

非线性等转化率法木质炭和烟煤共气化动力学

邱家用^{1,2}, 居殿春^{1,2}, 殷天颖³, 徐敏人^{1,2}, 白 妮^{1,2}, 焦丽娜^{1,2}

(1. 江苏科技大学冶金与材料工程学院, 张家港 215600; 2. 张家港江苏科技大学产业技术研究院精细冶金研究所, 张家港 215600;
3. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为研究木质生物炭和烟煤CO₂共气化反应动力学规律,将木质炭和神华烟煤以不同比例进行掺混,采用非等温热重分析法对木质炭、烟煤及混合试样进行热重分析,并采用非线性等转化率积分法和Flynn-Wall-Ozawa法(简称FWO法)对木质炭和烟煤共气化过程进行动力学分析。研究表明:木质炭呈多孔蜂窝状结构,气隙发达且排列有序,而烟煤为光滑致密的少孔或无孔结构,添加木质炭可改善烟煤的微观结构。在木质炭与烟煤共气化过程中,由于烟煤的存在,其转化率曲线在700~1100 K区间发生弯曲上扬,故以约973 K(700 ℃)为分界点,将木质炭与烟煤共气化过程分为低温的热解段和高温的碳气化段。随着木质炭添加量的增加,热解段反应速率下降,而碳气化段反应速率明显增加,使整个气化过程反应速率增大,气化时间缩短。用非线性等转化率积分法和FWO法计算得到木质炭气化的平均表观活化能值为123.383 kJ/mol和133.857 kJ/mol,烟煤气化平均表观活化能值为265.890 kJ/mol和269.902 kJ/mol。随烟煤添加量的增加,气化反应的表现活化能平均值呈明显增加趋势。

关键词: 生物质能; 煤粉; 共气化; 非线性等转化率法; 表观活化能

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

生物质能作为重要的可再生清洁能源和唯一的可再生碳源,具有分布广泛、储量丰富、可再生、碳中性、可替代性、低污染性等特点,在世界能源消费总量中仅次于煤炭、石油、天然气。生物质能可部分替代传统化石能源,改善能源结构,对目前面临的能源短缺和环境污染问题有重大意义^[1]。生物质资源主要包括林业资源、农业资源、禽畜粪便、生活污水、工业有机废水、城市固体废物、能源植物等。目前生物质能转换利用技术可分为物理转化、化学转化和生物转化,其中热化学转化主要有直接燃烧、热解、气化和液化技术^[2,3],广泛应用于生物质发电、沼气和液体燃料产业。将生物质能通过热化学转化用于冶金生产也是目前研究热点之一,这对于有效缓解能源危机、减少温室气体和有害气体排放、降低成本等具有重要意义。

生物质通过热解炭化制备的高性能生物质炭还原剂,是一种高碳、高热值、低污染的优质固体燃料。国外对于生物质资源在冶金生产中的应用进

行了一定研究,如生物质含碳球团^[4],生物质用于高炉炼铁的还原剂^[5-7]。中国冶金行业近年来也开始对生物质绿色冶金开展相关研究^[8]。为将生物炭作为一种还原剂用于冶金生产,需对其气化反应特性进行研究,尤其在熔融还原和直接还原工艺过程中,煤的气化是一个非常重要的过程,该过程包含挥发分热解析出、挥发分气相反应和碳的气化反应。在煤化工领域,煤的气化^[9,10]是洁净煤技术转化的核心。国内外部分研究表明,煤与生物质共气化存在协同作用,生物质中含有的碱金属或碱土金属对煤气化起催化作用^[11]。故研究生物炭与煤的共气化反应动力学对分析其共气化行为和反应机理有重要作用。目前热重动力学分析主要有模型函数法和无模型函数法(等转化率法)^[12],模型函数法需选择或假定合适的反应机理函数,对复杂的非基元反应,很难找到较为符合的机理函数。而等转化率法可避开模型函数的选择,直接求解出可靠的反应活化能值。

为研究木质生物炭和烟煤共气化行为,采用程序升温热重分析法(TGA)对木质生物炭、烟煤及其

收稿日期: 2017-06-26

基金项目: 江苏省自然科学基金面上项目(BK20161271); 江苏科技大学博士科研启动基金(120140004; 120140008)

通信作者: 邱家用(1975—), 男, 博士、讲师, 主要从事炼铁及冶金固废资源综合利用研究。qiujiayong0902@163.com

混合物进行热重分析,采用非线性等转化率积分法^[12]对共气化动力学进行分析,确定反应表观活化能值,并用来核实其他方法所得活化能值的有效性,可为改善生物质炭与煤粉的气化提供理论数据。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料准备

生物质热解炭化设备采用可控温管式电阻炉,

以 5 ℃/min 的升温速率将炉膛温度升至 600 ℃后,通入 N₂ 保护,取粒度范围为 0.25~1.00 mm 的锯木屑(sawdust, SD)置于反应管内热解炭化 90 min 至完全热解,制备得到木质生物炭(SD-char)。将生物炭研磨和筛分,取粒度小于 0.074 mm 的部分装入试样袋备用。实验选取神华烟煤(Shenhua bitumite, SHB),经干燥、磨碎、筛分,取粒度小于 0.074 mm 的煤粉试样装袋。样品的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 样品的工业分析和元素分析(%, wt)
Table 1 Proximate and ultimate analysis of samples(%, wt)

试样	工业分析				元素分析 ^d				
	含水量	FC _d	A _d	V _d	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
SHB	14.82	62.88	5.51	31.61	69.19	7.94	16.29	0.73	0.34
SD	8.67	16.83	2.45	80.72	48.89	6.75	41.39	0.44	0.08
SD-char	—	90.54	3.89	5.57	92.24	1.23	1.63	0.95	0.06

注:d—干燥基;FC_d、A_d和 V_d—试样的固定碳、灰分和挥发分干燥基质量分数。

1.2 实验方法

将热解炭化制备的木质生物炭与烟煤分别按质量比 1:1、1:2 和 1:3 进行混合,以浓度 99.9% 的 CO₂ 为气化剂,采用热重分析仪进行非等温气化反应实验。选用不同的单种含碳原料(木质炭 SD-char、烟煤 SHB)、木质炭与烟煤混合物进行实验。实验条件:样品质量约 25 mg,升温速率分别为 5、10、15 ℃/min,实验温度自室温升高至气化终止温度 1200 ℃,气化剂 CO₂ 流量为 50 mL/min。

1.3 气化特性参数

1.3.1 转化率

生物质和煤粉的气化反应为气-固反应,转化率 α 表示反应进行的程度,可由失重曲线(TG)数据求得,式(1)给出了反应转化率的表达式:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_{\text{ash}}} \quad (1)$$

式中, W₀ ——开始反应时试样的质量,mg; W_t ——某一时刻试样的质量,mg; W_{ash} ——反应结束后残渣的质量,mg。

1.3.2 反应速率

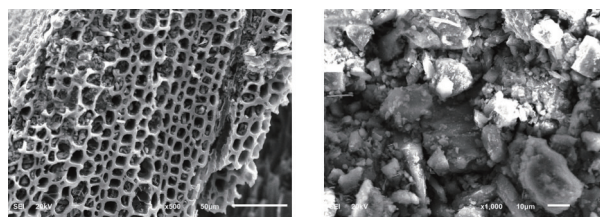
反应速率 γ 为转化率 α 对转化时间 t 的导数,由式(2)定义:

$$\gamma = \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 木质炭和烟煤的 SEM 微观形貌

图 1 为气化反应实验所用木质炭和烟煤的扫描电子显微镜(SEM)微观形貌。由图 1 可看出,木质炭表面呈多孔蜂窝状结构,气隙发达且排列规整有序,有利于气体的扩散和流通。而烟煤原样表面较为光滑致密,呈小颗粒块状结构,无明显孔洞。



a. 木质炭 500 倍 b. 烟煤 1000 倍

图 1 试样的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of samples

2.2 气化特性分析

2.2.1 木质炭和烟煤共气化的热重分析

将木质炭(SD-char)、烟煤(SHB)单独或以不同比例混合,以浓度 99.9% 的 CO₂ 为气化剂,在不同升

温速率下进行气化实验。实验过程中的数据由计算机自动采集,对数据处理得到不同升温速率下的热重(TG, thermogravimetry)和微商热重(DTG, derivative thermogravimetry)曲线,如图2所示。由图2中各升温速率下木质炭和烟煤共气化的TG-DTG曲线可知,在相同升温速率下,随着烟煤添加量的增加(木质炭添加量减小),反应结束温度呈增高趋势,反应残留率也呈增加趋势;TG曲线中,在某温度以下,木质炭失重率小于烟煤和混合试样的

失重率,在此温度以上则相反;木质炭DTG曲线只有一个明显的大峰,而烟煤和混合试样的DTG曲线随着温度的变化先后出现2个大小不同的峰,第1个较小的峰是由烟煤热解挥发分析出所致,第2个较大的峰是由碳气化反应所致;随着烟煤添加量的增加,第1个较小的峰值呈增加趋势,第2个较大的峰值呈减小趋势。随着升温速率的提高,TG和DTG曲线均向温度升高方向推移,且DTG峰值呈增加趋势。

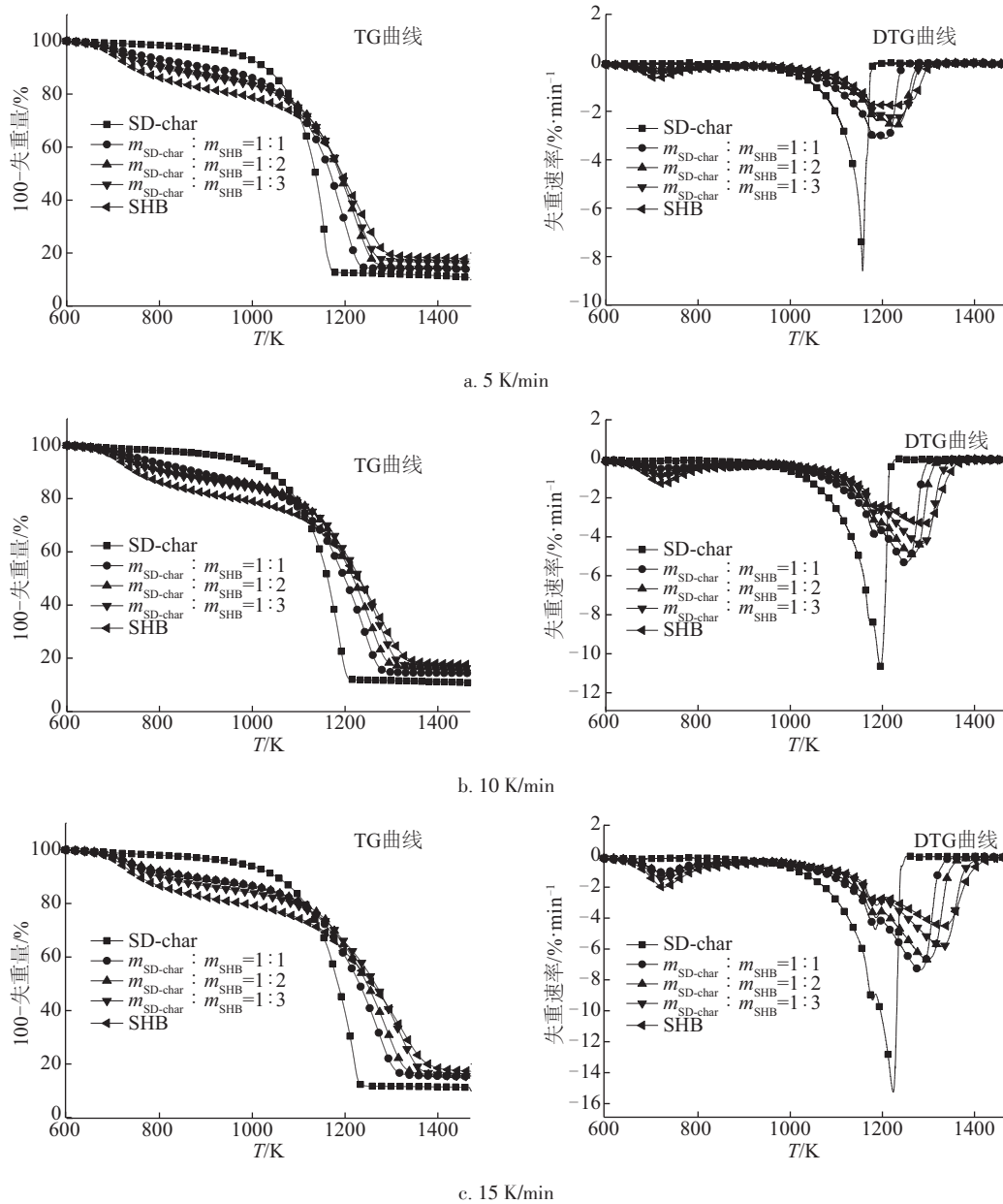


图2 不同升温速率下木质炭和烟煤共气化的TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of co-gasification of woody biochar and bituminite at different heating rate

2.2.2 木质炭添加量对转化率和反应速率的影响

木质炭添加量对木质炭和烟煤共气化转化率和反应速率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,当木质炭掺混烟煤后,在低温段和高温段表现出不同的反应特性,反应速率变化曲线在低温段和高温段分别出现 2 个大小不同的峰,这与图 2 中 DTG 曲线出现 2 个大小不同的峰一致。这是由于烟煤在气化过程中经历了 2 个阶段,在低温段发生的主反应是热解反应,而在高温段发生的主反应为碳气化反应,从而使木质炭掺混烟煤后,反应速率曲线和 DTG 曲线中均出现明显分开的热解峰和碳气化峰。由图 3a 还可看出,由于烟煤的作用,在 700~1100 K 范围内,烟煤和混合样的转化率变化曲线与木质炭明显不同,在该温度范围内转化率曲线上扬。

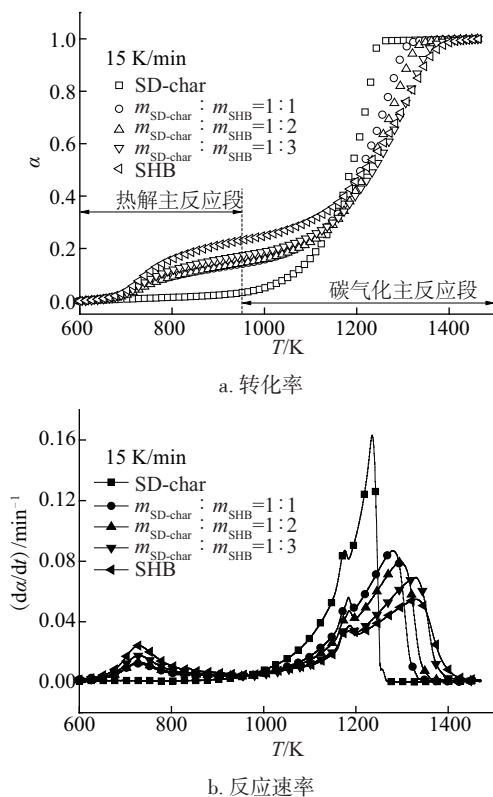


图 3 木质炭添加量对木质炭和烟煤共气化转化率和反应速率的影响

Fig. 3 Effect of woody biochar dosage on conversion degree and reaction rate of co-gasification of woody biochar and bitumite

随着烟煤比例的增加,热解段的转化率也增大。根据图 3 曲线特性,以约 973 K (700 °C) 为分界点,将木质炭与烟煤混合共气化过程分为 2 个区

域:热解主反应段和碳气化主反应段。在热解主反应段,随着木质炭添加量的增加,热解反应速率最高值略呈下降趋势;而在碳气化主反应段,气化反应速率峰值则呈增加趋势,且反应结束温度值降低。在整个气化过程中,相同升温速率下,随着木质炭添加量的增加,反应速率增大,气化反应时间缩短,添加木质炭可明显改善烟煤的气化反应性。

2.2.3 升温速率对转化率和反应速率的影响

图 4 为木质炭与烟煤以 1:1 质量比例混合试样在不同升温速率下转化率和反应速率与温度的关系。由图 4 可知,随着升温速率的增加,转化率和反应速率曲线均向高温方向推移。在温度约 1073 K (900 °C) 以下,转化率曲线受升温速率影响较小,在此温度以上则受升温速率影响较大,且随着温度的升高,升温速率的影响越明显;升温速率越大,相同转化率所对应的反应温度越高,相同反应温度所对应的转化率则越低。这是由于升温速率越快,试样在各反应温度停留时间越短,且存在加热过程的热传递滞后现象。升温速率越大,试样达

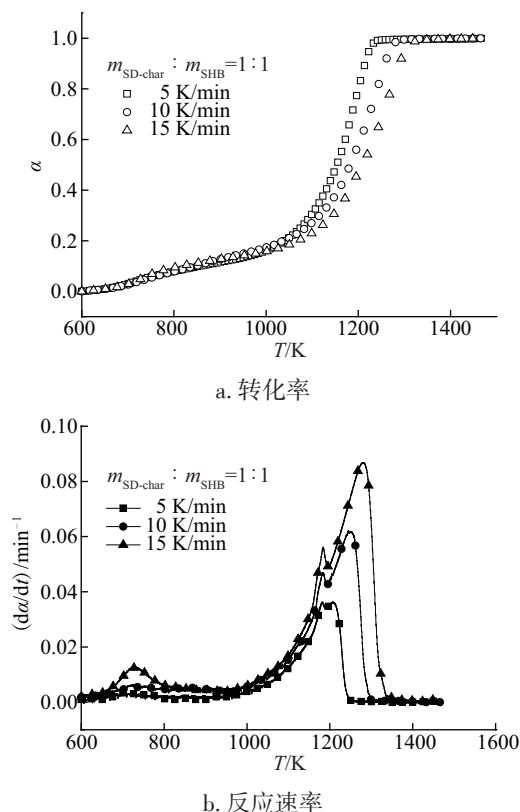


图 4 升温速率对木质炭和烟煤共气化转化率和反应速率的影响

Fig. 4 Effect of heating rates on conversion degree and reaction rate of co-gasification of woody biochar and bitumite

到一定温度所需时间缩短,使整个反应时间缩短,反应速率增大,反应速率曲线的2个峰值也均呈增大趋势。因此,一定范围内增大升温速率,有利于加快气化反应的进行。

2.3 基于非线性等转化率法的动力学分析

2.3.1 非线性等转化率法求表观活化能

由 Vyazovkin 等^[12]提出的非线性等转化率积分法,避开了模型函数的选择,对不同升温速率下得到的多条曲线进行动力学分析以获得可靠的活化能值。

由非等温动力学方程的积分式:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (3)$$
$$\approx \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E, T)$$

式中, α ——反应过程中的转化率; $f(\alpha)$ ——反应机理函数; A ——指前因子, min^{-1} ; T ——热力学温度, K; T_0 ——反应起始温度, K; β ——升温速率, K/min, $\beta = dT/dt$; E ——表观活化能, kJ/mol; R ——普适气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

由相同转化率 α 可得:

$$\frac{A}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{A}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \cdots = \frac{A}{\beta_n} I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad (4)$$

从而得到评价函数^[13]:

$$\Phi(E_\alpha) = \min \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} - n(n-1) \right| \quad (5)$$

对于温度积分式:

$$I(E_\alpha, T_\alpha) = \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT \quad (6)$$

此处取四级 Senum-Yang 近似计算:

$$I_{\text{SY-4}}(E, T) = \left[T \exp(-u) \cdot \left(\frac{u^3 + 18u^2 + 86u + 96}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120} \right) \right] \quad (7)$$

式中, $u = E/RT$ 。

将不同升温速率下的一系列非等温 TG 曲线上测得的相同 α 处的实验数据 β_i 、 $T_{\alpha,i}$ ($i = 1, 2, 3, \cdots, n$) 代入式(5), 得到满足该方程最小值的 E_α 。活化能值计算采用黄金分割法一维搜索最优化算法, 通过 C++ 编写的应用程序来实现。

2.3.2 木质炭和烟煤共气化反应动力学分析

根据不同升温速率的热重曲线, 分别用非线性

等转化率积分法(non-linear integral isoconversional method, NL-INT method)和 Flynn-Wall-Ozawa 线性等转化率法(FWO method)^[12]计算木质炭、烟煤及二者共气化的表观活化能, 计算结果见表2、表3。由表2、表3可知, 采用非线性等转化率积分法(NL-INT method)和等转化率法(FWO method)计算的表观活化能值相近, 其中木质炭气化的平均表观活化能值相差 10.474 kJ/mol , 其他试样仅相差 $4.012 \sim 6.628 \text{ kJ/mol}$, 且两者计算的活化能值 E_α 随转化率的变化趋势一致。由于非线性等转化率积分法被用来核实其他方法所得表观活化能值的可靠性^[13]。因此对于木质炭和烟煤共气化, 采用 FWO 等转化率法计算的活化能值是有效的。

表2 不同转化率下木质炭、烟煤 CO₂ 气化的活化能值

Table 2 Activation energy values of gasification of woody biochar, bitumite by CO₂ at different conversion degrees

对象	α	T/K			$E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		$\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$			方法	
		5	10	15	NL-INT	FWO
木质炭	0.1	903.40	1026.60	1041.37	40.489	52.004
	0.2	1019.14	1086.25	1104.68	96.650	107.536
	0.3	1061.65	1117.92	1138.12	121.883	132.265
	0.4	1086.84	1139.85	1160.84	134.218	143.920
	0.5	1104.53	1156.14	1176.23	142.708	152.772
	0.6	1117.64	1168.15	1190.18	145.858	155.979
	0.7	1127.85	1178.51	1202.30	145.433	155.732
	0.8	1135.79	1187.79	1212.59	142.940	153.478
	0.9	1142.32	1196.21	1221.21	140.266	151.026
平均活化能值					123.383	133.857
烟煤	0.1	727.49	735.95	742.75	313.369	309.408
	0.2	858.29	860.73	869.45	512.126	500.476
	0.3	1061.98	1078.13	1090.29	358.211	357.268
	0.4	1132.75	1159.96	1173.55	276.110	280.237
	0.5	1167.70	1195.96	1217.93	240.933	247.311
	0.6	1191.69	1228.38	1257.30	190.281	199.457
	0.7	1215.09	1256.16	1290.24	171.802	182.217
	0.8	1238.34	1281.44	1319.21	165.314	176.393
	0.9	1263.53	1306.96	1347.76	164.861	176.349
平均活化能值					265.890	269.902

表3 不同混合比例木质炭-烟煤CO₂共气化的活化能值
Table 3 Activation energy values of woody biochar-bitumite-CO₂ co-gasification at different mixing ratios

比例	α	T/K			$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$	
		$\beta/K\cdot min^{-1}$			方法	
		5	10	15	NL-INT	FWO
1:1	0.1	830.26	846.11	850.88	284.586	283.613
	0.2	1040.81	1048.18	1069.48	298.931	300.530
	0.3	1097.22	1116.20	1144.54	218.187	224.583
	0.4	1129.98	1157.08	1180.77	222.667	229.347
	0.5	1153.64	1182.42	1208.90	212.619	220.147
	0.6	1171.82	1204.34	1233.51	195.891	204.499
	0.7	1185.98	1224.21	1253.80	181.986	191.470
	0.8	1200.39	1241.21	1271.77	176.762	186.712
	0.9	1214.73	1257.88	1289.55	172.343	182.721
	平均活化能值				218.219	224.847
1:2	0.1	801.03	809.20	819.97	298.434	296.350
	0.2	1028.75	1048.31	1071.66	216.082	221.525
	0.3	1106.30	1131.76	1153.87	228.257	234.303
	0.4	1145.17	1171.73	1190.99	254.425	259.803
	0.5	1171.68	1196.57	1223.40	233.580	240.382
	0.6	1190.37	1219.85	1249.22	211.777	219.912
	0.7	1208.43	1239.57	1271.04	204.678	213.431
	0.8	1225.11	1257.32	1290.42	201.297	210.468
	0.9	1242.26	1274.78	1310.13	198.422	207.995
	平均活化能值				227.439	233.797
1:3	0.1	763.34	770.84	770.77	572.528	556.437
	0.2	1002.96	1022.81	1027.30	342.875	341.740
	0.3	1099.99	1132.94	1148.53	216.513	223.007
	0.4	1142.85	1177.38	1196.39	213.388	220.695
	0.5	1171.66	1207.49	1236.31	186.660	195.702
	0.6	1191.91	1233.71	1267.48	239.320	246.089
	0.7	1211.17	1255.72	1293.37	155.308	166.443
	0.8	1229.82	1275.36	1316.22	151.966	163.545
	0.9	1249.04	1295.34	1338.58	150.977	162.896
	平均活化能值				247.726	252.950

图5 为2种方法计算所得的活化能平均值与烟煤添加量间的关系。随着烟煤添加量的增加或木质炭添加量的减少,气化反应表观活化能平均值

呈明显增加趋势。这与前面分析得出的木质炭反应性优于烟煤的结论一致。可从图1木质炭和烟煤的微观结构得到解释,木质炭为多孔结构,有利于气体扩散进行碳气化反应;而烟煤为致密的少孔或无孔结构,在气化过程中首先要进行热解,之后即进入碳气化阶段。因而,木质炭与烟煤混合共气化可改善烟煤的气化过程。

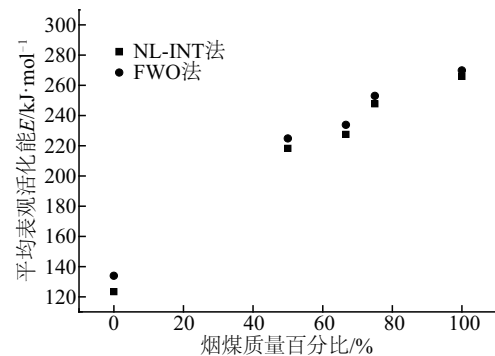


图5 烟煤添加量对平均表观活化能的影响
Fig. 5 Effect of bitumite dosage on average apparent activation energy

3 结 论

1)从微观结构上分析,木质炭呈多孔蜂窝状结构,气隙发达且排列有序,而烟煤为光滑致密的少孔或无孔结构,故木质炭与烟煤混合可改善烟煤的微观结构,对气化反应有利。

2)烟煤气化过程的转化率曲线与木质炭存在明显差异,当有烟煤存在时,转化率曲线在700~1100 K温度区间发生弯曲上扬。根据气化曲线的特性,以约973 K(700℃)为分界点,将木质炭与烟煤共气化过程分为2段:低温的热解主反应段和高温的碳气化主反应段。随着木质炭添加量的增加,热解段反应速率下降,而碳气化段反应速率明显增加,使整个气化过程反应速率增大,气化时间缩短。添加木质炭可明显改善烟煤的气化反应性。

3)用非线性等转化率积分法(NL-INT method)和 Flynn- Wall- Ozawa 线性等转化率法(FWO method)计算得到5种样品CO₂气化反应的表观活化能,其中木质炭气化的平均表观活化能值为123.383 kJ/mol和133.857 kJ/mol,烟煤气化平均表观活化能值为265.890 kJ/mol和269.902 kJ/mol。

随烟煤添加量的增加或木质炭添加量的减少,气化反应的表观活化能平均值呈明显增加趋势。2种方法计算所得活化能值相差不大,其中木质炭气化的平均表观活化能值相差 10.474 kJ/mol,其他试样仅相差 4.012~6.628 kJ/mol。

[参考文献]

- [1] 杜海凤, 闫超. 生物质转化利用技术的研究进展[J]. 能源化工, 2016, 37(2): 41—46.
- [1] Du Haifeng, Yan Chao. Study progress on technologies of biomass conversion and utilization[J]. Energy Chemical Industry, 2016, 37(2): 41—46.
- [2] 于果. 我国生物质能技术发展研究[J]. 资源与产业, 2016, 18(5): 38—43.
- [2] Yu Guo. China's technical advances in biomass energy[J]. Resources & Industries, 2016, 18(5): 38—43.
- [3] González- Vázquez M, García R, Pevida C, et al. Optimization of a bubbling fluidized bed plant for low-temperature gasification of biomass[J]. Energies, 2017, 10(3): 306—321.
- [4] Konishi H, Ichikawa K, Usui T. Effect of residual volatile matter on reduction of iron oxide in semi-charcoal composite pellets[J]. ISIJ International, 2010, 50(3): 386—389.
- [5] Suopajarvi H, Pongrácz E, Fabritius T. The potential of using biomass- based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 25: 511—528.
- [6] Han H, Duan D, Yuan P, et al. Biomass reducing agent utilisation in rotary hearth furnace process for DRI production[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2015, 42(8): 579—584.
- [7] Suopajarvi H, Kemppainen A, Haapakangas J, et al. Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 148: 709—734.
- [8] 胡正文, 张建良, 左海滨, 等. 炼铁用生物质焦的制备及其性能[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(9): 998—1005.
- [8] Hu Zhengwen, Zhang Jianliang, Zuo Haibin, et al. Preparation and properties of biomass char for ironmaking[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(9): 998—1005.
- [9] 高聚忠. 煤气化技术的应用与发展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 65—71.
- [9] Gao Juzhong. Application and development of coal gasification technologies[J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(1): 65—71.
- [10] 汪寿建. 现代煤气化技术发展趋势及应用综述[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 653—664.
- [10] Wang Shoujian. Development and application of modern coal gasification technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(3): 653—664.
- [11] Lahijani P, Zainal Z A, Mohamed A R, et al. CO₂ gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts[J]. Bioresource Technology, 2013, 144: 288—295.
- [12] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. Thermochimica Acta, 2011, 520(1-2): 1—19.
- [13] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] Hu Rongzu, Gao Shengli, Zhao Fengqi, et al. Thermal analysis kinetics (2nd Edition)[M]. Beijing: Science Press, 2008.

KINETIC ANALYSIS OF CO-GASIFICATION OF WOODY BIOCHAR AND BITUMINITE BY INTEGRAL ISOCONVERSIONAL NON-LINEAR METHOD

Qiu Jiayong^{1,2}, Ju Dianchun^{1,2}, Yin Tianying³, Xu Minren^{1,2}, Bai Ni^{1,2}, Jiao Lina^{1,2}

(1. School of Metallurgical and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China;

2. Institute of Fine Metallurgy Research, Industrial Technology Research Institute of Zhangjiagang & Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China; 3. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the kinetics of co-gasification of woody biochar (WB) and bituminite with CO₂, the WB and Shenhua bituminite (SHB) were blended in different ratios and were analyzed by non-isothermal thermogravimetric analysis method. The integral isoconversional non-linear (NL-INT) method and Flynn-Wall-Ozawa method have been used for dynamics analysis during gasification process. The results showed that the WB has porous honeycomb structure and its developed pores are arranged in an orderly manner, whereas the SHB is smooth and dense. Therefore, adding WB can improve the microstructure of bituminite. Due to the effect of bituminite, the conversion curve bent to rise within the temperature range of 700-1100 K during the co-gasification of WB and bituminite. About 973 K (700 °C) as a dividing point, the gasification process of WB with bituminite is divided into the low temperature pyrolysis phase and the high temperature carbon gasification phase. With increasing the dosage of WB, the pyrolysis reaction rate decreases and the carbon gasification reaction rate increases significantly. Therefore, it makes the total gasification reaction rate increase and makes the gasification time reduce. Using the NL-INT and FWO methods, the average values of apparent activation energy for WB gasification are 123.383 kJ/mol and 133.857 kJ/mol, and those for bituminite gasification are 265.890 kJ/mol and 269.902 kJ/mol. With the increase of bituminous coal, the average values of apparent activation energy of gasification reaction increase significantly.

Keywords: biomass energy; coal; co-gasification; integral isoconversional non-linear method; apparent activation energy