

# 气化过程中谷壳焦颗粒孔隙结构及分形特性的演化

付 鹏<sup>1,2</sup>, 胡 松<sup>1\*</sup>, 向 军<sup>1</sup>, 孙路石<sup>1</sup>, 柏雪源<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049)

**摘 要:** 为了深入揭示生物质焦在气化反应中的行为变化及反应机理, 该文利用氮气物理吸附法和扫描电镜等技术研究了气化过程中谷壳焦颗粒孔隙结构和表面形态的演化, 并用分形维数描述了焦颗粒内部孔隙表面形态的复杂程度。结果表明, 谷壳焦化焦的吸附特性曲线在整体上均呈现出 II 型等温线特征, 表明焦颗粒具有较为连续和完整的孔分布系统。随着气化反应的进行, 谷壳焦的 BET 比表面积和微孔比表面积均呈现出先增大后减小的变化趋势, 并在气化转化率为 48.6% 时取得最大值 210.45 和 147.14 m<sup>2</sup>/g。孔容积的变化规律与比表面积相近。随着气化转化率的增大, 焦颗粒的平均孔径迅速减小, 在转化率为 35.4% 时达到最小值 2.94 nm, 之后稍有增大。分形 FHH (Frenkel-Halsey-Hill) 模型适用于生物质焦化焦颗粒孔隙表面分形特征的研究。气化过程中焦颗粒孔隙表面分形维数的变化趋势与平均孔径的变化趋势相反, 两者呈现出较好的线性关系。研究结果可为实际生物质气化过程的数值模拟和运行参数的优化等提供参考。

**关键词:** 生物质, 孔隙结构, 分形, 谷壳焦, 气化

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.13.044

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-13-0276-06

付 鹏, 胡 松, 向 军, 等. 气化过程中谷壳焦颗粒孔隙结构及分形特性的演化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(13): 276-281.

Fu Peng, Hu Song, Xiang Jun, et al. Evolution of pore structure and fractal characteristics of rice husk char particles during gasification[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(13): 276-281. (in Chinese with English abstract)

## 0 引 言

随着常规化石能源供应的日趋紧张和环境污染的日益严重, 生物质作为一种环境友好的清洁可再生能源, 受到越来越多研究者的广泛关注。在中国, 谷壳是一种主要的农业副产品, 年产量在 3 600 万 t 以上, 开发利用潜力巨大。生物质气化技术作为一种非常重要的热化学转换技术<sup>[1]</sup>, 可将低品位的谷壳废弃物转化为高品质的洁净气体燃料(如 H<sub>2</sub>、CO 和低分子烃类气体等), 具有经济性高、开发利用潜力大等优点, 是当前生物质能转换利用研究中的一个重点, 也是可再生能源技术发展的重要方向。

生物质气化过程十分复杂, 涉及到生物质热解和焦炭气化 2 个阶段<sup>[2-3]</sup>。生物质焦的气化反应属于气固异相反应, 反应速率一般比热解反应更慢, 是整个气化过程的速率控制步骤<sup>[4-5]</sup>。随着气化反应的进行, 生物质焦孔隙结构将发生巨大变化, 而孔隙结构的改变反过来又会影响气化反应的有效进行。对于实际生物质气化过程,

其气化反应大多处于扩散控制区或动力与扩散的联合控制区, 生物质焦颗粒内部孔隙结构的形成和发展在气化过程中扮演着非常重要的角色, 主要体现在以下 2 个方面: 1) 孔隙结构直接影响到反应介质和气态产物的扩散传质过程; 2) 孔隙结构提供了发生气化反应的活性位。虽然有关生物质气化机理的研究已开展很多, 然而国内外关于气化过程中生物质焦结构演化行为的研究还较少<sup>[6-8]</sup>。研究生物质焦孔隙结构在气化过程中的变化, 对于加深认识生物质气化机理及反应本质等具有重要意义。

分形理论适用于描述多孔介质中不规则复杂孔结构, 在煤/生物质结构研究中得到了广泛应用<sup>[9-16]</sup>, 但在生物质焦化焦结构研究中应用相对较少。生物质焦颗粒内部孔隙表面的分形特征可通过气体吸附法、压汞法、小角散射法、图像分析法等进行分析。基于氮气吸附法分析得到的分形维数可以表征样品超微观尺度三维空间的分形特征, 既能揭示孔隙结构的分形特点, 又能研究各种表面的粗糙度和弯曲状况, 是目前研究超微层次表面分形的理想手段<sup>[17]</sup>。基于此, 本文利用氮气物理吸附法和扫描电镜等研究气化过程中谷壳焦颗粒内部孔隙结构的演化, 并用分形维数描述焦颗粒内部孔隙表面形态的复杂程度。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试样选取和焦样制备

本研究选取谷壳为试验样品, 其工业分析和元素分析见表 1。为了更接近实际生物质气化过程, 本研究选用

收稿日期: 2011-12-15 修订日期: 2012-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51176062、21176098); 山东理工大学博士科研启动基金(4041-410029)

作者简介: 付 鹏(1981-), 男, 山东淄博人, 博士研究生, 主要从事生物质热解气化技术研究。淄博 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 255049。Email: fupengsdut@yahoo.com.cn

\*通信作者: 胡 松(1972-), 男, 湖北武汉人, 教授, 主要从事煤/生物质结构与反应性方面的研究。武汉 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 430074。Email: hssh30@163.com

谷壳快速热解焦样开展水蒸气气化试验。快速热解焦的制备在文献[18]给出的热解试验系统上进行。将装有(1.0±0.05) g 谷壳样品的石英篮置于反应器的顶端，向热解系统内通入 800 mL/min 高纯氮气(99.99%)，同时打开电炉对反应器进行预热。当反应器温度达到设定值 900℃后，将石英篮迅速移至电炉中央，当样品全部热解后，停止加热，并在氮气气氛下冷却至室温，然后取出热解焦样称质量后装袋密封。

表 1 谷壳工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of rice husk

工业分析质量分数/%				元素分析质量分数/%				
水分	挥发分	灰分	固定碳	C	H	N	S	O
6.73	51.23	17.09	14.95	38.45	5.22	0.45	—	32.06

1.2 试验装置和试验方法

气化试验在生物质固定床气化反应器上进行，其装置见文献[19]。试验时首先将(0.5±0.01) g 谷壳热解焦样放入石英舟(60×30×15 mm)内，并将石英舟置于反应器的冷端，然后向反应器中通入 200 mL/min 的高纯氮气，同时加热反应器。当反应器温度稳定在设定温度 900℃时，向反应器中通入水蒸气，保持水蒸气分压为 0.5 MPa，然后将石英舟迅速移至电炉中央并开始计时。通过控制样品在反应器内的反应时间可制得不同转化率的气化焦样，并将其密封保存于充满氮气的干燥器中。表 2 给出了谷壳热解焦和部分气化焦的成分分析结果。生物质焦气化转化率  $x$  为

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{ash}}$$

式中， $m_0$  为反应初始时生物质焦的质量，kg； $m$  为反应中某一时时刻时固体残余物质量，kg； $m_{ash}$  为灰分质量，kg。

表 2 谷壳热解焦及部分气化焦的元素分析

Table 2 Ultimate analysis of rice husk chars

转化率 $x$ /%	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	O <sup>b</sup>
0	45.340	1.475	0.379	7.636
35.4	37.940	1.309	0.285	4.424
48.6	30.170	1.217	0.208	6.865
60.3	26.965	1.167	0.159	4.191
71.9	21.600	1.031	0.123	2.708
78.9	17.810	0.864	0.088	1.573
93.9	7.027	0.488	0.039	0.687

注：a 代表干燥基，b 代表差减法。

1.3 孔隙结构表征

样品的比表面积和孔隙结构参数的测定利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 型全自动比表面积及孔隙度分析仪进行。该仪器以高纯氮气(纯度为 99.999%)为吸附介质，在液氮饱和温度-196℃下对样品进行静态等温吸附和脱附测定，获得吸附和脱附等温线。样品的 BET(Brunauer、Emmett 和 Teller)比表面积( $S_{BET}$ ,  $m^2/g$ )通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算得到，微孔比表面积( $S_{micro}$ ,  $m^2/g$ )采用  $t$ -plot 方法确定，

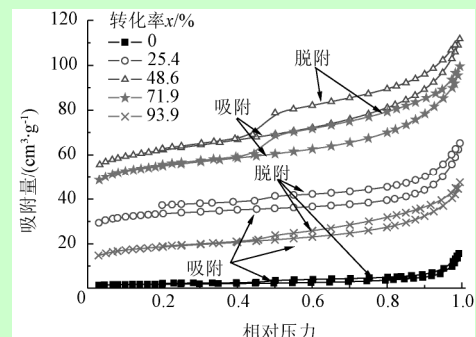
微孔孔容积( $V_{micro}$ ,  $cm^3/g$ )、中孔孔容积( $V_{meso}$ ,  $cm^3/g$ )和总孔容积( $V_{total}$ ,  $cm^3/g$ )按照文献[20-22]提供的方法计算得到，孔径分布和比表面积分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 理论确定。

样品的外表面结构特征利用荷兰 FEI 公司生产的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜进行测定。测定前首先将样品附着在样品托上，然后在真空喷射箱内附上一层导电金粉。试验时加速电压采用 10.0 kV，分辨率为 1.5 nm。

2 结果与分析

2.1 谷壳焦吸附等温线及回线分析

图 1 给出了不同气化转化率谷壳焦的氮气等温吸附/脱附曲线，可以看出谷壳气化焦的吸附特性曲线在整体上均呈现出 II 型等温线特征，在相对压力小于 0.2 时，曲线上升缓慢，呈现出向上凸的形状，而在相对压力大于 0.8 时，曲线上升加快，说明在低相对压力时主要发生了微孔堵塞现象，高相对压力时主要发生了多分子层吸附和毛细凝聚现象，反映了谷壳气化焦具有较为连续和完整的孔分布系统。仔细观察图 1 还可发现，当气化转化率小于 50%时，谷壳焦的吸附量随着气化转化率的增大而明显增大，这意味着焦颗粒中孔隙结构变得越来越发达，孔隙率明显增大；而当气化转化率大于 50%时，随着气化反应的进行，谷壳焦的吸附量在减小，表明碳质组分的大量消耗造成焦颗粒中孔隙率在变小。



注：相对压力是指气体的实际压力  $P$  与气体在试验温度下的饱和蒸气压  $P_0$  的比值；吸附介质为  $N_2$ ，工作温度为-196℃。下同。

图 1 谷壳焦的吸附/脱附等温线

Fig.1 Adsorption/desorption isotherms of rice husk chars

吸附回线可以反映固体多孔介质颗粒内部孔隙的结构特征。如图 1 所示，谷壳焦等温线的吸附分支和脱附分支在相对压力为 0.5 左右时发生了分离现象，形成了吸附回线。与 de Boer<sup>[23]</sup>提供的 5 种标准回线比较，发现这些回线均不属于这 5 种类型，可以推断谷壳气化焦颗粒中孔的形态是多种多样的，所呈现的回线是不同特征孔相互叠加的结果。随着气化转化率的增大，吸附回线呈现出先增大后减小的变化趋势，反映了气化过程中谷壳焦颗粒内部孔隙结构不断发生变化，开放性的圆筒孔、平板孔以及墨水瓶孔等在整个孔隙结构中所占比例经历了一个先增大后减小的变化过程。

## 2.2 孔径分布在气化过程中的变化

图 2 给出了不同气化转化率谷壳焦的孔径分布,可以看出,随着气化反应的进行,焦颗粒内部孔径分布状态发生了明显变化,波动主要发生在孔径小于 50 nm 范围内,这主要是由于焦颗粒发生了复杂的气化反应和受热变形造成的。按照国际纯粹与应用化学联合会的分类标准,固体多孔介质颗粒中孔按孔径大小可分为 3 类:微孔 (<2.0 nm)、中孔 (2.0~50 nm) 和大孔 (>50 nm)<sup>[24]</sup>。从图 2 中可以发现,孔径分布曲线的前半部分上翘,对应的是孔径小于 50 nm 的微孔和中孔的贡献,但是当孔径大于 50 nm 以后,孔径分布曲线几乎重叠在一起。当气化转化率小于 50% 时,随着气化反应的进行,孔径分布曲线前半部分向上移动的趋势越来越明显,这表明焦颗粒中微孔和中孔的数量明显增多,使得微孔孔容积和中孔孔容积明显增大;而在下半阶段,随着气化转化率的增大,孔径分布曲线前半部分逐渐向下移动,这表明焦颗粒中微孔和中孔的数量在减小,导致微孔孔容积和中孔孔容积在变小。在整个气化过程中,随着气化转化率的增大,孔径在 50~100 nm 范围内大孔的数量变化很小,其孔容积变化也很小。上述结果表明气化过程中谷壳焦在孔径小于 50 nm 范围内孔径分布状态呈现规律性变化,而在 50~100 nm 范围内孔径分布状态变化不大。

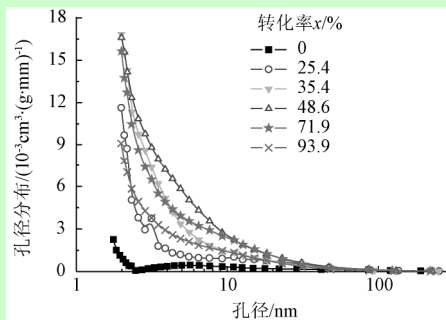


图 2 不同转化率下的谷壳焦孔径分布

Fig.2 Pore size distribution of rice husk chars with different conversion rates

## 2.3 比表面积和孔容积在气化过程中的变化

比表面积和孔容积是表征生物质焦颗粒表面特性和孔隙结构的重要参数。气化过程中生物质焦颗粒表面特性和孔隙结构的变化主要受气化反应、焦颗粒受热变形及破碎等的影响。如图 3 所示,随着气化反应的进行,谷壳焦的 BET 比表面积 ( $S_{BET}$ ) 和微孔比表面积 ( $S_{micro}$ ) 都经历了一个先增大后减小的过程,这与前面通过比表面积分布得出的结论是一致的。当气化转化率从 0 增大至 48.6% 时, BET 比表面积和微孔比表面积由最初的 6.83 和 3.05  $m^2/g$  急剧增大至最大值 210.45 和 147.14  $m^2/g$ ,这是因为在此阶段谷壳焦中碳质组分含量较高,气化反应非常剧烈,焦颗粒内部有大量新孔产生,同时一些封闭孔也被打开,使得微孔和中孔的数量明显增多, BET 比表面积和微孔比表面积急剧增大;而后随着气化反应的继续进行, BET 比表面积和微孔比表面积缓慢减小;当气化转化率高于 78.9% 时, BET 比表面积和微孔比表面积随着气化转化率的增大而迅速减小,这是因为焦中碳

质组分的大量消耗使得微孔和中孔的数量迅速减少以及孔的坍塌与融解贯通,导致 BET 比表面积和微孔比表面积迅速变小。在整个气化过程中,当气化转化率从 0 增大至 35.4% 时,微孔比表面积与 BET 比表面积之比 ( $S_{micro}/S_{BET}$ ) 从最初的 44.7% 迅速增大至最大比值 72.1%,而后随着气化反应的进行,这个比值略有减小,当气化转化率大于 71.9% 以后,这个比值从 70.6% 快速减小至 49.9%。这说明焦颗粒中孔的变化主要经历了 3 个过程:首先以新微孔的产生与封闭孔的打开为主要过程,接着以扩孔过程为主,最后以内部孔的结合与颗粒边缘弱孔的消失为主要过程。

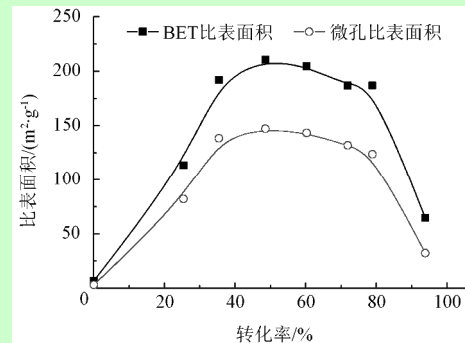


图 3 比表面积随气化转化率的变化

Fig.3 Variation of specific surface area with gasification conversion rate

谷壳焦的微孔孔容积、中孔孔容积和总孔容积随气化转化率的变化关系如图 4 所示。在整个气化过程的上半阶段,当气化转化率从 0 增大至 48.6% 时,微孔孔容积 ( $V_{micro}$ ) 由 0.0032  $cm^3/g$  急剧增大至最大值 0.0979  $cm^3/g$ ,这是因为在此阶段谷壳焦中碳质组分含量较高,气化反应非常剧烈,焦颗粒内部有大量微孔形成,使得微孔孔容积急剧增大;而后随着气化反应的继续进行,微孔孔容积缓慢减小;当气化转化率高于 78.9% 时,微孔孔容积随着气化转化率的增大而迅速减小。此外,中孔孔容积 ( $V_{meso}$ )、总孔容积 ( $V_{total}$ ) 与微孔孔容积的变化规律也基本相近。微孔孔容积与总孔容积之比 ( $V_{micro}/V_{total}$ ) 的变化趋势与  $S_{micro}/S_{BET}$  的变化趋势相似,这也同样证明了气化过程中焦颗粒内部孔的变化经历了上述 3 个过程。

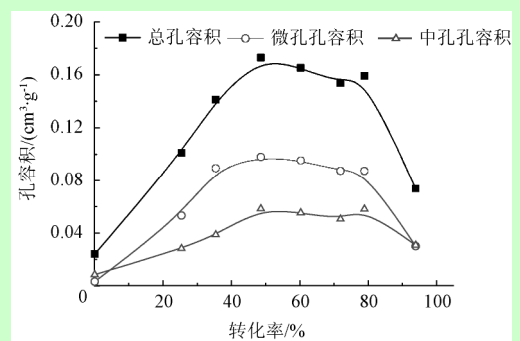


图 4 孔容积随气化转化率的变化

Fig.4 Variation of pore volume with gasification conversion rate

图 5 给出了平均孔径随气化转化率的变化关系图。当气化转化率从 0 增大至 35.4% 时,谷壳焦颗粒的平均孔径 ( $d_{pore}$ ) 由 14.11 nm 迅速减小至 2.94 nm,这说明随着气化



反应的剧烈进行，焦颗粒中微孔在总孔中所占比重明显增大，之后随着气化转化率的增加，焦颗粒的平均孔径稍有增大，暗示了焦颗粒中微孔在总孔中所占比例在变小。

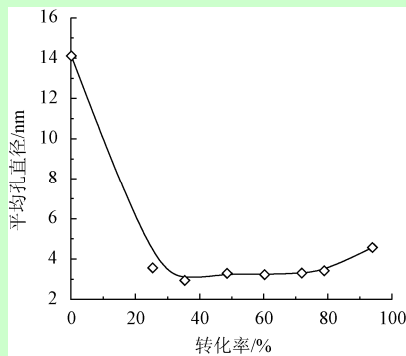
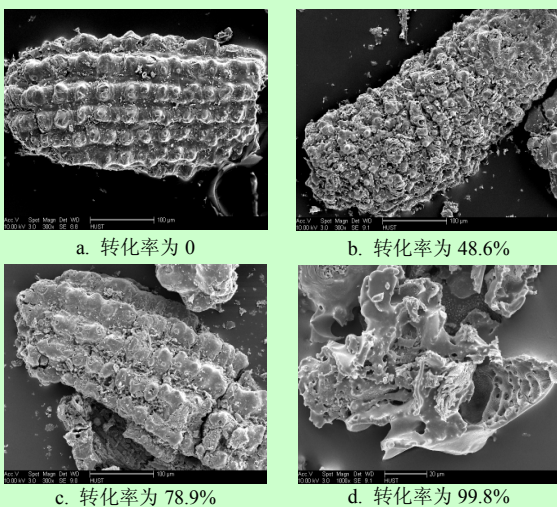


图 5 平均孔径随气化转化率的变化

Fig.5 Variation of average pore width with gasification conversion rate

通过场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 分析可以揭示气化过程中生物质焦颗粒表面形态的演化规律。图 6 给出了谷壳热解焦及部分气化焦的扫描电镜照片。前期研究<sup>[25]</sup>指出谷壳原样颗粒一侧表面比较光滑，有规则突起，而另一侧表面相对更粗糙些，具有网状结构，且在这两侧表面并没有明显的孔隙。图 6a 显示了谷壳热解焦的 SEM (scanning electron microscope) 照片，可以发现谷壳焦颗粒表面结构致密，出现一些隆状突起，孔隙结构不发达，可以观察到直径为  $1\mu\text{m}$  以下的孔零星分布。图 6b 和 c 显示了谷壳焦部分气化后的颗粒表面形态，可以看出随着气化反应的进行，焦颗粒表面出现大量形状不规则的小孔，同时一些封闭孔也被打开，孔隙结构变得发达，但是在反应后期，焦颗粒中一些小孔逐渐消失，同时出现了孔的坍塌和熔融贯通现象。图 6d 主要反映了焦中灰颗粒的表面形态，此时焦中绝大部分碳已参与气化反应而被消耗掉，残余颗粒呈现为无规则的多孔固体。



注：图 a、b、c 的放大倍数为 300，d 的放大倍数为 1000。

图 6 不同气化转化率谷壳焦的扫描电镜照片

Fig.6 Scanning electronic microscopy photographs of rice husk chars with different gasification conversion rates

## 2.4 孔隙表面分形特性

分形理论为描述生物质/焦颗粒的形貌和理解其反应过程提供了契机。按照分形理论，大多数固体表面在分子尺度范围内都具有分形特征，即表面不规则性或“缺陷”在不同空间尺度上都是相似的。分形表面可由分形维数来描述，它反映了表面的不规则性或粗糙程度，其值介于 2 和 3 之间。

孔隙表面分形维数采用分形 FHH (Frenkel-Halsey-Hill) 模型<sup>[26]</sup>计算得到。图 7 给出了分形 FHH 模型模拟不同转化率谷壳焦样吸附等温线的结果，可以看出，分形 FHH 模型模拟效果较好，相关系数均大于 0.983，说明分形 FHH 模型适用于谷壳气化焦颗粒孔隙表面分形结构的研究。谷壳焦颗粒内部孔隙表面分形维数 ( $D_s$ ) 随气化转化率的变化关系如图 8 所示，可以看出  $D_s$  在 2.5~3 范围内，说明谷壳气化焦颗粒内部孔隙表面具有分形特征。从物理意义上来说，分形维数描述了微观表面结构的立体化发展状况，一般分形维数越大，微观表面结构的立体化发展趋势越显著。

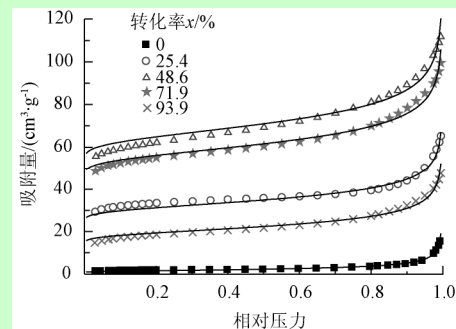


图 7 分形 Frenkel-Halsey-Hill 模型模拟谷壳焦样吸附等温线  
Fig.7 Modelling results of adsorption isotherms of rice husk chars by fractal Frenkel-Halsey-Hill model

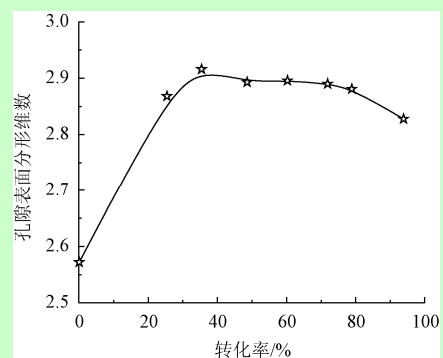


图 8 孔隙表面分形维数在气化过程中的变化

Fig.8 Evolution of pore surface fractal dimension during gasification

当气化转化率从 0 增大至 35.4% 时，谷壳焦颗粒内部孔隙表面分形维数由 2.57 迅速增大至 2.92，这说明随着气化反应的剧烈进行，焦颗粒内部孔隙表面结构的复杂程度在增加，呈现立体化分布趋势，之后随着气化转化率的增加，孔隙表面分形维数缓慢减小，当气化转化率达到 93.9% 时， $D_s$  为 2.83，这说明尽管焦中绝大部分碳

已经参与气化反应而被消耗掉，但残余颗粒仍为无规则的多孔固体，其颗粒内部孔隙表面结构依然非常复杂。气化过程中孔隙表面分形维数的变化趋势与平均孔径的变化趋势相反，两者呈现出较好的线性关系。图 9 给出了孔隙表面分形维数与平均孔径的一元线性回归分析图，可以发现  $D_s$  和  $d_{ave}$  之间的关系为：

$$D_s = -0.0295d_{ave} + 2.9846 \quad (1)$$

式中， $D_s$  为孔隙表面分形维数； $d_{ave}$  为平均孔直径，nm。 $D_s$  和  $d_{ave}$  之间的相关系数为 0.995。通过与前述 BET 比表面积和微孔比表面积的变化规律相比较，孔隙表面分形维数的变化稍微快于 BET 比表面积和微孔比表面积的变化。

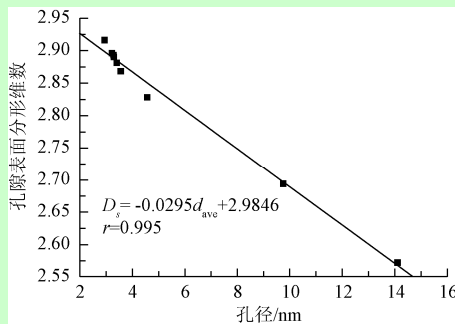


图 9 孔隙表面分形维数与孔径之间的关系图

Fig.9 Relationship between pore diameter and pore surface fractal dimension

### 3 结论

1) 谷壳气化焦的吸附特性曲线在整体上均呈现出 II 型等温线特征，表明焦颗粒具有较为连续和完整的孔分布系统。气化过程中谷壳焦在孔径小于 50 nm 范围内孔径分布和比表面积分布状态呈现规律性变化，而在 50~100 nm 范围内孔径分布和比表面积分布状态变化不大。孔径小于 20 nm 的微孔和中孔的比表面积在总比表面积中占绝大部分。

2) 随着气化反应的进行，谷壳焦的 BET 比表面积和微孔比表面积均呈现出先增大后减小的变化趋势，并在转化率为 48.6% 时取得最大值 210.45 和 147.14  $m^2/g$ 。孔容积的变化规律与比表面积相近。随着气化转化率的增大，焦颗粒的平均孔径迅速减小，在转化率为 35.4% 时达到最小值 2.94 nm，之后稍有增大。

3) 分形 Frenkel-Halsey-Hill 模型适用于描述谷壳气化焦颗粒内部孔隙表面的分形特征。气化过程中孔隙表面分形维数的变化趋势与平均孔径的变化趋势相反，两者呈现出较好的线性关系，相关系数为 0.995。

#### [参 考 文 献]

[1] 蒋剑春, 应浩, 戴伟娣, 等. 锥形流化床生物质气化技术和工程[J]. 农业工程学报, 2006, 22(增 1): 211—216.  
Jiang Jianchun, Ying Hao, Dai Weidi, et al. Technology and engineering of biomass gasification with conical fluidized-bed[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2006, 22(Supp.1): 211—216. (in Chinese with English abstract)

[2] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars[J]. Fuel, 2004, 83(16): 2139—2150.

[3] Cetin E, Gupta R, Moghtaderi B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiate pine char structure and apparent gasification reactivity[J]. Fuel, 2005, 84(10): 1328—1334.

[4] Guerrero M, Ruiz M P, Millera A, et al. Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: Differences between rice husk and eucalyptus[J]. Energy and Fuels, 2008, 22(2): 1275—1284.

[5] Fu Peng, Hu Song, Xiang Jun, et al. Pyrolysis of maize stalk on the characterization of chars formed under different devolatilization conditions[J]. Energy and Fuels, 2009, 23(9): 4605—4611.

[6] 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.

[7] Keown D M, Li Xiaojiang, Hayashi J I, et al. Evolution of biomass char structure during oxidation in  $O_2$  as revealed with FT-Raman spectroscopy[J]. Fuel Process. Technol., 2008, 89(12): 1429—1435.

[8] Wu Hongwei, Yip K, Tian Fujun, et al. Evolution of char structure during the steam gasification of biochars produced from the pyrolysis of various mallee biomass components[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48(23): 10431—10438.

[9] Chen Yongli, Wang Xiaoliang, He Rong. Modeling changes of fractal pore structures in coal pyrolysis[J]. Fuel, 2011, 90(2): 499—504.

[10] Wang Xiaoliang, He Rong, Chen Yongli. Evolution of porous fractal properties during coal devolatilization[J]. Fuel, 2008, 87(6): 878—884.

[11] Mahamud M M. Textural changes during  $CO_2$  activation of chars: A fractal approach[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(14/15): 6019—6031.

[12] Hu Song, Li Min, Xiang Jun, et al. Fractal characteristic of three Chinese coals[J]. Fuel, 2004, 83(10): 1307—1313.

[13] Mahamud M M. Textural changes during  $CO_2$  activation of chars: A fractal approach[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(14,15): 6019—6031.

[14] Mahamud M M. Textural characterization of active carbons using fractal analysis[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 907—917.

[15] Passe-Coutrin N, Jeanne-Rose V, Ouensanga A. Textural analysis for better correlation of the char yield of pyrolysed lignocellulosic materials[J]. Fuel, 2005, 84: 2131—2134.

[16] Mahamud M, Lopez O, Pis J J, et al. Textural characterization of chars using fractal analysis[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86: 135—149.

[17] 刘显东, 陆现彩, 侯庆锋, 等. 基于吸附等温线的表面分形研究及其地球科学应用[J]. 地球科学进展, 2005, 20(2): 201—206.  
Liu Xiandong, Lu Xiancai, Hou Qingfeng, et al. A feasible method for fractal study using gas adsorption isotherm and its application in earth sciences[J]. Advances in Earth Science, 2005, 20(2): 201—206. (in Chinese with English abstract)

- [18] Fu Peng, Hu Song, Xiang Jun, et al. FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 88(2): 117–123.
- [19] 付鹏, 胡松, 孙路石, 等. 稻草和玉米秆热解气体产物的释放特性及形成机理[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(2): 113–118.  
Fu Peng, Hu Song, Sun Lushi, et al. Release characteristics and formation mechanism of gas products during rice straw and maize stalk pyrolysis[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(2): 113–118. (in Chinese with English abstract)
- [20] Bonelli P R, Rocca P A D, Cerrella E G., et al. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil nut shells[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 76(1): 15–22.
- [21] Li Wei, Yang Kunbin, Peng Jinhui, et al. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars[J]. *Industrial Crops and Products*, 2008, 28(2): 190–198.
- [22] Pastor-Villegas J, Duran-Valle C J. Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose[J]. *Carbon*, 2002, 40(3): 397–402.
- [23] de Boer J H. *The structure and properties of porous materials*[M]. London: Butterworths, 1958.
- [24] Guo Shenghui, Peng Jinhui, Li Wei, et al. Effects of CO<sub>2</sub> activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(20): 8443–8449.
- [25] Hu Song, Xiang Jun, Sun Lushi, et al. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(11): 1096–1105.
- [26] 付鹏, 孙路石, 胡松, 等. 热解过程中玉米秆颗粒孔隙结构的演化[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(35): 108–113.  
Fu Peng, Sun Lushi, Hu Song, et al. Evolution of pore structure of maize stalk particles during pyrolysis[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(35): 108–113. (in Chinese with English abstract)

## Evolution of pore structure and fractal characteristics of rice husk char particles during gasification

Fu Peng<sup>1,2</sup>, Hu Song<sup>1\*</sup>, Xiang Jun<sup>1</sup>, Sun Lushi<sup>1</sup>, Bai Xueyuan<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Agricultural and Food Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 430074, China)

**Abstract:** The changes in pore structure and fractal characteristics of rice husk char particles during gasification were studied by N<sub>2</sub> physisorption method and scanning electronic microscopy (SEM). The results showed that the adsorption isotherms of rice husk gasified chars were all type II isotherms with hysteresis loops, indicating that the chars consisted of continuous and complete system of pores. As the gasification conversion rate increased, the BET surface area and micropore area first increased to reach the maxima of 210.45 and 147.14 m<sup>2</sup>/g at the conversion of 48.6% and then decreased. Pore volume showed a similar tendency to BET surface area. The average pore diameter decreased significantly and then increased slowly with increase of gasification conversion rate and reached the minimum of 2.94 nm at the conversion rate of 35.4%. The fractal Frenkel-Halsey-Hill (FHH) model was capable of predicting the pore surface fractal characteristics of the gasified char particles. The evolution of pore surface fractal dimension ( $D_s$ ) was opposite to that of average pore diameter ( $d_{ave}$ ). There was a good linear relationship between  $D_s$  and  $d_{ave}$ . The results can provide valuable information for the numerical simulation and the optimization of operating parameters of the actual biomass gasification process.

**Key words:** biomass, pore structure, fractals, rice husk char, gasification