

燃煤耦合生物质在CO₂气氛下共气化 产气特性及动力学研究

姚锡文, 张宏柏, 许开立, 张雷雷
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用可控气氛管式炉研究煤与生物质在CO₂气氛下气化过程中的产气规律及反应动力学特性。研究发现,煤与生物质在N₂气氛下热解分为3个阶段:脱水(30~210 °C)、急剧热解(210~400 °C)和缓慢热解(400~1 000 °C);在CO₂气氛下气化分为4个阶段:脱水(30~210 °C)、挥发分释放(210~400 °C)、缓慢失重(400~660 °C)和Boudouard反应(660~1 000 °C);CO₂气氛下气化转化率约85%,高于N₂气氛下的53%;CO₂气氛下的气化反应较N₂气氛下所需活化能更高,但反应速率较快;煤与生物质在CO₂气氛下气化产生的气体主要包括CO, CO₂, CH₄和H₂;800 °C时CO气体再次生成,说明高温下CO₂作为氧化剂与碳发生Boudouard反应;CO₂抑制CH₄, H₂和C_mH_n这些含氢高热值气体的生成。

关键词: CO₂气氛;煤;生物质;气化特性;反应动力学

中图分类号: TK 6 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)12-0124-09

Study on Gas Production Characteristics and Kinetics of Coal and Biomass Co-gasification Under CO₂ Atmosphere

YAO Xi-wen, ZHANG Hong-bai, XU Kai-li, ZHANG Lei-lei

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XU Kai-li, E-mail: kaili_xu@aliyun.com)

Abstract: A controlled-atmosphere tube furnace was used to study the gas production and reaction kinetics of coal and biomass during gasification under CO₂ atmosphere. It is found that the pyrolysis of coal and biomass under N₂ atmosphere is divided into three stages: dehydration (30~210 °C), rapid pyrolysis (210~400 °C), and slow pyrolysis (400~1 000 °C). Gasification under CO₂ atmosphere is divided into four stages: dehydration (30~210 °C), volatile release (210~400 °C), slow weight loss (400~660 °C), and Boudouard reaction (660~1 000 °C). The gasification conversion rate under CO₂ atmosphere is about 85%, which is higher than that under N₂ atmosphere (53%). The gasification reaction under CO₂ atmosphere requires higher activation energy than that under N₂ atmosphere, but the reaction rate is faster. The gases produced by the gasification of coal and biomass under CO₂ atmosphere mainly include CO, CO₂, CH₄, and H₂. At 800 °C, CO gas is regenerated, indicating that CO₂ has a Boudouard reaction with carbon as an oxidant at high temperatures. CO₂ inhibits the formation of CH₄, H₂, and C_mH_n, which contain hydrogen and gases with high calorific values.

Key words: CO₂ atmosphere; coal; biomass; gasification characteristics; reaction kinetics

相较于传统能源,生物质能具有清洁性和可再生性,因此被视为重要的可再生清洁能源之一,在全球能源结构中扮演着不可忽视的角色^[1].与其他可再生能源(如太阳能、地热能和风能)相

比,生物质能更为安全、资源来源更广泛、成本更为低廉^[2].特别是在中国,生物质能作为符合低碳战略的清洁燃料尤为重要.然而,目前中国的生物质能源利用技术相对滞后,需要加强对其高效

开发和利用技术的研究。

气化技术作为一种高效的固体燃料转化技术,已在能源领域和环境保护中展现出巨大的潜力^[3-4]。气化过程通过高温热解将煤、生物质等固体燃料转化为可燃气体,这不仅能够提高燃料利用效率,还能减少固体废弃物的排放^[5]。煤与生物质混合共气化技术被认为是一种有效途径,其共气化效率高于单独气化效率^[6]。这是因为生物质中含有较多的挥发分,且生物质焦的反应活性较强,与煤共气化时可显著提高气化温度,降低焦油产量,并提高固定碳的转化率^[7]。此外,生物质中含有较高的碱金属元素,可以有效增强煤的反应活性^[8]。因此,煤与生物质混合气化技术具有广阔的应用前景。在气化研究中,气氛的选择对反应过程和产物分布有着显著影响。CO₂气氛由于其在促进碳的气化反应中具有独特的作用,逐渐成为研究的热点。CO₂不仅可以作为气化剂与碳反应生成 CO,还可以通过 Boudouard 反应提高气化效率。这使得 CO₂气氛气化在实现碳循环利用、降低温室气体排放等方面具有重要意义。

近年来,关于煤与生物质气化的研究取得了显著进展。王晓蕾等^[9]研究了 CO₂气氛下生物质与石油焦直接共气化反应特性,发现生物质能大幅提高石油焦的气化反应活性,生物质中的矿物质对石油焦气化具有催化作用。张恒等^[10]研究发现煤与生物质混合热解过程存在协同作用,CO₂气氛可促进燃料中氮元素的析出,降低半焦的氮含量,并提高燃料的 NH₃及 N₂产率。Hu 等^[11]研究了不同质量比下煤与生物质在挥发分-焦炭相互作用过程中的产物产率、气体组成、焦油组成以及生成焦炭的结构和反应活性,发现在生物质或生物质焦存在下,气态产物中 CH₄和 CO 的浓度以及生物质或煤热解液体产物中的芳烃含量降低,而酮类、酯类和酚类物质的含量增加。Abdalazeez 等^[12]发现生物质和煤与碱式碳酸盐的 CO₂气化反应提高了碳转化率和 CO 产率,生物质与煤的碱式碳酸盐气化可降低反应温度、反应活化能及产物气中焦油量。但对 CO₂气氛下煤与生物质气化过程中气相产物分布规律研究较少,特别是在不同热转化条件下的气相产物析出规律未得到充分揭示;对于气化过程微观层面上的反应机理分析较少,未能深入探讨 CO₂作为气化剂的微观反应路径^[13-15]。

为了解决上述问题,本研究设计了一系列实验,以内蒙古精煤和小麦秸秆为原料,采用自行

搭建的热解气化实验系统,模拟工业气化过程中的复杂条件;通过改变 CO₂体积分数(0%~25%),研究不同气氛条件下煤与生物质的气化特性,分析 CO₂在气化过程中的作用机制;采用便携式煤气分析仪测定气化过程中产生的 CO, H₂, CO₂, CH₄和 C_mH_n等气体含量;通过热重分析仪得出的热重特性曲线,分析不同热转化条件下的气相产物析出规律;利用 Coats-Redfern 方法对气化过程进行动力学分析,确定不同气氛条件下的反应活化能和频率因子,以揭示气化反应的微观机理,为提高燃气产率、实现碳循环利用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 煤与生物质共气化反应动力学特性

利用同步热分析仪(Setline STA,法国塞塔拉姆仪器公司)分析并比较 N₂和 CO₂气氛条件下煤与生物质气化特性随温度变化的规律。首先,称取约 10 mg 试样,放入氧化铝坩埚中,并将坩埚置于热天平上。接着,打开气瓶阀门,分别通入高纯 N₂和 CO₂气体,气体流量设置为 30 mL/min。为了确保实验的准确性,需通入气体一段时间以清除系统中的杂质气体,防止其参与反应。随后,设置升温程序,升温速率为 10 °C/min,从室温(约 25 °C)开始加热,直至温度达到 1 000 °C,实验自动结束,整个过程在常压条件下进行。在升温过程中,实时同步记录样品的质量变化和热流变化规律。通过上述实验方法,获得 N₂和 CO₂气氛条件下煤与生物质气化特性随温度变化的热重特性曲线,用以分析和比较不同气氛条件下气化特性的差异。

1.2 实验设备

实验采用自行搭建的可控气氛管式炉进行气化反应实验。实验系统如图 1 所示,系统由多个部件组成,包括送气系统、管式炉、冷却系统、干燥系统和气体收集测试系统。送气系统由 N₂和 CO₂气瓶以及混气装置组成,用于提供不同比例的混合气体。这些混合气体通过管道输送到管式炉中,以用于气化反应^[16]。管式炉是实验系统的核心部件,工作电压为 220 V、频率 50 Hz,提供了可控的气氛环境。冷却系统包含异丙醇溶液瓶和水池,用于冷凝管式炉中气化产生的气体。冷凝后的气体进入放置在冰水中的洗气瓶,洗气瓶内装有异丙醇溶液,用以去除焦油、水分等杂质。干燥系统由两个装有干燥剂的 U 型管组成,用于进一步干燥从冷却系统出来的气体,确保气体的干

燥度.最后,气体进入气体收集测试系统,该系统采用便携式煤气分析仪,可以对CO,CO₂,H₂,CH₄,

C_mH_n和O₂等6种气体进行分析,以获取气化反应产物的成分信息,从而为后续研究提供数据支持.

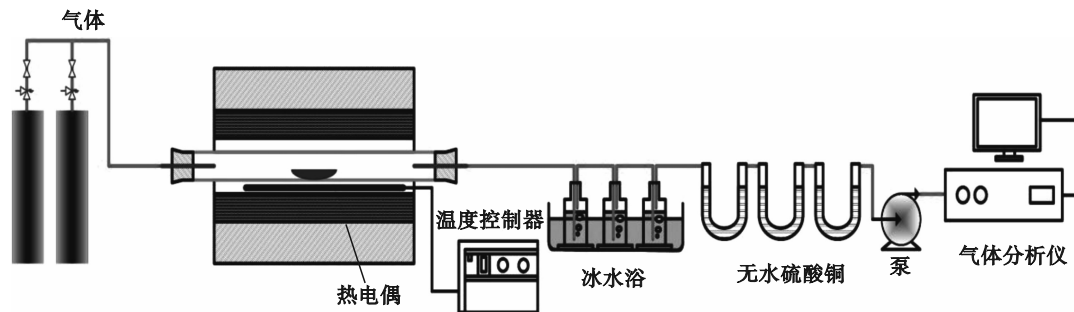


图1 基于管式炉的气化实验系统

Fig. 1 Experimental system of gasification based on tube furnace

1.3 实验材料与方法

气化实验采用N₂气体作为载气,CO₂气体作为气化剂.选取小麦秸秆和内蒙古精煤为原料,原料的组成成分测定结果见表1.经过破碎机破碎并通过孔径为0.254 mm筛筛选,获得颗粒物.将煤与生物质按照1:1的质量比混合作为实验原料.管式炉的初始温度设定为20℃,升温速率为

10℃/min,随后恒温于800℃,持续3 h.实验过程分为升温阶段(0~78 min)、800℃恒温阶段(78~258 min)和降温阶段(258 min后).通过改变CO₂体积分数(0%~25%)来研究煤与生物质气化特性,采用煤气分析仪(Gasboard-3100,武汉四方光电科技有限公司)测定气化过程中产生的CO,CO₂,CH₄,H₂和C_mH_n等气体的含量.

表1 实验样品的工业分析和元素分析(质量分数)

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of experimental samples(mass fraction) %

样品	工业分析				元素分析				
	挥发分	水分	固定碳	灰分	C	H	O	N	S
麦秆	67.00	5.98	17.87	9.50	42.10	5.57	38.16	0.50	0.21
精煤	28.89	4.03	57.36	9.72	73.64	3.17	9.66	0.60	0.65

2 实验结果与讨论

2.1 CO₂气氛下煤与生物质共气化反应动力学特性

利用同步热重分析仪研究温度对煤与生物质气化失重过程的影响,图2为煤与生物质在N₂和CO₂气氛下的热重(thermogravimetric, TG)曲线随温度的变化规律.

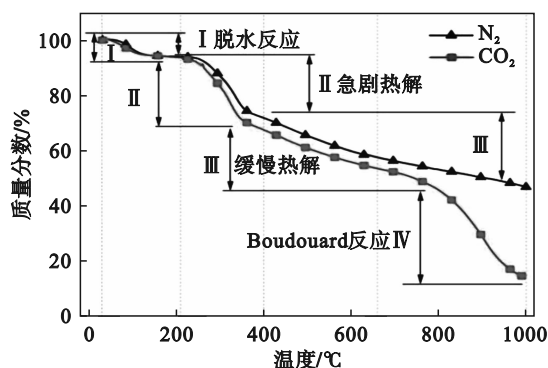


图2 煤与生物质在N₂和CO₂气氛下热解气化的TG曲线
Fig. 2 TG curves of pyrolysis and gasification of coal and biomass under N₂ and CO₂ atmospheres

从图2可以看出,煤与生物质在N₂气氛下热解过程大致分为3个阶段.第一阶段(30~210℃):该过程主要发生脱水反应,导致样品失重;第二阶段(210~400℃):该阶段发生急剧热解,释放大量挥发分,失重较快.这是因为有机物的热解和碳的脱除,该阶段失重约占总失重的25%~30%;第三阶段(400~1 000℃):该过程中样品进行缓慢热解,失重较慢,是因为残留的有机物和碳进一步分解.煤与生物质在CO₂气氛下的气化过程大致分为4个阶段.第一阶段(30~210℃):也是涉及脱水反应,导致失重;第二阶段(210~400℃):发生挥发分释放,类似于N₂气氛下的第二阶段;第三阶段(400~660℃):样品缓慢失重,此阶段主要为残留有机物和碳的进一步分解释放;第四阶段(660~1 000℃):发生Boudouard反应,释放大量挥发分,失重比例显著增加,这与N₂气氛条件下的行为不同.该现象源于CO₂参与高温反应导致样品失重,此阶段失重比例占总失重的35%~40%.煤与生物质在N₂气氛条件下的热解转化率约为53%,而在CO₂气氛

条件下的气化转化率达 85% 左右,转化率提升约 32%.

图 3 为煤与生物质分别在 N₂ 和 CO₂ 气氛条件下反应的微商热重 (derivative thermogravimetric, DTG) 曲线随温度的变化规律.

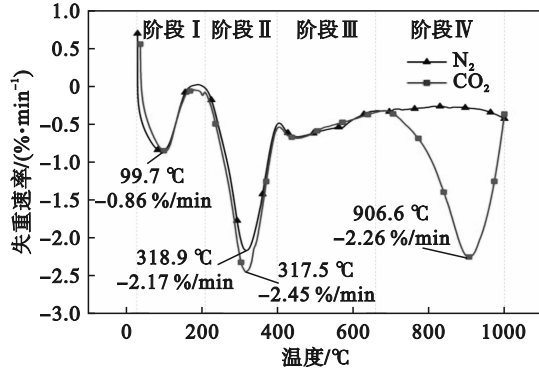


图 3 煤与生物质在 N₂ 和 CO₂ 气氛下热解气化 DTG 曲线
Fig. 3 DTG curves of pyrolysis and gasification of coal and biomass under N₂ and CO₂ atmospheres

从图 3 可以看出,煤与生物质在 N₂ 气氛下的热解过程可以分为 3 个阶段,对应的 DTG 曲线存在 2 个尖锐峰.阶段 I 为脱水阶段,质量损失主要由水分的挥发引起,对应的峰值温度为 99.7 °C,失重速率为 -0.86 %/min;阶段 II 主要是部分煤与生物质中半纤维素、纤维素和木质素的分解阶段,对应的峰值温度为 318.9 °C,失重速率为 -2.17 %/min;阶段 III 为缓慢分解阶段,这一阶段生物质和煤继续热解脱去挥发分,并逐渐深层炭化.而煤与生物质在 CO₂ 气氛下热解过程可以分为 4 个阶段,对应升温 DTG 曲线存在 2 个尖锐峰.在 30~660 °C CO₂ 气氛下的失重行为与 N₂ 气氛下基本吻合,对应的峰值温度分别为 99.7 °C 和 317.5 °C,对应的失重速率为 -0.86 %/min 和 -2.45 %/min.然而,在 660 °C 之后,失重行为在两种气氛下出现了明显的不同.在 CO₂ 气氛下,热解反应出现了第四阶段,表现为 DTG 曲线再次出现明显的失重峰.其失重峰值温度为 906.6 °C,对应失重速率为 -2.26 %/min,表明样品在 CO₂ 气氛下再次发生了剧烈反应.该阶段的失重占总失重的 35% 左右.

煤与生物质共气化过程复杂,包含多个平行反应和竞争反应.通过研究其气化反应动力学可以深入掌握气化的反应过程和反应机理,预测反应速率和气化的难易程度.采用 Coats-Redfern 方法计算动力学参数,用该方法对阿伦尼乌斯方程进行积分处理,得到

$$\text{当 } n=1 \text{ 时, } \ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

$$\text{当 } n \neq 1 \text{ 时, } \ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}. \quad (2)$$

式中:β 为升温速率,°C/min;A 为频率因子,min⁻¹;R 为气体常数,8.314 J/(mol·K);E 为活化能,kJ/mol;T 为热力学温度,K;α 为转化率,%;对一般的反应区间和大多数的表观活化能而言, $\frac{2RT}{E} \ll 1$, 则 $\ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ 几乎为常数,因此式中等号左边的对数与右边 1/T 呈 Y=aX+b 关系,直线的斜率为 $\left(-\frac{E}{R} \right)$,截距为 $\ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$.选定 n 值后,可以利用实验数据得到拟合直线,由直线的斜率和截距可计算出 E 和 A 的值.

采用试算法对反应级数 n 取多个值进行验证,结果表明,当 n=1 时线性程度最佳,说明 Coats-Redfern 方法应用于煤与生物质共气化过程可采用一级反应动力学模型描述.因此,以 $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 为纵坐标、1/T 为横坐标作图,线性拟合结果如图 4 和图 5 所示,表 2 列出了不同气氛下的线性拟合方程及动力学参数计算结果.

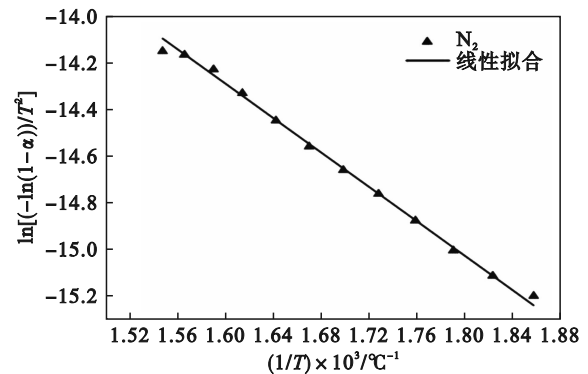


图 4 N₂ 气氛下线性拟合曲线图
Fig. 4 Linear fitting curve plot under N₂ atmosphere

根据拟合方程计算标准误差,通过斜率的标准误差可以计算活化能的误差.CO₂ 气氛下拟合方程的斜率为 -4.704 55±0.014,活化能为 39.114±0.113 8 kJ/mol,活化能误差为 0.29%;N₂ 气氛下拟合方程的斜率为 -3.679 06±0.004,活化能为 30.588±0.032 kJ/mol,活化能误差为 0.10%.二者活化能误差均小于 1%.

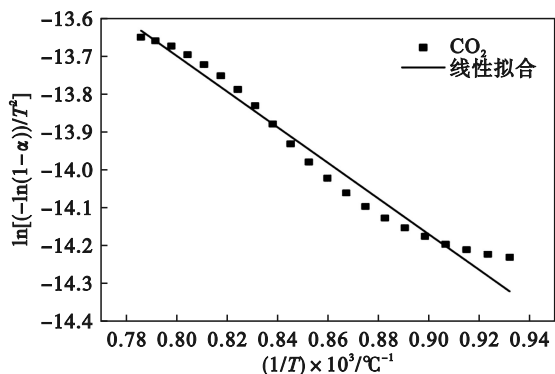


图5 CO₂气氛下线性拟合曲线图

Fig. 5 Linear fitting curve under CO₂ atmosphere

表2 N₂和CO₂气氛下煤与生物质动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of coal and biomass under N₂ and CO₂ atmospheres

气氛	温度/°C	$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	拟合方程	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	频率因子 A/min^{-1}	线性指数 R^2
CO ₂	790~1 000	10	$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = -\frac{4.70455}{T} - 9.93687$	39.114	9.72×10^5	0.974
N ₂	240~390	10	$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = -\frac{3.67906}{T} - 8.4053$	30.588	1.64×10^5	0.998

2.2 N₂和CO₂气氛对煤与生物质产气规律影响

为探究CO₂气体对煤与生物质气化产气的影响规律,分别进行了N₂气氛和CO₂体积分数为25%气氛下的煤与生物质气化反应实验,结果如图6和图7所示.

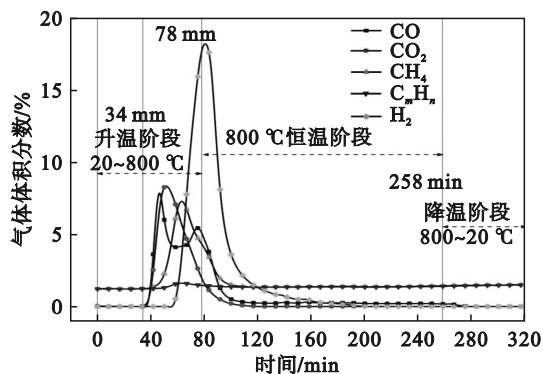


图6 N₂气氛下煤与生物质共气化产气规律

Fig. 6 Gas production law of coal and biomass co-gasification under N₂ atmosphere

根据图6的结果显示,当反应气氛为N₂(即CO₂体积分数为0%)时,实验过程中各气体的生成呈现出明显的时序动态.在实验进行至34 min左右,即温度达到360 °C时,各气体开始陆续生成.首先生成的是CO和CO₂,其中CO在约480 °C时达到首个峰值,随后在温度升高至610 °C左右时再次出现,约75 min达到第二个峰值.CO₂在约520 °C时达到峰值,随后开始下降.在约400 °C时,CH₄开始生成,而在约560 °C时,

对比不同气氛下气化动力学参数,CO₂气氛下气化所需要的活化能为39.114 kJ/mol,比N₂气氛下高8.526 kJ/mol,说明CO₂气化需要吸收更多外部的能量才可以进行;CO₂气氛下的频率因子明显高于N₂气氛下的频率因子.CO₂气氛下的反应速率常数较大,说明在高温条件下,气化反应速率较快;两种气氛下的拟合方程在形式上相似,说明气化反应的机理在这两种气氛下相似,但不同的动力学参数反映了气氛对气化的影响不同.

H₂的体积分数开始上升.CH₄和H₂的峰值分别出现在约650 °C和800 °C.C_nH_n仅有微量生成.在进入恒温阶段之前,各气体的体积分数基本达到峰值.在恒温阶段的180 min内,各气体体积分数陆续下降,直至趋于0,各气体不再生成;258 min后进入降温阶段.

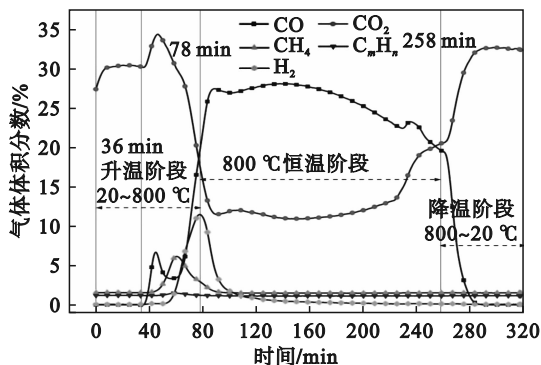
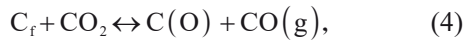
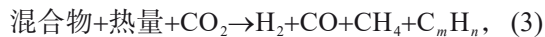


图7 CO₂体积分数25%气氛下煤与生物质共气化产气规律

Fig. 7 Gas production law of coal and biomass co-gasification under atmosphere with 25% CO₂ volume fraction

根据图7的结果显示,在CO₂体积分数为25%气氛下的气化反应中,各气体生成呈现出明显的动态变化.在36 min左右,即温度达到380 °C时,各气体开始陆续生成.首先生成的是CO和CO₂,其中CO在490 °C左右达到峰值,随后在温度升高至620 °C时再次生成,于84 min左右达到第二个峰值.CO₂在510 °C左右达到峰值.在

450 °C 左右时, CH₄ 开始生成; 而在 550 °C 左右时, H₂ 的体积分数开始上升. CH₄ 和 H₂ 的峰值分别出现在 650 °C 和 800 °C 左右. 只有微量的 C_mH_n 生成. 在进入恒温阶段之前, 各气体的体积分数基本达到峰值. 在恒温阶段的 180 min 内, 只有 CO 持续生成, 并且 CO₂ 出口端的浓度明显低于进气端通入的浓度, 这表明 CO₂ 参与了气化过程中的反应. 在 258 min 后, 系统进入降温阶段, 由于低温条件不足以使灰分与 CO₂ 发生反应生成 CO, 从而导致 CO 生成量下降, CO₂ 浓度上升. 研究表明, 碳和 CO₂ 反应的机理一般认为是 CO₂ 吸附在焦炭颗粒表面, CO 再从焦炭颗粒表面解吸附, 故炭表面活性中心 C_r 将影响气化过程的进行. 煤与生物质混合物 CO₂ 气化过程主要发生以下反应:



式中: C_r 表示混合物中固定碳表面上的活性中心; C(O) 表示碳与氧的复合体^[17].

2.3 CO₂ 体积分数对煤与生物质共气化产气规律的影响

通过对比分析体积分数为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 的 CO₂ 下单一气体成分的生成规律, 有助于更直观地理解 CO₂ 气体对煤与生物质共气化的影响规律, 从而为气化过程中获得特定气体提供科学指导. 图 8 展示了不同 CO₂ 体积分数下煤与生物质气化过程中 CO 气体的变化规律.

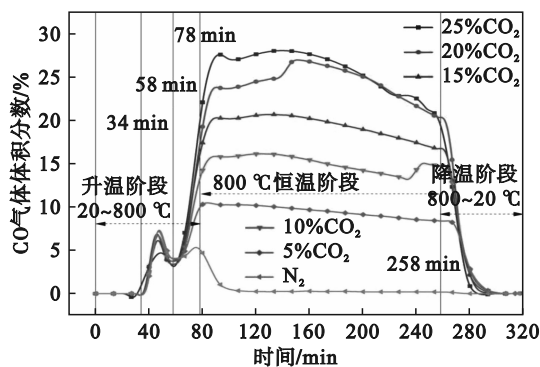


图 8 不同 CO₂ 体积分数下煤与生物质共气化产生 CO 的变化规律

Fig. 8 Variation of CO produced by co-gasification of coal and biomass under different CO₂ volume fraction

根据图 8 的结果显示, 在不同 CO₂ 体积分数下, CO 的生成呈现出明显的时序动态. 在 360 °C 左右, CO 气体均开始产生, 达到首个峰值约在 460 °C 左右, 随后在温度升高至约 800 °C 时再次

出现峰值. 在 800 °C 进入恒温阶段后, 在通有 CO₂ 气氛的条件下, CO 持续生成, 而在纯 N₂ 气氛中几乎没有 CO 生成. 此外, 随着 CO₂ 体积分数的增加, CO 气体体积分数也逐渐增加, 当 CO₂ 体积分数为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 时, 对应的 CO 体积分数峰值分别为 0%, 10%, 16%, 21%, 26%, 28%. 这是因为煤与生物质混合气化过程中, 在 800 °C 高温条件下, CO₂ 作为氧化剂与煤和生物质中的碳发生表面反应, 生成 CO 气体. 随着 CO₂ 浓度的增加, 表面上的 CO₂ 分子与碳表面的相互作用增强, 加快了 CO₂ 的吸附和反应速率, 从而促进了 CO 的生成. 即煤与生物质在 CO₂ 气氛下的气化反应主要涉及碳的气化反应和部分氧化反应. 反应式为



当温度超过 800 °C 时, 碳元素被活化, 活化的碳表面吸附 CO₂ 分子, 发生还原反应, 进一步生成 CO, 该过程的反应机理为

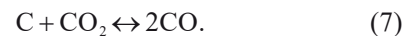


图 9~图 11 分别表示不同 CO₂ 体积分数下煤与生物质气化过程中 CH₄, H₂, C_mH_n 气体的变化规律. 根据图 9 结果显示, CH₄ 气体在 390 °C 左右开始生成, 640 °C 左右达到峰值, 随后开始下降. 800 °C 恒温阶段和降温阶段基本没有 CH₄ 生成. 气化过程中产生的 CH₄ 主要是由于焦油和重烃在气相中的重整和裂解反应. 根据图 10 结果显示, H₂ 在 550 °C 左右开始生成, 800 °C 时达到峰值, 随后开始下降. 800 °C 恒温阶段和降温阶段基本没有 H₂ 生成. 根据图 11 可知, C_mH_n 在 510 °C 左右开始生成, 620 °C 左右达到峰值, 且只有微量产生, 体积分数均不超过 2%. 800 °C 恒温阶段和降温阶段基本没有 C_mH_n 生成. 不同 CO₂ 体积分数对 CH₄, H₂, C_mH_n 气体的峰值会产生影响. 从图中可以观察到, CO₂ 体积分数越高, CH₄, H₂, C_mH_n 气体峰值越低, CH₄ 体积分数峰值波动在 6.1%~6.8%, H₂ 体积分数峰值波动在 11%~18%, C_mH_n 体积分数峰值波动在 0.8%~1.2%, 对 H₂ 影响较大, 说明 CO₂ 可能会抑制 CH₄, H₂, C_mH_n 等含有氢元素的气体产生.

煤气分析仪记录了系统内各气体瞬时体积分数, 根据气体体积分数随时间变化的离散数据点, 可以使用数值积分方法计算各个时间段内的气体生成量. 计算公式为

$$V_i = \int_{t_1}^{t_2} Q(t) \cdot \varphi_i(t) dt. \quad (8)$$

其中: V_i 为气体 i 的总生成体积; Q(t) 为时间 t 的总气体流量; φ_i(t) 为在时间 t 气体 i 的体积分数; t₁ 和

t_2 分别为气化过程的开始和结束时间.

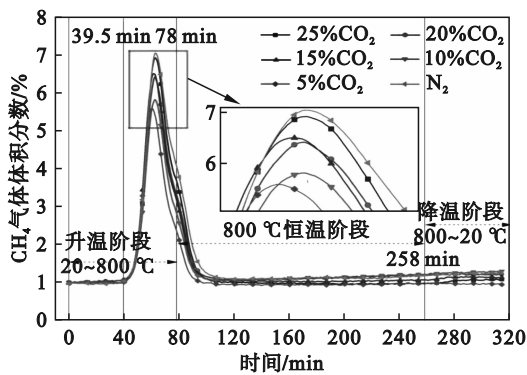


图 9 不同 CO₂ 体积分数下煤与生物质共气化产生 CH₄ 的变化规律

Fig. 9 Variation of CH₄ produced by co-gasification of coal and biomass under different CO₂ volume fraction

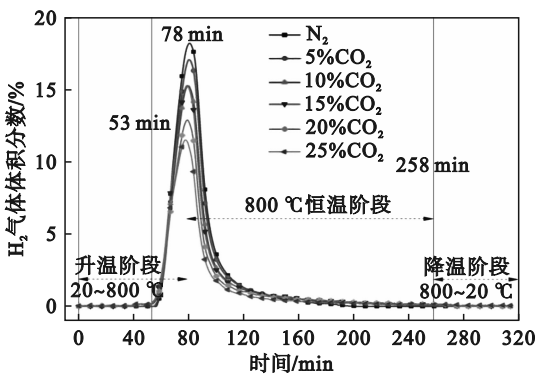


图 10 不同 CO₂ 体积分数下煤与生物质共气化产生 H₂ 的变化规律

Fig. 10 Variation of H₂ produced by co-gasification of coal and biomass under different CO₂ volume fraction

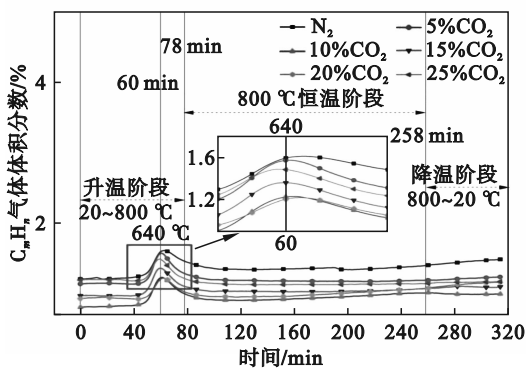


图 11 不同 CO₂ 体积分数下煤与生物质共气化产生 C_mH_n 的变化规律

Fig. 11 Variation of C_mH_n produced by co-gasification of coal and biomass under different CO₂ volume fraction

燃气热值是指在标准状态下,单位体积的燃气完全燃烧时所放出的热量.燃气低位热值计算方法:

$$Q_{LHV} = \frac{\varphi_{CO} \times 12.64 + \varphi_{CH_4} \times 35.88 + \varphi_{H_2} \times 10.79 + \varphi_{C_m H_n} \times 59.60}{1000} \quad (9)$$

其中: Q_{LHV} 为燃气的低位热值, MJ/m³; φ_{CO} , φ_{CH_4} , φ_{H_2} , $\varphi_{C_m H_n}$ 分别为各气体组分的体积分数; C_mH_n 中主要成分为 C₂H₂, C₂H₄ 和 C₂H₆, 因此 C_mH_n 热值取三者低位热值均值为 59.60 MJ/m³ 进行近似计算.

表 3 是不同 CO₂ 体积分数下各气体体积分数和所生成燃气的热值计算结果.

表 3 不同 CO₂ 体积分数对燃气组分和热值的影响

Table 3 Effect of different CO₂ volume fraction on gas composition and calorific value

CO ₂ 体积分 数/%	气体体积分数/%				Q _{LHV} MJ·m ⁻³
	CO	CH ₄	C _m H _n	H ₂	
0	13.92	28.41	21.36	25.18	2.74
5	45.07	13.26	8.11	10.55	1.64
10	47.60	8.09	4.58	6.78	1.24
15	45.99	6.57	3.92	5.26	1.11
20	43.17	5.07	2.90	3.73	0.94
25	39.84	4.52	2.90	2.68	0.86

从表 3 中可以看到,当反应气氛为 N₂ 时,CO 气体体积分数仅占 13.92%;当系统中通入 CO₂ 气体后,CO 气体体积分数可达到 39.84%~47.6%.且随着系统内 CO₂ 体积分数升高,CH₄, C_mH_n, H₂ 体积分数减小.这说明 CO₂ 气体的存在促进 CO 气体生成,且抑制 CH₄, C_mH_n, H₂ 等含氢类燃气的生成;随着 CO₂ 体积分数升高,所生成的燃气热值降低,主要原因是 CO₂ 气体阻碍 CH₄, C_mH_n, H₂ 这类高热值燃气的生成.虽然随着 CO₂ 体积分数升高生成了更多的 CO 气体,但 CO 气体热值较低.

图 12 是煤与生物质在不同 CO₂ 体积分数下气化三相产物产率的对比分析图.

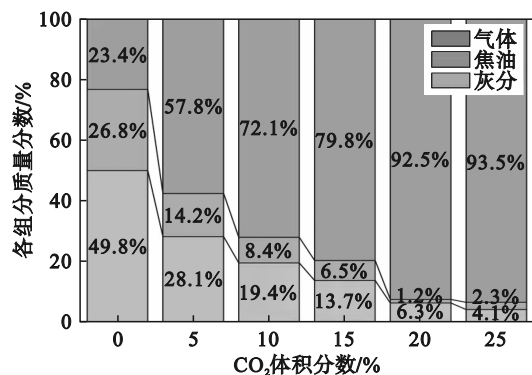


图 12 煤与生物质在不同 CO₂ 体积分数下气化产物产率对比
Fig. 12 Comparison of gasification product yields of coal and biomass at different CO₂ volume fraction

图 12 展示了在不同 CO₂ 体积分数下,煤与生物质进行气化反应后所生成的三相产物各自的质量分数,该数据为研究煤与生物质在不同气化条件下的产物分布特征提供重要参考.当 CO₂ 体积分数为 0% 时,气化产物主要为灰分,质量分数高达 49.8%;气体和焦油产物的质量分数分别为 23.4% 和 26.8%.这说明在无 CO₂ 气氛的条件下,煤与生物质的气化反应主要生成固体残留物(灰分),而气体和液体(焦油)产物的生成相对较少.当 CO₂ 体积分数增加至 5% 时,气体产物的质量分数显著增加至 57.7%,而灰分和焦油的质量分数则分别降至 28.1% 和 14.2%.这一变化表明,低浓度 CO₂ 能够促进煤与生物质气化反应中气体产物的生成,同时抑制了固体和液体产物的生成.当 CO₂ 体积分数达到 15% 时,气体产物的质量分数继续上升至 79.8%,而焦油和灰分的质量分数分别降至 6.5% 和 13.7%.此时焦油的生成显著减少,表明高浓度 CO₂ 对焦油生成的抑制作用更加明显.当 CO₂ 体积分数进一步增加到 25% 时,气体产物的质量分数达到最高值 93.5%,而焦油和灰分的质量分数则进一步减少,分别为 2.3% 和 4.1%.这表明在超高浓度 CO₂ 环境下,煤与生物质气化反应几乎完全转化为气体产物,其他两相产物的生成极为有限.图 12 清晰地反映了 CO₂ 体积分数对煤与生物质气化产物分布的显著影响:随着 CO₂ 体积分数的增加,气体产物的生成占比逐渐增高,而焦油和灰分的生成则显著减少.这表明高浓度 CO₂ 能够有效促进气化反应向气体产物的方向发展,显著提高气化效率.

3 结 论

1) 在 CO₂ 气氛下,煤与生物质的气化更充分.与 N₂ 气氛相比,气化转化率从约 53% 提高到约 85%,反应所需活化能更高;在 CO₂ 气氛下的气化过程中出现了第 IV 阶段(660~1 000 °C),该阶段煤与生物质和 CO₂ 发生 Boudouard 反应,释放大 量挥发分.温度达到 906.6 °C 时,失重速率高达 -2.26 %/min,该阶段的失重比例约占总失重的 35%~40%.

2) 在 CO₂ 气氛下,煤与生物质气化过程首先生成小分子气相产物 CO 和 CO₂;随着温度的升高,还会生成 CH₄, H₂, C_mH_n 等气体.气化产物的产率在升温阶段达到峰值;而在高温阶段,CO₂ 对 CO 的生成起到促进作用,同时抑制了含氢物质

(H₂, CH₄, C_mH_n) 的生成.

3) 在高温下,煤与生物质气化生成的 CO 体积分随 CO₂ 体积分数的升高而增加.当 CO₂ 体积分数为 0% 时,不产生 CO;而 CO₂ 体积分在 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 时,CO 瞬时体积分数分别可达到约 10%, 16%, 21%, 26%, 28%.这表明在高温条件下,CO₂ 对煤与生物质气化有利,高 CO₂ 浓度能够有效促进气体产物的生成,有助于碳的循环利用.

参考文献:

- [1] Li R P; Zhang J L, Wang G W, et al. Study on CO₂ gasification reactivity of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 121: 1022-1031.
- [2] Zhang Z H, Yi B J, Sun Z S, et al. Reaction process and characteristics for coal char gasification under changed CO₂/H₂O atmosphere in various reaction stages [J]. *Energy*, 2021, 229: 120677.
- [3] Asadullah M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: a comparative critical review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 118-132.
- [4] Yao X W, Zhou H D, Zhao Z C, et al. Research on dependence of concentration and transformation of inorganics in biomass gasification ashes upon particle size classification [J]. *Powder Technology*, 2020, 371: 1-12.
- [5] Ding G C, He B S, Yao H F, et al. Synergistic effect, kinetic and thermodynamics parameters analyses of co-gasification of municipal solid waste and bituminous coal with CO₂ [J]. *Waste Management*, 2021, 119, 342-355.
- [6] Tong S, Sun Y M, Li X, et al., Gas-pressurized torrefaction of biomass wastes: co-gasification of gas-pressurized torrefied biomass with coal [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321, 124505.
- [7] Wei J T, Ding L, Gong Y, et al. High-temperature char gasification of anthracite/petroleum coke: using biomass leachate as cheap-effective additive [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2020, 15(4): e2454.
- [8] Zhou T X, Zhang W W, Shen Y J, et al. Progress in the change of ash melting behavior and slagging characteristics of co-gasification of biomass and coal: a review [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 111: 101414.
- [9] 王晓蕾, 张乾, 杨宇晶, 等. 生物质与石油焦非等温共气化反应特性及动力学[J]. 太原理工大学学报, 2025, 56(4): 631-638.
(Wang Xiao-lei, Zhang Qian, Yang Yu-jing, et al. Non-isothermal co-gasification behavior and kinetic analysis of biomass with petroleum coke [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2025, 56(4): 631-638)
- [10] 张恒, 王勤辉, 梁晓锐, 等. CO₂ 气氛下煤/生物质混合热解过程氮转化特性实验[J]. 热力发电 2019, 48(4): 8-14.
(Zhang Heng, Wang Qin-hui, Liang Xiao-rui, et al. Experimental study on transformation characteristics of nitrogen during coal/biomass co-pyrolysis in CO₂ atmosphere [J]. *Thermal Power Generation*, 2019, 48(4): 8-14.)
- [11] Hu J H, Si Y H, Yang H P, et al., Influence of volatiles-char interactions between coal and biomass on the volatiles released, resulting char structure and reactivity during co-pyrolysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 152: 229-238.

(下转第 140 页)