

生物质与煤共气化特性研究

宋新朝，王芙蓉，赵霄鹏，张永奇，毕继诚

摘要：在热天平装置中研究了生物质焦、煤焦以及生物质焦与煤焦混合物的水蒸气气化特性。采用程序升温热重法对生物质焦(稻秆焦、高粱秆焦和玉米秆焦)、神木煤焦以及生物质焦与煤焦混合物进行了水蒸气气化实验。结果表明，生物质焦和煤焦在一定温度下的气化速率为：高粱焦 > 稻秆焦 > 玉米焦 > 神木煤焦。并对三种生物质焦、煤焦、生物质焦和煤焦混合物的水蒸气气化反应进行了动力学分析，分析认为，连续反应模型可以在一定程度上反应焦样的水蒸气气化反应动力学。

0引言

生物质作为一种可再生能源，其高效洁净利用日益受到人们的关注。生物质的热解气化是一种高效的能源利用方式，可以生产燃料气或化学合成气。我国农作物秸秆产量大，高效洁净的大规模利用技术落后，致使生物质资源浪费严重。生物质的能量密度低，单独气化温度较低，气化时生成较多的焦油，不仅降低了生物质的利用效率，而且对气化过程的稳定运行造成不利影响；此外，生物质的供给受到季节的影响，使生物质单独气化的规模受到限制。

煤的气化温度高，生物质与煤共气化通过提高气化温度，不仅可以提高生物质的气化效率，减少焦油的生成，而且可以解决生物质供给的季节性问题，为生物质的高效利用提供一条新的技术途径。已有研究表明，生物质与煤共气化过程可能具有协同作用[3, 4]，主要是因为生物质具有较高的挥发分含量、生物质焦具有较高的反应性以及生物质灰中的碱金属对煤焦气化过程有很好的催化作用。国内外对生物质与煤的共气化研究目前仍停留在实验室阶段小型中试阶段。本文采用热天平考察了三种农作物秸秆焦和一种煤焦及其混合物的水蒸气气化特性，旨在为生物质与煤混合物的流化床气化提供一些基础数据。

1实验部分

为了考察不同生物质及生物质与煤混合物的气化特性，在热天平上进行了生物质焦(稻秆焦、高粱秆焦和玉米秆焦)、煤焦及两者混合物的水蒸气气化实验。实验在上海天平仪器厂生产的ZRP-2P型热分析仪上进行，在原热天平上增加了水蒸气发生器，装置见图1。将稻秆(D)、高粱秆(G)、玉米秆(Y)和神木煤(SM)分别放在带有盖子的器皿中，放入马弗炉中，在900℃下恒温放置7min左右，制得稻秆焦(DJ)、高粱秆焦(GJ)、玉米秆焦(YJ)和神木煤焦(SMJ)。焦样经研磨，取80目以下的样品作为热重实验用料。稻秆焦(DJ)、高粱秆焦(GJ)、玉米秆焦(YJ)分别与神木煤焦(SMJ)以1:4的质量比混合均匀，样品分别记作DSMJ、GSMJ和YSMJ，作为混合物共气化原料。样品的工业分析和元素分析见第45页表1。

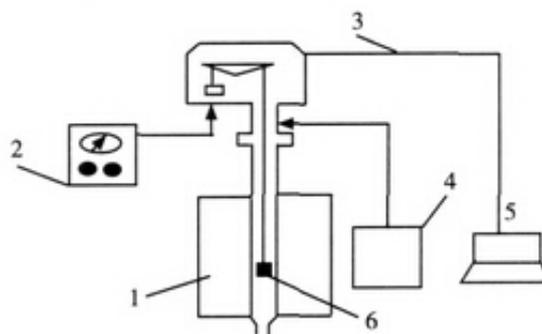


图1 热天平装置

Fig. 1 Schematic diagram of the thermogravimetric apparatus

1 — Electric heater ; 2 — Nitrogen ; 3 — TG signal ; 4 — Steam generation ; 5 — Computer ; 6 — Sample

2结果与讨论

2.1 生物质焦和煤焦的单独气化

不同物料在同一实验条件下进行, 每次放样约10mg, 水蒸气流量为25mL/min, 氮气流量为75mL/min。实验在室温到1200 °C之间进行, 升温速率20 °C/min。根据热重仪得出的相关原始数据, 由式(1)计算焦样水蒸气气化碳转化率X, 绘出碳转化率2温度关系图(见图2)。由连续反应模型方程式(2)计算焦样的反应速率k, 绘出反应速率2温度关系图(见图3)。

表 1 生物质和煤及其焦样的工业分析和元素分析(% ,ad)
Table 1 Proximate and ultimate analysis of biomass and coal and their char (% ,ad)

Sample	Proximate analysis				Ultimate analysis				
	M	A	V	FC	C	H	O	N	S
G	6.14	8.85	66.09	18.92	38.62	4.67	39.92	1.16	0.64
Y	6.67	6.14	69.56	17.63	42.30	4.66	38.52	1.13	0.58
D	5.58	12.06	65.23	17.13	38.61	4.28	37.74	1.08	0.65
SM	8.76	5.58	32.41	53.25	73.08	4.52	4.58	0.98	0.30
G	1.12	31.87	4.32	62.69	53.90	0.40	10.78	1.10	0.83
Y	0.97	25.83	2.61	70.59	66.23	0.35	4.52	1.23	0.87
DJ	0.89	41.32	2.23	55.56	51.22	0.49	3.88	1.11	1.10
SMJ	0.87	9.14	1.49	88.50	87.07	0.40	0.26	1.41	0.85

* Percent of weight.

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0(1 - V - A)} \times 100\% \quad (1)$$

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

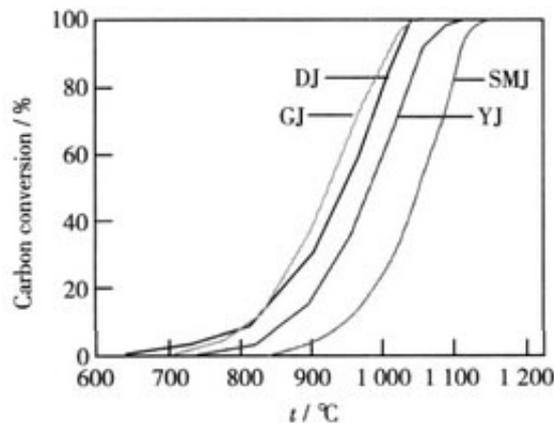


图 2 焦样水蒸气气化碳转化率-温度关系

Fig. 2 Relationship between carbon conversion

图2显示出三种生物质焦和神木煤焦在水蒸气气氛下气化的热失重过程碳转化率随温度的变化关系。由图2可知, 生物质焦的气化温度低,

三种生物质焦约在700 °C左右就开始发生气化反应, 而煤焦在850 °C才开始与水蒸气反应。图3显示出生物质焦和煤焦的反应速率2温度关系。由图3可知, 随温度升高反应速率加快, 相同温度下三种生物质的气化反应速率均大于煤焦

。由工业分析可以看出,三种生物质的挥发分含量相差不大,但都远大于神木煤。而在制焦过程中,大量挥发分的脱除使生物质焦的孔比表面积增大,气化剂易与固体表面接触,所以反应速率较快。

三种生物质焦一定温度下的气化速率依次增大的顺序为GJ > DJ > YJ。生物质因其种类不同,其所含纤维素、半纤维素及木质素的量和结构也不同,所含矿物质的种类和量也不同,都将导致气化反应速率的不同。

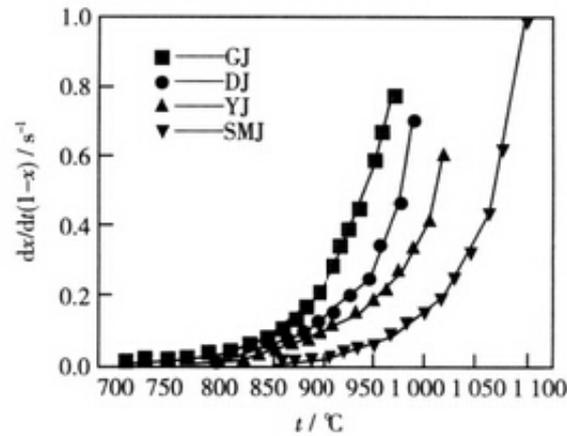


图3 焦样反应速率-温度关系
Fig.3 Relationship between char reaction rate and temperature

2.2 生物质焦与煤焦的共气化

在生物质焦与煤焦共气化时,采用生物质焦与煤焦的质量比为1:4,实验条件与单独气化的条件相同。由式(1)计算焦样2水蒸气气化碳转化率X,结果见图4。由图4可以看出,三种生物质焦与煤焦混合物的失重过程基本一致,主要因为混合物中煤焦的重量比较大,占80%。由图4还可以看出,相同温度下混合焦转化率增大的顺序为GSMJ > DSMJ > YSMJ,与生物质焦反应速率的顺序相同。Robert等[5]研究表明,富含钾的生物质与煤共气化时,生物质中的钾对煤焦的气化起催化作用。本实验所用生物质中,GJ的钾含量最大(3.93%),而YJ的钾含量最小(1.18%),实验结果可能与碱金属的催化作用有关。

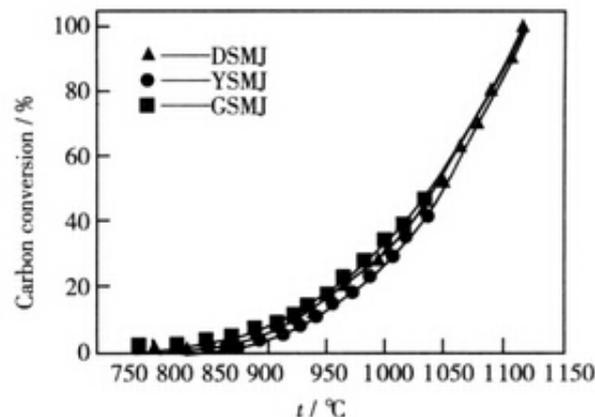


图4 焦样水蒸气气化碳转化率-温度关系
Fig.4 Relationship between carbon conversion fraction and temperature

2.3 生物质焦和煤焦及其混合物的水蒸气气化动力学分析

由800 到1050 实验结果得到焦样碳转化率和时间的关系,由连续反应模型方程式(2)得到反应速率k,根据Arrheni

us方程式(3)得到lnk与1/T的关系式(4)。绘制出lnk与1/T的关系图，结果见图5，可求得焦样水蒸气气化反应的活化能E和指前因子A，结果见表2。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

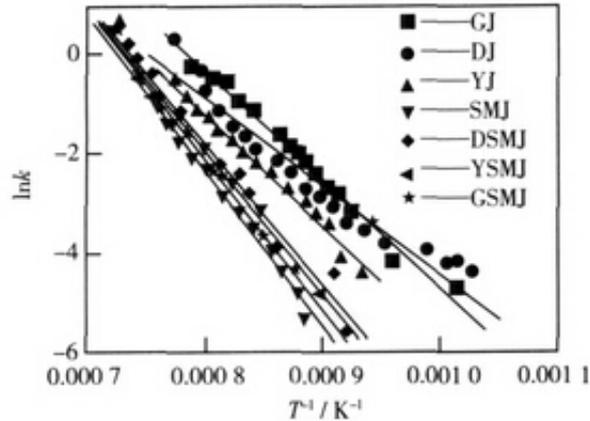


图5 焦样水蒸气气化的 Arrhenius 模型

Fig. 5 Arrhenius plots for homogeneous model of chars during steam gasification

由图5可以看出，连续反应模型在一定程度上反映了焦样的水蒸气气化反应动力学，可作为求解动力学参数的模型。三种生物质焦和煤焦水蒸气气化反应活化能增大的顺序为DJ<GJ<YJ<SMJ。

表2 焦样水蒸气气化连续反应模型的动力学参数值

Table 2 Kinetic parameters of chars during steam gasification for the homogeneous model

Sample	Activation energy/ (kJ · mol ⁻¹)	Pre-exponential factor/ s ⁻¹
GJ	181.7	2.715 × 10 ⁷
DJ	149.5	7.430 × 10 ⁵
YJ	188.8	2.300 × 10 ⁷
SMJ	261.1	8.304 × 10 ⁹
GSMJ	247.4	2.820 × 10 ⁹
DSMJ	227.3	4.303 × 10 ⁸
YSMJ	252.1	4.379 × 10 ⁹

三种混合焦水蒸气气化反应活化能增大的顺序为DSMJ<GSMJ<YSMJ。混合焦的活化能介于生物质焦和煤焦之间。

3结论

在热天平装置中研究了生物质焦、煤焦及生物质焦与煤焦混合物的水蒸气气化特性，结果表明，本实验选用的生物质焦反应活性大于煤焦的反应活性，且生物质焦和煤焦水蒸气气化反应速率依次增大的顺序为高粱秆焦 > 稻秆焦 > 玉米秆焦 > 神木煤焦。对三种生物质焦、煤焦及其混合物的水蒸气气化反应进行了动力学分析，结果表明，连续反应模型可以在一定程度上反应焦样的水蒸气气化反应动力学。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/87170.html>