

文章编号: 1674-9669(2012)01-0037-06

生物质焦与煤共气化特性研究

李啸颖¹, 王静松¹, 陈瑞洸², 李 聪¹, 薛庆国¹

(1.北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083; 2.江苏大学冶金工程系,江苏 镇江 212000)

摘 要:本文利用非等温热重分析法研究了生物质焦与煤的共气化特性,探讨了生物质焦与煤共气化反应特征温度的变化情况,并分别运用 Doyle 和 Coats-Redfern 近似函数计算了反应动力学参数。采用 Doyle 法计算时,相关系数 R^2 值比 Coats-Redfern 法更大,因此 Doyle 法计算结果更合理。采用 Doyle 法计算出:生物质焦的气化反应活化能为 134.97 kJ/mol,烟煤和无烟煤分别是 197.85 kJ/mol 和 171.36 kJ/mol。随着无烟煤、烟煤中生物质焦掺混的比例增加,反应活化能不断下降。研究结果表明:生物质焦可以促进两种煤的气化反应,降低煤的最终反应温度和气化反应活化能。

关键词:生物质焦;煤;共气化;活化能

中图分类号:TF702 **文献标志码:**A

On the characteristics of co-gasification of coals and biomass char

LI Xiao-ying¹, WANG Jing-song¹, CHEN Rui-long², LI Cong¹, XUE Qing-guo¹

(1.State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China;

2.Department of Metallurgy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: This paper studies the co-gasification reaction of biomass char and coals by non-isothermal thermogravimetric analysis. The change of the characteristic temperature of co-gasification reaction was investigated, while Doyle and Coats-Redfern approximate functions could be used to simulate kinetics parameters of the reaction. The data calculated by using Doyle method hold a higher value of R^2 than the Coats-Redfern method. The Doyle method is more reasonable. In Doyle method, the apparent activation energy of the biomass char used is about 134.97 kJ/mol, while the bituminite is 197.85 kJ/mol and the anthracite is 171.36 kJ/mol. As the weight rate of biomass char added in coals become larger, the apparent activation energy become smaller. It was concluded that biomass char can make a promote role in coals' gasification process through lowering the final reaction temperature and the apparent activation energy.

Key words: biomass char; coal; co-gasification; the apparent activation energy

目前,化石能源短缺的问题已经逐渐成为阻碍冶金行业发展的主要问题之一。生物质作为一种新型绿色能源在各个领域的应用受到广泛关注^[1]。生物质是可再生碳资源,同时具有资源丰富,环境友好等特点,拥有较好的利用前景^[2-4]。生物质因其挥发份含量较高,若直接用作还原剂损耗太大,故先将其炭化制生物质焦^[5]。针对目前冶金领域对于生物质焦的研究较少、基础研究数据缺乏的现状,文中利用非等温热重分析法对烟煤、无烟煤和生物质焦的二氧化碳气化反应特性以及它们之间的共气化特性进行研究,为进一步研究生物

质焦在直接还原过程中的运用提供基础数据。

1 原料及实验方法

1.1 实验原料

采用3种含碳材料进行实验,分别是烟煤,无烟煤和生物质焦。其中生物质焦为果树树枝在500℃左右隔绝空气炭化所得(俗称果木炭);无烟煤由莱芜钢铁集团提供;烟煤产自郴州。3种含碳材料的工业分析及灰分的主要成分如表1所示。

收稿日期:2011-11-17

作者简介:李啸颖(1989-),女,硕士研究生,主要从事钢铁冶炼方面研究,E-mail:lxxyog123@sina.com.

表 1 含碳材料的工业分析及灰分的主要成分 /wt%

材料	工业分析			灰分主要成分			
	固定碳	挥发份	灰分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO
郴州烟煤	74.3	12.5	13.2	45.24	23.35	3.28	6.56
无烟煤	81.4	7.5	11.1	46.10	32.16	0.62	4.26
果木炭	58.8	37.5	3.7	2.58	0.77	15.05	61.86

1.2 实验仪器与方法

1.2.1 表面形貌分析

使用 JSM-6480LV 型扫描电镜分别对 3 种含碳

材料进行表面形貌和微观结构观察.

1.2.2 非等温气化实验

非等温气化实验采用德国 LINSEIS 公司 STAPT1600 型热综合分析仪,允许最高温度 1600 ℃,分辨率为 0.5 μg.实验时将适量样品置于热天平支架的 Al₂O₃ 坩埚内,计算机控制对样品进行程序升温.将实验分为 3 组样品,见表 2,将这 9 个样品分别放入 CO₂ 气氛中进行气化实验.实验条件为气体流量:30 mL/min,实验温度:从室温 25 ℃升温到终止温度 1300 ℃,升温速率:10 ℃/min.

表 2 气化实验样品种类

样品种类	单一含碳材料			果木炭和烟煤混合材料			果木炭和无烟煤混合材料		
样品组成	果木炭	烟煤	无烟煤	木/烟 1:3	木/烟 1:1	木/烟 3:1	木/无 1:3	木/无 1:1	木/无 3:1

2 实验结果与讨论

2.1 含碳材料的微观结构

使用扫描电镜分别对果木炭、烟煤和无烟煤 3 种含碳材料在 500 倍、1000 倍、5000 倍下进行观察并拍摄照片,如图 1 所示.

通过放大观察,图 1(a)果木炭的微观结构是由许多拥有大量管状和孔洞的块状固体组成的,经测量显微导管的孔径为 3~4 μm.而烟煤图 1(b)和无烟煤图 1(c)大部分为表面光滑的块状固体,烟煤有少许的孔洞(如图 1(c)中 5000 倍的电镜图片),而无烟煤在放大 5000 倍下几乎观察不到孔洞.烟煤与无烟煤相比,烟煤易吸附小颗粒的物质.从反应表面积原

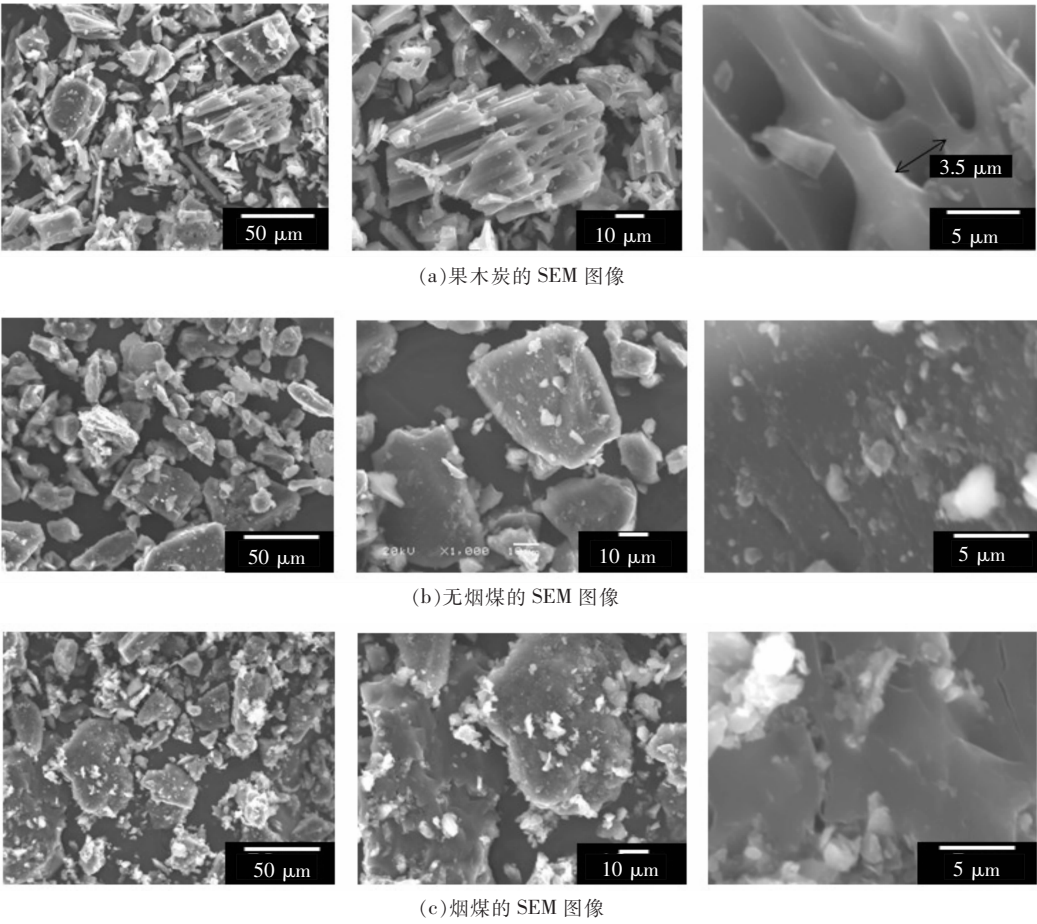


图 1 3 种含碳材料的 SEM 图像

理来说,一般多孔材料的反应性要优于少孔或无孔材料^[6],故从微观结构可以预测,果木炭具有比烟煤和无烟煤更为优良的反应性。

2.2 单一含碳材料气化反应特性

2.2.1 非等温气化实验 TG 曲线和 DTG 曲线

3种含碳材料的 CO₂ 气化实验的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。

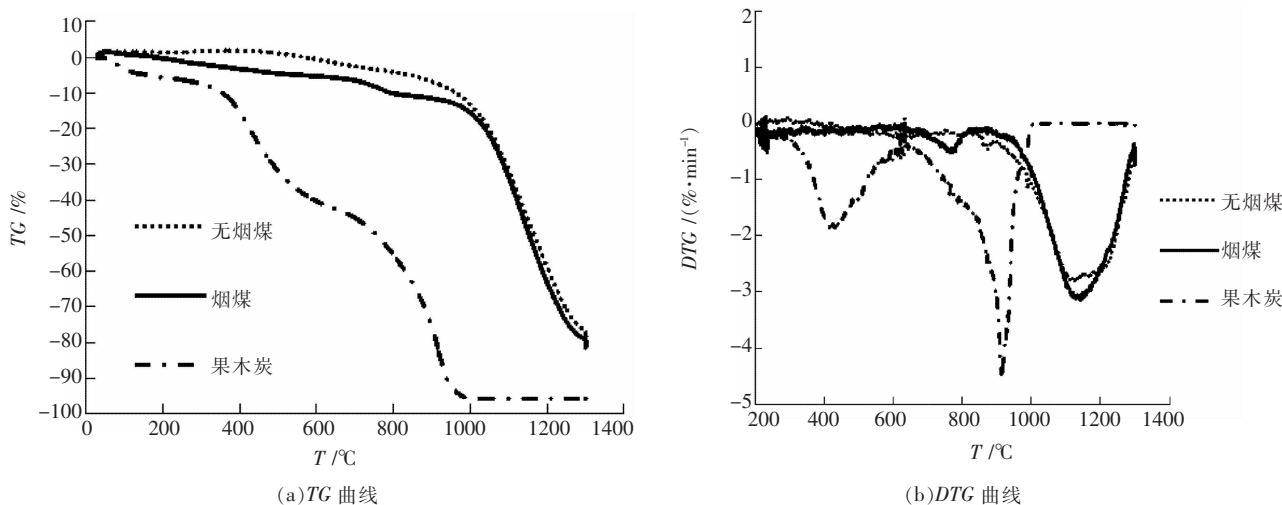


图2 三种含碳材料的 CO₂ 气化实验的 TG 和 DTG 曲线

都在 325~375 °C 分解. 而木质素热解缓慢, 一般在 250~500 °C 分解. 因此, 在 500 °C 左右下炭化处理之后, 果树枝中的纤维素和半纤维素应该基本热解完全, 木质素部分热解. 因此果树枝炭化后形成的果木炭的主要成分是未热解的木质素及热解残余物. 因而在果木炭热解过程中 (300~600 °C), 主要是木质素的缓慢热解. 烟煤和无烟煤的开始热解温度分别是 300 °C、450 °C, 而热解结束温度分别是 850 °C、900 °C. 从这一阶段的失重量来看, 果木炭 TG 曲线下降幅度最大, 其次是烟煤的, 无烟煤最小, 这是由于 3 种含碳材料的挥发份的含量顺序是果木炭>烟煤>无烟煤. 在固定碳气化阶段, 果木炭的气化反应在 650 °C 就已经开始, 到 1000 °C 反应完成; 而对于烟煤和无烟煤, 900 °C 以上时气化反应才开始进行, 到 1300 °C 时反应仍未结束.

从 DTG 曲线来看, 在热解阶段, 果木炭的 TG 曲线下显著对应 DTG 曲线存在显著峰值, 最大质量损失速率点发生在 400 °C 左右, 最大质量损失速率为 1.88 %/min; 而烟煤和无烟煤在该阶段下降趋势不明显. 在固定碳气化阶段, 果木炭、烟煤、无烟煤的最大气化速率分别是 4.43 %/min、3.16 %/min、2.80 %/min 对应的温度分别是 920 °C、1150 °C、1100 °C 左右. 可以看出, 果木炭与烟煤和无烟煤相比, 气化速率的最大值要大很多, 而且对应的温度也较低.

综上所述, 果木炭在气化反应过程中不仅开始

从图 2 的 TG 曲线可以看出, 3 种含碳材料的非等温气化过程主要分成两个阶段——挥发份的热解和固定碳的气化反应. 在热解阶段, 果木炭开始热解的温度在 300 °C 左右, 到 600 °C 时基本热解完全. 根据文献[7], 生物质主要由半纤维素、纤维素和木质素 3 类物质组成. 半纤维素和纤维素热解速度快, 其中半纤维素的分解温度主要在 225~350 °C, 纤维素大

反应温度低, 气化的速率也明显较快, 证明了果木炭的气化反应性要优于烟煤和无烟煤. 分析可能的原因是: ①果木炭具有微观结构多孔、宏观密度低的特点, 在同等质量条件下, 和烟煤和无烟煤相比, 二氧化碳气体和果木炭的接触面积要大很多, 产生的碳活性点要多, 有利于气化反应的进行; ②单从灰分的相对量来说, 果木炭中的灰分含量较少, 灰分带来的扩散阻碍也相应较小; ③果木炭中灰分的组成主要是 CaO 和 K₂O, 根据文献[8-9]中的资料, 这两种成分会对气化反应有催化作用, 加快了果木炭的气化反应, 相反, 烟煤和无烟煤灰分中的主要成分 SiO₂ 和 Al₂O₃ 却是阻碍气化反应进行的物质.

2.2.2 气化反应动力学参数计算

化学反应活化能是反映一种物质反应性好坏的一个重要指标, 反应所需活化能越高反应性越弱. 通过使用同一种动力学分析方法求出不同种物质的气化反应活化能, 并比较活化能的计算值的大小就可以在动力学上比较各种物质的反应性.

对于非等温气化反应动力学计算, 一般有微分法和积分法, 这里采用文献中常用的积分法^[10-12]. 碳气化反应为气固反应, 过程中碳的转化率计算式为:

$$W = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} = \frac{\Delta m}{\Delta m_\infty} \quad (1)$$

式(1)中, m_0 为起始质量; m 为 $T(t)$ 时的质量; m_∞ 为最终质量; Δm 为 $T(t)$ 时的质量失重量; Δm_∞ 为最大

质量损失量。

非等温的动力学方程如下：

$$dW/dT=(1/\beta)k(T)f(W)$$
 (2)

式(2)中,β 为升温速率(这里是常数),W 为碳的转化率。

根据 Arrhenius 公式,

$$k=A\exp(-E/RT)$$
 (3)

将式(3)代入式(2),得

$$dW/dT=(1/\beta)A\exp(-E/RT)f(W)$$
 (4)

根据许多文献表示,碳的气化反应为一级反应,因此f(α)=1-α,代入并调整式(4)得

$$dW/(1-W)=(1/\beta)A\exp(-E/RT)dT$$
 (5)

两边积分

$$\begin{aligned} -\ln(1-W) &= \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \\ &\approx AE/RTp(y) \end{aligned}$$
 (6)

式(6)中,p(y)为引入的温度函数,

$$p(y)=\int_y^\infty \frac{e^{-y}}{y^2} dy, y=E/(RT).$$

用 Doyle 近似函数和 Coats-Redfern 近似函数进行转化分别得方程式(7)和(8)：

$$\ln[-\ln(1-W)]=\ln(\frac{AE}{\beta R})-5.33-1.052\frac{E}{RT}$$
 (7)

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-W)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT}$$
 (8)

用式(7)和式(8)左端对温度倒数(1/T)作图,然后进行线性回归,得到直线方程,由其斜率可求得活化能 Ea,如表 3 所示。

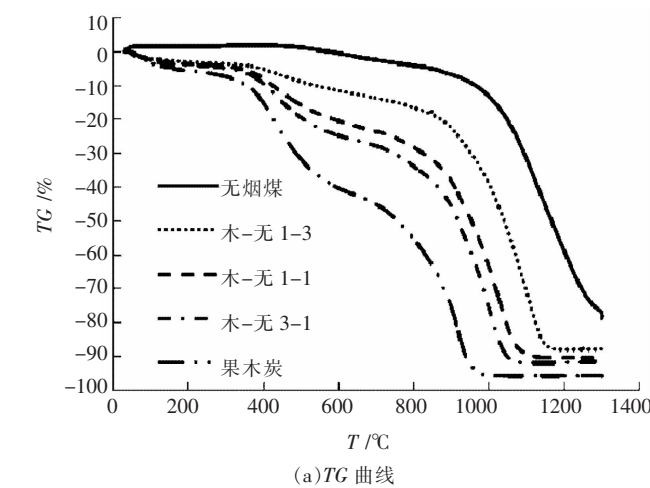


表 3 3 种含碳材料的活化能

材料	Coats-Redfern 近似法		Doyle 近似法	
	Ea /(kJ·mol ⁻¹)	R ²	Ea /(kJ·mol ⁻¹)	R ²
烟煤	184.77	0.9922	197.85	0.9943
无烟煤	156.86	0.9994	171.36	0.9997
果木炭	122.94	0.9782	134.97	0.9830

对比表 3 中 2 种近似函数所求得反应动力学参数值,可知在相同的升温速率下,使用 2 种近似函数所求得反应动力学参数值有微小的差别.这验证了该两类近似函数拟合反应动力学参数的可比性,结果可信.相比之下使用 Doyle 近似函数所求取的动力学数值要略大于使用 Coats-Redfern 近似函数所求取的活化能数值.由回归的相关系数 R² 可以看出,在非等温法中使用 Doyle 近似函数计算所得的动力学参数值更接近实验中取得的数据。

对比表 3 中烟煤、无烟煤和果木炭的活化能值可知:果木炭的活化能最小,无烟煤其次,烟煤最大.这个结果从活化能的角度证明了果木炭的反应性最高.而表 3 中无烟煤的气化活化能的计算结果低于烟煤,是因为烟煤的灰分较高产生了较高的灰阻^[13]。

2.3 混合含碳材料气化反应特性及协同性

2.3.1 无烟煤和果木炭共同反应特性

果木炭与无烟煤混合样品气化实验的 TG 和 DTG 曲线如图 3 所示,其共气化特性参数列于表 4 中。

由图 3 可以看出,无烟煤掺混木炭后,其 TG 和

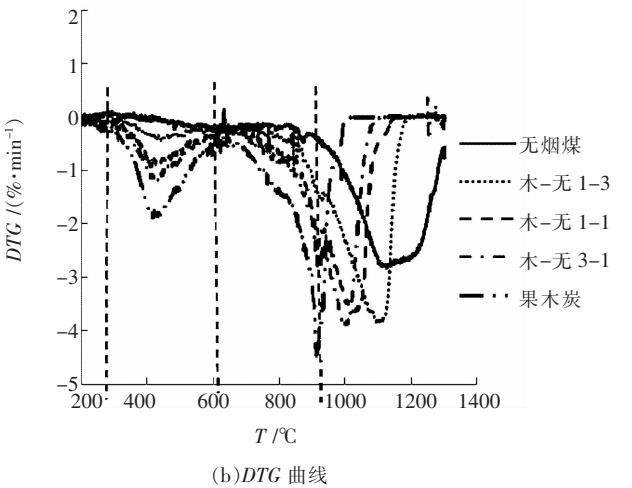


图 3 无烟煤与果木炭的 CO₂ 共气化的 TG 和 DTG 曲线

表 4 无烟煤与木炭共气化特性参数

样品	起始气化温度 /°C	终止气化温度 /°C	最快气化速率 /(%·min ⁻¹)
无烟煤	900	>1300	2.80
木炭与无烟煤质量比 1:3	650	1190	3.88
木炭与无烟煤质量比 1:1	650	1130	3.68
木炭与无烟煤质量比 3:1	650	1080	3.94
果木炭	650	1000	4.43

DTG 曲线与未掺混之前发生了明显的改变. 具体的过程如下: 第 1 阶段是从 300 ℃左右无烟煤和果木炭的混合物中的挥发份开始热分解, 到 600 ℃左右结束, 这个阶段主要是果木炭的挥发份进行热分解, 随着果木炭掺混量的增加, 热分解峰变大. 第 2 个阶段从 650 ℃左右混合样品中的果木炭开始发生气化反应, 到 920 ℃左右出现的一个峰的最大值时, 这个阶段主要是果木炭的快速气化; 第 3 个阶段是从 920 ℃到反应结束, 此时果木炭气化速度迅速下降, 但无烟煤的气化速度却在不断上升, 但当单位时间内果木炭气化速率的下降值小于无烟煤气化速率升高值时, 气化反应速率仍然会继续上升(图 3 中曲线表现为下降), 一直到气化速率达到最大值, 然后速率不断下降, 直到反应结束. 反应过程中无烟煤挥发

份的挥发阶段和果木炭的气化阶段重叠, 在 *DTG* 曲线中无法观测到.

从共气化参数(如表 4)可以看出, 无烟煤在掺混了果木炭之后, 气化终止温度明显下降, 而且气化速率的最大值也有所提升; 随着无烟煤中果木炭的掺混比例增加, 气化终止温度不断下降, 趋近于果木炭的气化终止温度. 说明在气化过程中, 果木炭的存在加快了无烟煤的气化速率, 使得无烟煤在较低温度下就能气化完全.

2.3.2 烟煤和果木炭共气化反应特性

同样, 果木炭与烟煤混合样品的气化实验的 *TG* 和 *DTG* 曲线如图 4 所示, 以及其共气化特性参数列于表 5 中.

从图 4 可以看出, 烟煤中掺混果木炭后, 热重曲

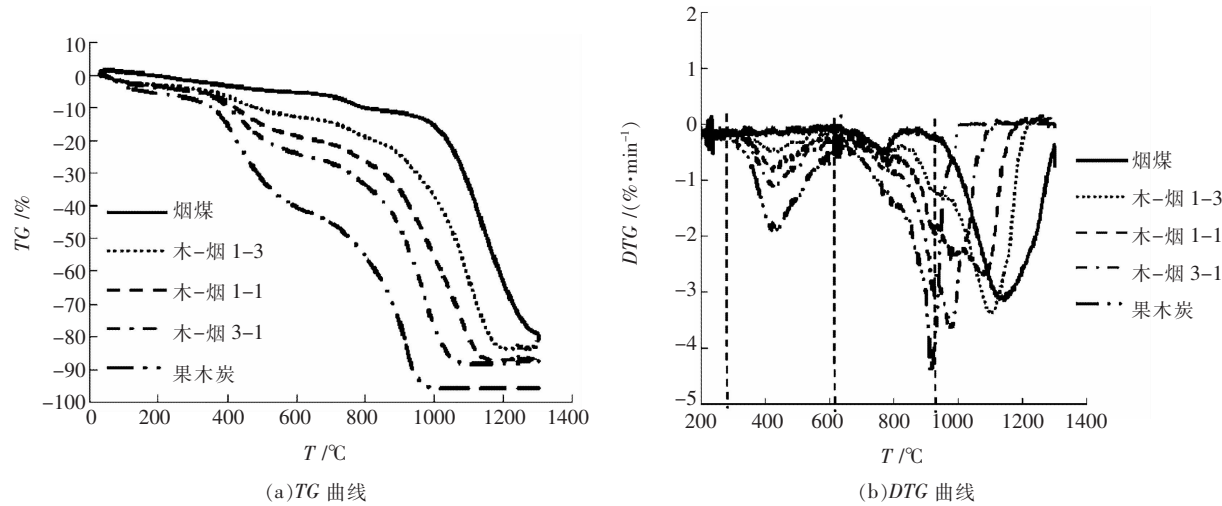


图 4 烟煤与果木炭的 CO₂ 共气化的 *TG* 和 *DTG* 曲线

表 5 烟煤与木炭共气化特性参数

样品	起始气化温度 /℃	气化终止温度 /℃	最快气化速率 / (%·min ⁻¹)
烟煤	950	>1300	3.16
木炭与烟煤质量比 1:3	650	1220	3.34
木炭与烟煤质量比 1:1	650	1180	2.77
木炭与烟煤质量比 3:1	650	1100	3.62
木炭	650	1000	4.43

线的变化情况和无烟煤中掺混果木炭的类似. 由表 5 可知, 烟煤掺混木炭后, 其气化反应终止温度也明显降低, 随着木炭掺混比例的增加, 气化反应终止温度不断下降, 越来越接近于木炭. 从气化速率的最大值来看, 烟煤与无烟煤的情况有所不同, 烟煤掺混木炭在 1:1 这个比例时, 最快气化速率不仅没有升高反而下降很多, 对此做重复实验后, 情况相同, 排除是实验误差的结果. 从果木炭/烟煤为 1:1 的样品的 *DTG* 曲线中可以发现, 大概在 1000 ℃之后有一段速度稳定的时期, 这在其他两条曲线中是没有的, 考虑可能

是因为在 1000 ℃后灰分开始形成低熔点的共熔物从而阻碍了炭的气化造成的.

采用 Doyle 近似法求得果木炭分别与烟煤, 无烟煤共气化反应的活化能, 如表 6 所示.

从活化能的角度来讲, 随着无烟煤、烟煤中果木炭掺混的比例增加, 气化反应的活化能不断下降, 且越来越接近于果木炭的, 即气化反应性越来越好.

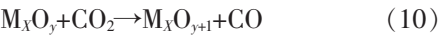
综上所述, 果木炭可以促进烟煤和无烟煤的气化反应, 可能的原因分析如下: ①单从灰分的相对量来说, 果木炭灰分含量比烟煤和无烟煤要低, 当果木

表 6 烟煤、无烟煤与果木炭混合时的气化反应活化能

样品	$Ea/(kJ\cdot mol^{-1})$	R^2	样品	$Ea/(kJ\cdot mol^{-1})$	R^2
果木炭	134.97	0.9830	木-无 3-1	162.66	0.9795
木-烟 3-1	162.89	0.9837	木-无 1-1	163.83	0.9782
木-烟 1-1	166.85	0.9976	木-无 1-3	168.09	0.9807
木-烟 1-3	183.47	0.9869	无烟煤	171.36	0.9997
烟煤	197.85	0.9943	/	/	/

注：“/”表示不统计该项。

炭掺混入烟煤或无烟煤中时，整体的灰分含量必然小于烟煤或无烟煤单独的灰分含量，这样就使得灰分带来的扩散阻碍比烟煤或无烟煤单独气化时要低；②果木炭灰分中 CaO 、 K_2O 对烟煤、无烟煤的气化可能实现了催化作用，文献[8,9]中提到在含碳材料中添加碱金属或 Ca 盐会促进其气化反应，具体机理是：碱金属盐首先与碳发生还原反应，然后又被氧化气氛所氧化，如此循环往复地发生氧化还原反应实现了催化气化，可以用方程式(9)和(10)表示。



3 结 论

(1)果木炭、烟煤和无烟煤 3 种含碳材料的非等温气化过程主要分为两个部分：低温挥发份的热解和固定碳的气化反应。果木炭的反应性要比烟煤和无烟煤好，表现为果木炭在气化反应过程中不仅开始反应温度低、气化的速率也明显较快，而且果木炭的气化反应活化能远小于无烟煤和烟煤。

(2)果木炭分别与烟煤、无烟煤进行共气化反应时，发现果木炭可以促进烟煤和无烟煤的气化反应。表现为无烟煤、烟煤掺混果木炭后，其气化反应终止

温度和气化反应活化能都有所降低。

参考文献：

[1] 梁卫平.21 世纪生物质能研究[J].科技情报开发与经济,2007,17(4): 167-168.

[2] 石元春.中国生物质原料资源 [J].中国工程科学,2011,13 (2): 16-23.

[3] 董玉平,王理鹏,邓 波,等. 国内外生物质能源开发利用技术 [J]. 山东大学学报:工学版,2007,37 (3): 1-7.

[4] 梁 蒙. 生物质能源开发利用概述 [J].能源与环境,2010(33): 131.

[5] 林兰英,陈志林,傅 峰. 木材炭化与炭化物利用研究进展 [J]. 世界林业研究,2007,20(5): 22-26.

[6] 李 烨,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.

[7] 杨海明,韩成利,吴也平,等. 生物质的热裂解 [J]. 高师理科学刊, 2008,28(3):56-60.

[8] 张科达,步学朋,王 鹏,等. 生物质与煤在 CO_2 气氛下共气化特性的初步研究 [J]. 煤炭转化,2009,32(3): 9-12.

[9] Toshimitsu Suzuki,Hiroshi Nakajima. Effect of mineral matters in biomass on the gasification rate of their chars [J]. Biomass Conv. Bioref, 2011(1): 17-28.

[10] A. W. Coats,J. P. Redfern. Nature, 1964(201): 68.

[11] Vladimir Strezov. Renewable Energy, 2006, 31: 1892-1905.

[12] 刘忠锁,汪 琦,邹宗树,等.非等温热重分析研究碳气化动力学 [J]. 材料与冶金学报,2010,9(1): 68-71.

[13] 向 军,陈 伟,孙路石,等.典型煤种的二氧化碳气化特性研究[J]. 华中科技大学学报,2007,35(6): 89-91.