 反应温度比热解升温速率对气化过程有着更加重要的影响。最后用混合反应模型求取了动力学参数, 玉米芯半焦 CO₂ 等温气化的平均表观活化能为 98.7 kJ/mol, 指前因子为 519 176 min⁻¹。该研究结果将有助于深入理解生物质气化的反应机理, 为气化装置的设计提供参考依据。

关键词: 热解, 气化, 动力学, 半焦, 等温热重, 玉米芯

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.11.045

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-11-0260-05

闫桂焕, 许敏, 李晓霞, 等. 玉米芯半焦 CO₂ 等温气化特性及动力学[J]. 农业工程学报, 2010, 26(11): 260-264.

Yan Guihuan, Xu Min, Li Xiaoxia, et al. Gasification characteristics and kinetics of corncob char with CO₂ by using isothermal thermogravimetry[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(11): 260-264. (in Chinese with English abstract)

0 引言

气化是生物质能被利用的主要方式之一。在生物质气化过程中半焦还原是一个极其重要的环节, 其反应速率决定了气化炉容积的大小^[1]。半焦 CO₂ 气化是其反应之一, 反应机制涉及 CO₂ 向半焦的扩散、CO 自表面的解析、半焦表面的反应活性等因素^[2]。因此, 研究半焦 CO₂ 气化的反应机理对气化器的设计与运行是非常重要的。

近年来, 随着生物质气化技术应用规模和范围的扩大, 对生物质半焦气化特性的研究报道也越来越多。Huang 等人^[3]研究了生物质半焦与 CO₂ 气化时金属催化剂的影响, 结果表明添加金属催化剂可改善半焦的反应活性。Matsumoto 等人^[4]借助竖直管式炉研究了 900~1 000℃ 条件下水蒸汽和氧气气化时多种生物质半焦的反应动力学, 并利用随机孔模型求取了动力学参数。Haykiri Acma 等人^[5]利用热重分析仪研究了生物质半焦与水蒸汽的气化特性, 发现反应机理与半焦中灰分和固定碳含量有关。Marquez Montesinos 等人^[6]研究了葡萄柚皮半焦 CO₂ 和水蒸汽的气化特性, 认为农作物废弃物半焦的高反应活性与无机物的催化作用有关。张瑜等人^[7]研究了麦秆半焦 CO₂ 气化的反应活性。另外还有学者专门对生物质半焦反应过程中的晶格结构变化进行了分析^[8-9]。

尽管上述文献资料涉及了不同的方面, 但是关于热解条件、孔隙结构等因素对生物质半焦气化指标的影响及动力学数据的综合报道却较少。本文以玉米芯半焦为

原料, 借助热重分析仪研究热解升温速率、气化反应温度对半焦 CO₂ 气化特性的影响, 利用扫描电镜对半焦结构进行表征, 并将其与气化反应活性进行关联分析, 采用混合反应模型求取动力学参数。本文研究结果将有助于深入理解生物质气化的反应机理, 为气化装置的设计提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 半焦的制备

试验选用山东济南近郊的玉米芯为原料, 含水率为 8%~10%, 其他数据见表 1。

表 1 玉米芯的元素分析、工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of corncob %

元素分析					工业分析		
碳	氢	氧	氮	硫	挥发分	固定碳	灰分
46.29	6.24	42.12	1.07	0.10	77.68	18.14	4.18

将玉米芯粉碎至 80~100 目, 称取样品置于日本精工电子生产的 6200 型热重/差热分析仪的坩埚内, 在 N₂ 气氛保护下分别以 5、40、100℃/min 升温至 1 000℃, 为了保证挥发分充分析出, 在此温度下停留 30 min, 然后冷却到常温, 放入密闭玻璃瓶中待用。N₂ 的流量为 60 mL/min。

1.2 气化试验方案

在整个生物质气化工艺中, 热解过程始于最低挥发温度 (160℃), 止于燃烧开始瞬间^[10]。相同气化条件下, 热解终温即燃烧区温度相差不大, 因此本文重点考察了热解升温速率对半焦气化的影响。取上述条件制得的半焦 10 mg 左右置于热重坩埚中, 在 N₂ 保护下再以各自的

收稿日期: 2010-01-12 修订日期: 2010-09-30

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划资助项目 (2006BAD07A0302);

国家“863” 高技术研究发展计划资助项目 (2009AA05Z214)

作者简介: 闫桂焕 (1977—), 女, 高级工程师。从事生物质能的研究开发。

济南 山东省科学院能源研究所, 250014. Email: yanguihuan@163.com

制焦升温速率升至 1 000℃, 保温 5 min 至温度恒定, 然后切换到 CO₂ 进行气化反应。

众所周知, 反应温度对气化过程有重要的影响, 耿家锐等人^[11]研究表明焦炭与 CO₂ 之间发生的还原反应主要在 800℃ 以上进行。为了考察反应温度对玉米芯半焦 CO₂ 气化的影响, 取升温速率为 40℃/min 制得的半焦 10 mg 左右放入热重坩埚内, 在 N₂ 保护下仍以 40℃/min 速率从室温分别升至 800、850、900、1 000℃ 后, 保温 5 min, 切换到高纯 CO₂ 进行等温气化反应。

试验中使用的 N₂ 和 CO₂ 流量均为 60 mL/min。整个过程中的热重 (TG) 曲线、微分热重 (DTG) 曲线及相关试验数据均由计算机给出。

1.3 评价指标计算方法

试验结果分析中采用碳转化率和气化反应速率 2 个指标^[12]。

1) 碳转化率 x 采用式 (1) 进行计算。

$$x = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_{ash}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, x 为碳转化率, %; W_0 为样品的初始质量, mg; W_t 为 t 时刻热天平上的剩余质量, mg; W_{ash} 为残渣质量, mg。

2) 气化反应速率 $\frac{dx}{dt}$ 为碳转化率对相应反应时间 t 求一阶微分, 单位为 %/min。

2 结果与分析

2.1 不同热解升温速率的影响

将 5、40、100℃/min 热解升温速率下半焦气化时碳转化率与反应时间的关系绘制于图 1 中, 气化反应速率随碳转化率变化的关系绘制于图 2 中。

从图 1、2 中可以看出, 随着热解升温速率的提高, 玉米芯半焦 CO₂ 气化的总反应速率有所提高, 完成反应需要的时间相应减少, 尤其是 100℃/min 的升温速率与 5 或 40℃/min 的相比, 差异明显, 因此热解升温速率对半焦 CO₂ 气化有一定的影响。研究发现^[7], 快速热解由于挥发分的迅速析出导致半焦结构中产生大孔, 减少了缔合和二次反应的发生, 在一定程度上提高了半焦的反应活性。

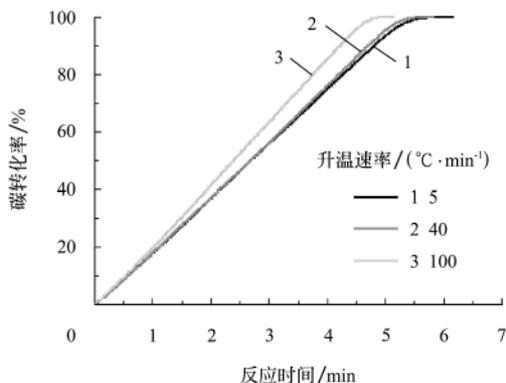


图 1 不同热解升温速率下碳转化率与反应时间的关系
Fig.1 Relationship between carbon conversion ratio and reaction time at different heating rates of pyrolysis

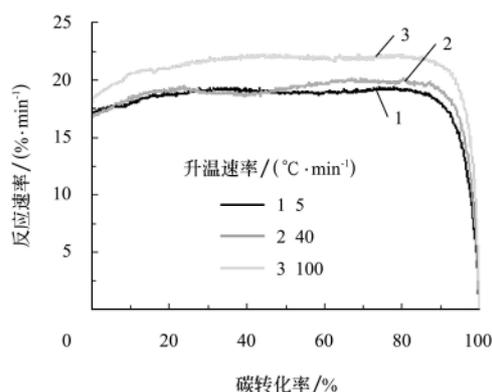


图 2 不同热解升温速率下反应速率与碳转化率的关系
Fig.2 Relationship between reaction rate and carbon conversion ratio at different heating rates of pyrolysis

从图 2 中可以看出, 反应速率随碳转化率的增加先略有升高, 随后基本维持在一个较高的数值, 当碳转化率超过约 90% 时, 反应速率迅速下降。Sahimi 等人^[13]认为, 在反应初期, 随着封闭孔的逐渐打开和新孔的不断形成, 孔隙率逐渐增大, 即反应比表面积增加, 使得反应速率增加; 孔隙率增大到一定数值后, 反应速率基本维持不变; 最后, 随着反应逐渐结束, 反应比表面积又逐渐减小, 反应速率随之降低。

2.3 不同气化温度的影响

不同气化温度下玉米芯半焦的碳转化率与反应时间的关系如图 3 所示, 反应速率与碳转化率的关系如图 4 所示。

图 3 显示, 随着反应温度的提高, 完成整个气化的时间明显缩短, 说明总反应速率加快; 在相同的反应时间内, 碳转化率随着气化温度的升高显著提高, 说明反应处于动力学控制范围内。分析原始数据表明, 800℃ 时完成反应约需要 55 min, 900℃ 时约为 17.5 min, 而 1 000℃ 时只需要约 7.5 min, 说明气化炉内还原区的温度不应低于 800℃。

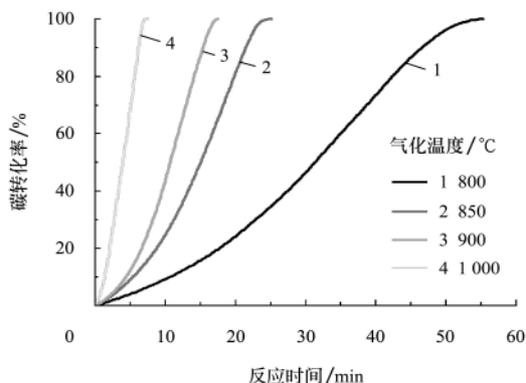


图 3 不同气化温度下碳转化率与反应时间的关系
Fig.3 Relationship between carbon conversion ratio and reaction time at different gasification temperatures

由图 4 可见, 相同碳转化率下反应速率随气化温度的升高而增加。而且, 气化温度越高, 反应速率随碳转化率的增加提升越快, 当温度为 900℃ 时, 反应速率在碳

转化率为 50% 左右达到最高, 而 1 000℃ 时反应速率在碳转化率为 25% 左右就几乎达到了峰值, 这一结果也恰恰解释了气化温度高反应时间短的现象。

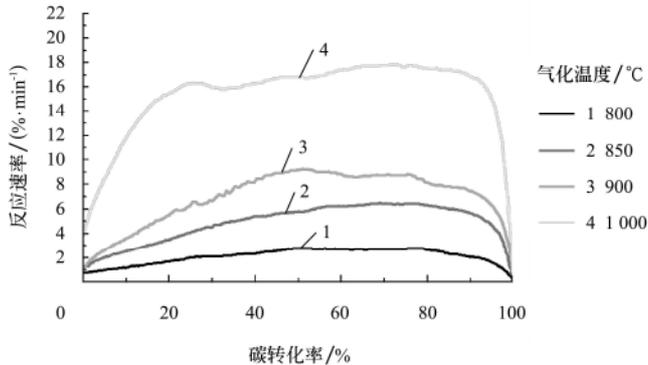


图 4 不同气化温度下反应速率与碳转化率的关系

Fig.4 Relationship between reaction rate and carbon conversion ratio at different gasification temperatures

研究表明, 随着碳转化率的增加, 半焦的许多微孔打开, 致使可参加反应的比表面积增加, 即相当于增加气体与焦炭活性表面接触的机会, 因此反应活性增加, 反应速度加快^[1]。也有人认为, 当碳转化率低于 50% 时, 半焦反应活性增加是由于比表面积增大的缘故, 但当转

化率超过 50% 时, 反应活性的快速增大不能简单地用比表面积增加来解释, 主要是由于碳转化率超过一定数值后, 随着反应的进行, 半焦微孔生长、合并、塌落同时存在, 唯一可以解释的是半焦中的金属氧化物 (主要是钾、钠、钙) 含量相对增加, 催化作用增强, 最终达到了明显提高半焦 CO₂ 气化反应的水平^[14]。

3 不同热解升温速率所得半焦的特性

为了考察半焦结构特性与气化指标的关系, 本文将 1.1 节不同热解升温速率下制得的半焦样品进行了扫描电镜分析, 电镜型号为日立 H-8010, 放大 3 000 倍观察样品表面形态, 结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出, 升温速率 5℃/min 时半焦表面的孔隙大约在 2 μm 左右, 40℃/min 时孔隙为 2~7 μm, 而 100℃/min 时半焦表面最大孔的长度可达 25 μm, 且为长条形孔。因此, 随着升温速率的提高, 半焦表面的孔结构更加丰富, 具体表现为尺寸、形状、深度均呈现多样化趋势, 而且升温速率越大, 孔的最大尺寸也增大, 因此反应活性增强, 反应速度加快。

有资料表明, 慢速热解中挥发分析出较慢, 增加了缔合和二次反应的机会, 较长的停留时间容易使孔径发生收缩^[2]。

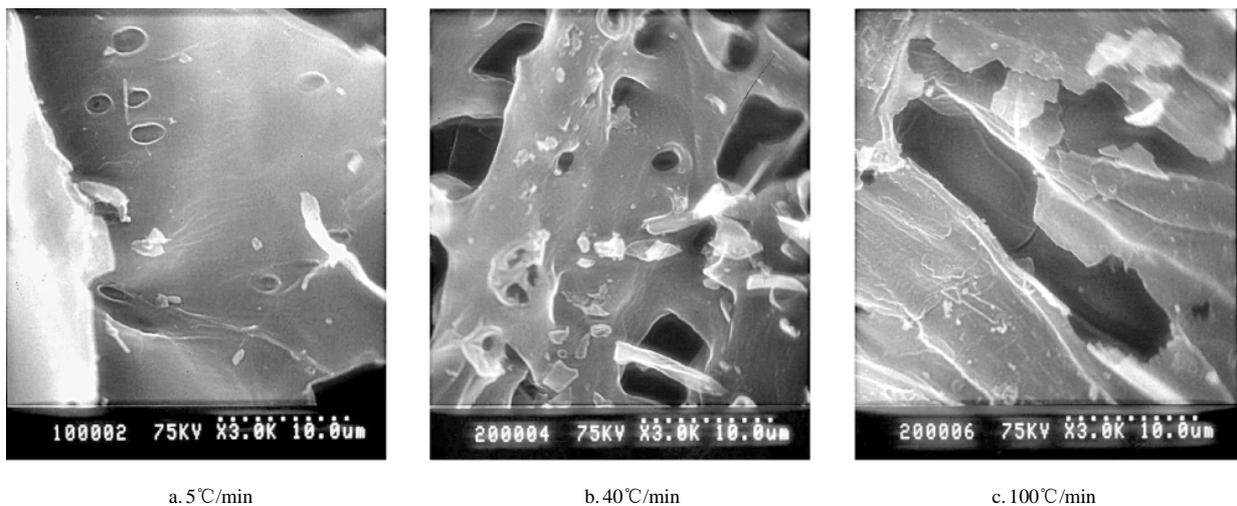


图 5 不同热解升温速率下玉米芯半焦的扫描电镜照片

Fig.5 Scanning electron microscopy photographs of corncob char at different heating rates of pyrolysis

4 动力学参数的计算

求解气化反应动力学参数的数学模型主要有均相反应模型、缩核反应模型、混合反应模型和分布活化能模型^[15]。

生物质半焦是一种复杂的物质, 焦中含碳量、灰分、灰中矿物质及表面结构的不同会导致气化所适合的模型也不同。而且, 半焦反应过程中比表面积由于孔的张开与塌陷在不停的变化, 所以半焦气化过程不能简单地认为是容积反应模型、缩核反应模型或者二者的混合。本文选用混合反应模型计算动力学参数。

玉米芯半焦 CO₂ 气化反应速率方程为

$$\frac{dx}{dt} = kP_{\text{CO}_2}^m (1-x)^n$$

由于试验过程中 CO₂ 分压保持不变, 因此, 上式简化为

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (2)$$

式中, k 为化学反应速率常数; n 为总反应级数; t 为反应时间, min。

对式 (2) 两边取对数, 得

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1-x) \quad (3)$$

将 $\ln(dx/dt)$ 和 $\ln(1-x)$ 作图, 得到一条直线, 其斜率

为反应级数 n , 截距为 $\ln k$ 。对玉米芯半焦 CO₂ 不同温度下气化的试验数据进行处理, 所得 $\ln k$ 和反应级数 n 见表 2。

表 2 不同气化温度下的截距 $\ln k$ 和反应级数 n

Table 2 Results of $\ln k$ and n at different gasification temperatures

反应温度/℃	截距 $\ln k$	反应级数 n
800	1.856	0.496
850	2.825	0.541
900	3.196	0.485
1 000	3.681	0.543

由表 2 可见, 随着反应温度的提高, $\ln k$ 逐渐增加, 反应级数 n 变化不大, 都在 0.5 左右。

根据 Arrhenius 经验关系式, 化学反应速率常数 k 可以表示为

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

对式 (4) 两边取对数, 得

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

式中, E 为表观活化能, kJ/mol; A 为指前因子, min^{-1} ; R 为气体常数, kJ/(mol·K); T 为反应温度, K。

在一定温度范围内, 反应机理不变, 则活化能数值不变。以 $\ln k$ 和 $1/T$ 作图, 并拟合为直线, 其斜率为 $-E/R$, 截距为 $\ln A$, 如图 6 所示。

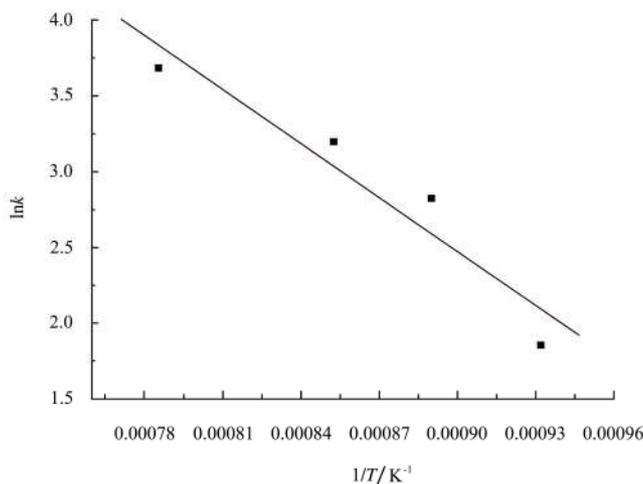


图 6 玉米芯半焦 CO₂ 气化反应的 Arrhenius 图

Fig.6 Arrhenius figure of CO₂ gasification reactivity of corncob char

由图 6 求得, 玉米芯半焦与 CO₂ 等温气化的平均表观活化能 $E=98.7$ kJ/mol, 指前因子 $A=519\ 176$ min^{-1} 。对该线性回归结果进行显著性校验, 见表 3。

表 3 线性回归方程的显著性校验

Table 3 Significance test of linear regression equation

相关系数 R	标准差 SD	取样点个数 N	显著性水平 P
0.955	0.28	4	0.045

P 值介于 0.01 和 0.05 之间, 所以线性回归的误差是合理的。

5 结 论

利用热重/差热分析仪在对玉米芯热解半焦 CO₂ 等温气化试验的基础上, 得到如下结论:

1) 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, 完成反应所需要的时间相应减少。

2) 反应温度对半焦 CO₂ 气化有着重要的影响。随着反应温度的升高, 反应速率明显加快, 反应时间显著缩短。

3) 扫描电镜分析照片显示, 随着热解升温速率的提高, 半焦表面的孔结构更加丰富, 反应活性增强。

4) 利用混合反应模型求解动力学参数表明, 玉米芯热解半焦 CO₂ 等温气化的平均表观活化能为 98.7 kJ/mol, 指前因子为 519 176 min^{-1} , 反应级数为 0.5 左右。

[参 考 文 献]

- [1] 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.
Mi Tie, Chen Hanping, Tang Rujiang, et al. Reactivity study on biomass chars in CO₂ atmosphere[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2005, 26(6): 766-771. (in Chinese with English abstract)
- [2] 许敏. 生物质热解气化特性研究与应用[D]. 天津: 天津大学, 2008.
Xu Min. Study and Application on Characteristic of Pyrolysis and Gasification of Biomass[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [3] Huang Yanqin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(5): 568-572.
- [4] Matsumoto K, Takemo K, Ichinose T, et al. Gasification reaction kinetics on biomass char obtained as a by-product of gasification in an entrained-flow gasifier with steam and oxygen at 900-1000°C[J]. Fuel, 2009, 88(3): 519-527.
- [5] Haykiri Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S. Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(7/8): 1004-1013.
- [6] Marquez Montesinos F, Cordero T, Rodríguez Mirasol J, et al. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char[J]. Fuel, 2002, 81(4): 423-429.
- [7] 张瑜, 邹志祥, 闵凡飞, 等. 生物质半焦 CO₂ 气化反应活性的实验研究[J]. 煤炭学报, 2008, 33(5): 579-582.
Zhang Yu, Zou Zhixiang, Min Fanfei, et al. Experimental study of the reactivity of biomass char with CO₂ by thermal analysis techniques[J]. Journal Of China Coal Society, 2008, 33(5): 579-582. (in Chinese with English abstract)
- [8] Boateng A A, Cooke P H, Hicks K B. Microstructure development of chars derived from high-temperature pyrolysis of barley hulls[J]. Fuel, 2007, 86(5/6): 735-742.
- [9] Keown D M, Hayashi J I, Li C Z. Drastic changes in biomass char structure and reactivity upon contact with steam[J]. Fuel, 2008, 87(7): 1127-1132.
- [10] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北

- 京: 化学工业出版社, 2005.
- [11] 耿家锐, 沈强华, 刘俊场. 焦炭反应性影响因素研究现状及展望[J]. 云南冶金, 2009, 38(2): 59—62.
Geng Jiarui, Shen Qianghua, Liu Junchang. Current research situation and outlook of coke reactive capability[J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38(2): 59—62. (in Chinese with English abstract)
- [12] Ollero P, Serrera A, Ariona R, et al. The CO₂ gasification kinetics of olive residue[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24(2): 151—161.
- [13] Sahimi M, Tsotsis T T. Statistical modeling of gas-solid reaction with pore volume growth: Kinetic regime[J]. Chemical Engineering Science, 1988, 43(1): 113—121.
- [14] Nestor Tancredi, Tomas Coredero, Jose Rodriguez-Mirasol, et al. CO₂ gasification of eucalyptus wood chars[J]. Fuel, 1996, 75(13): 1505—1508.
- [15] 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.
Xiang Yinhua, Wang Yang, Zhan Jianmin, et al. A study on kinetic models of char gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(1): 21—26. (in Chinese with English abstract)

Gasification characteristics and kinetics of corncob char with CO₂ by using isothermal thermogravimetry

Yan Guihuan¹, Xu Min¹, Li Xiaoxia¹, Guan Haibin¹, Jiang Jianguo¹, Zhang Weijie², Sun Rongfeng²

(1. Energy Research Institute, Shandong Academy of Sciences, Ji'nan 250014, China;

2. Key Laboratory for Biomass Gasification Technology of Shandong Province, Ji'nan 250014, China)

Abstract: In order to research gasification characteristics of corncob char with CO₂, the reactivity and kinetics were investigated by isothermal thermogravimetry (TG) at 800–1 000°C with pyrolysis heating rates of 5, 40, 100°C/min. The results showed that the char reaction activity increased and the whole reaction time was relatively shortened with raising the heating rate. On the other hand, the reaction temperature had a remarkable effect on the corncob char gasification. With increasing the gasification temperature, the reaction rate speeded up distinctly and the reaction time became short evidently. Scanning electron microscopy (SEM) was employed to observe the corncob char structure. The results indicated that the faster the pyrolysis heating rate was, the bigger the hole on the char would be, and also the more abundant the pore structure was. It can be concluded that the reaction temperature has a greater influence on the gasification process than the pyrolysis heating rate. Finally, the mixed reaction model was used to calculate kinetic parameters, so the average activation energy of isothermal gasification of corncob char with CO₂ was 98.7 kJ/mol and the pre-exponential factor was 519 176 min⁻¹. The study can help to understand the reaction mechanism of biomass gasification and provide reference for the design of gasification equipment.

Key words: pyrolysis, gasification, kinetics, char, sothermal TG, corncob