

文章编号 : 0253 - 2409(2005)02 - 0199 - 06

生物质流化床富氧气化的实验研究

赵先国^{1,2}, 常 杰¹, 吕鹏梅¹, 王铁军¹

(1. 中国科学院 广州能源研究所 广东 广州 510640 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要 : 在常压流化床装置上进行了生物质在富氧条件下定向气化的实验研究。实验主要考察了氧的当量比和氧体积分数对气化工组成、碳转化率和气体热值的影响。当量比值是与温度紧密联系的一个量, 本实验主要通过调节进料量来改变它的值, 随着当量比的变化(0. 21 ~ 0. 29) 燃气成分也会改变, 其中变化最大的是 H₂、CO。H₂ 体积分数显著增加, CO 和 CH₄ 体积分数有降低的趋势, 使燃气热值降低; 氧体积分数是富氧气化过程中较重要的参数, 在实验研究的范围内, 发现增大氧气体积分数可以提高 H₂ 体积分数及有利于调节 H₂/CO(体积分数) 的比值。当氧气体积分数从 21% 提高到 45% , H₂ 体积分数从 20% 增加到 27. 7% , H₂/CO(体积分数) 从 0. 38 增加到 0. 75 , 比较接近合成液体燃料的气体比值。

关键词 : 生物质 ; 流化床 ; 富氧 ; 气化

中图分类号 : TK6 文献标识码 : A

生物质是一种理想的可再生能源, 由于它的广泛性、可再生性、清洁性而受到人们的关注^[1-6]。生物质气化制燃料气是一种先进的生物质能转换方式, 按气化介质可分为空气气化、富氧气化、水蒸气气化、H₂ 气化等。由于空气作为气化介质的经济性和便利性, 使得空气气化的应用较为普遍^[2]。空气中含有大量的惰性气体 N₂, 使得气化效率和气化工的热值都很低, 只有 4 MJ/m³ ~ 6 MJ/m³^[5], 并且焦油质量分数比较高, 不利于工业利用。

富氧气化的原理与空气气化相同, 它提高了空气中氧的体积分数, 降低了气化介质中 N₂ 的体积分数, 减少气化反应所需的气化剂体积, 能明显提高气化效率和气体热值, 燃气的特点是 CO、H₂ 较高, CH₄ 较低。由于富氧气化的反应温度易于调节, 气体产量较高, 气化效率也相应提高。国外对富氧气

化的研究比较多, 如美国夏威夷自然能源研究所正在进行一种生物质气化 - 合成甲醇的研究, 其第一步就是采用氧气气化的方法。国内吴创之等也对生物质富氧气化的特性进行了研究, 主要从气化结果、经济性方面给出了富氧气化的最佳工况^[6]。本文主要从富氧气化的角度对生物质的定向气化进行了研究, 生物质的定向气化是以生产合成气为最终目的, 要尽可能提高混和气中 H₂、CO 和 CO₂ 的体积分数, 以减轻后续重整变换的难度^[7]。

1 实验部分

1. 1 气化原料和床料 为了提高流化床内的传热和流化质量, 床内加入了 40 g 的工业用沙, 粒度为 60 目 ~ 80 目。实验原料为某锯木厂的松木锯末, 粒度为 40 目 ~ 60 目, 其工业分析和元素分析结果如表 1 所示。

表 1 松木锯末的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and analysis of pine sawdust

Proximate analysis w / %				Ultimate analysis w / %				Q _{gw} ^{ad} (MJ · kg ⁻¹)	
V	FC	A	M	C	H	O	N		S
82. 29	17. 16	0. 55	8	50. 54	7. 08	41. 11	0. 15	0. 57	20. 54

1. 2 实验装置 实验装置由蒸汽发生器、给料装置、鼓泡流化床、电加热元件、旋风分离器、冷凝系统和测量系统组成, 如图 1 所示。常压鼓泡流化床总

高为 1 400 mm, 下部内径为 40 mm, 上部内径为 60 mm。上、下部外侧各有一个圆柱型电炉, 分别由温控仪控制温度, 并用保温材料隔热, 最高设计工作

收稿日期 : 2004-08-25 ; 修回日期 : 2004 - 12 - 07

基金项目 : 国家自然科学基金(20206031) ; 广东省自然科学基金(010876)。

联系作者 : 常 杰, Tel 020 - 87057760 E - mail Changjie@ms. giec. ac. cn.

作者简介 : 赵先国(1979 -) 男, 湖北荆门人, 硕士研究生, 热能工程专业。E - mail : zhaoxg@ms. giec. ac. cn.

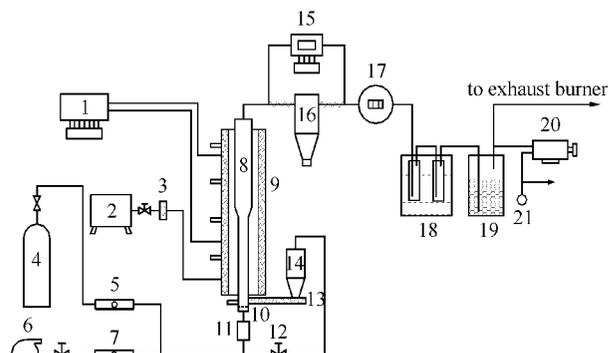


图1 流化床生物质气化系统流程图

Figure 1 Schematic diagram of biomass oxygen-rich gasification in a fluidized bed

1 - PID temperature controller 2 - steam generator 3 - steam flowmeter 4 - oxygen bottle 5 - flowmeter 6 - air compressor 7 - flow meter 8 - fluidized bed 9 - electric furnace 10 - air distributor 11 - air - preheater 12 - valve 13 - screw feeder 14 - biomass hopper 15 - temperature control 16 - cyclone 17 - flue gas meter 18 - dry ice trap 19 - cotton filter 20 - gas sample pump 21 - gas sample bag

温度可达到 1 000 °C。在流化床整个高度上均匀分布有 5 个测温、测压点,用以测量床内温度及监控床内的流化状态。

实验用的生物质原料装在料斗里面,通过螺旋进料器(13)向流化床送入,进料器的给料速度由调速器控制。在通入气化介质的管道上引一个支路,接到料仓的顶部,保持料仓压力与反应器压力相等,防止气化室内的气体反窜,使物料能顺利进入流化床。为防止在预加热床的时候,进料管内的生物质物料过早发生热解,在进料管外侧焊接冷却水管。

1.3 实验方法 燃料中水分的质量分数对生物质气化的影响很大,过多的水分将需要提供更多气化介质来维持过程中的温度,致使碳转化率的增加、焦油质量分数的减少,热值和干冷气效率降低^[8]。为了每次实验有可比性,实验前都先将木粉放在 105 °C 的烘箱里烘 3 h ~ 4 h,保持木粉中水质量分数在 8% 左右。预热流化床和空气预热器温度到设定温度,向反应器里面通入一定比例的空气和氧气,通过控制两种气体的流量比来控制氧气体积分数的大小。

表2 几组典型工况下实验结果

Table 2 Experimental results of several representative operating conditions

Run number	1	2	3	4	5	6	7	8
Air $q_v / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.4	0.45	0.35
Oxygen $q_m / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	0.15	0.15	0.15	0.15	0	0.15	0.15	0.15
Volume fraction of O_2 $v / \%$	39	39	39	39	21	43	41	45
Sawdust consumption $q_m / (\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	1.24	1.14	1.05	0.9	0.68	0.9	0.97	0.97
ER	0.21	0.23	0.25	0.29	0.26	0.27	0.26	0.26
Temperature $t / ^\circ\text{C}$	700	700	751	750	740	800	724	740
Mean gas composition $v / \%$ (dry inert - free)								
H_2	24.14	24.8	25.6	32.03	19.57	28.05	27.25	27.77
CO	38.01	34.73	37.74	32.44	51.08	37.31	37.67	37.21
CH_4	10.31	11.37	9.92	9.33	8.63	9.42	9.83	9.37
CO_2	23.72	24.8	22.12	24.67	15.33	22.48	22.37	23.08
C_2H_4	2.89	3.18	2.7	2.31	4.03	1.84	2.16	1.71
C_2H_6	0.28	0.62	0.19	0.17	0.36	0.04	0.08	0.09
Gas LHV $Q / (\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})$	10.06	10.18	9.59	8.51	8.15	9.47	9.50	9.82
Carbon conversion $x / \%$	80.1	82.95	82.67	84.66	79.56	86.24	83.17	90.11
Gas yield $v / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	1.0	1.04	1.07	1.16	1.02	1.16	1.10	1.21

* LHV(lower heating value) = $(30.0\text{CO} + 25.7\text{H}_2 + 85.4\text{CH}_4 + 151.3\text{C}_n\text{H}_m) \times 4.2$

$$\eta_c \% = \frac{V_{\text{gs}} \times 1000 [\text{CH}_4 \% + \text{CO} \% + \text{CO}_2 \% + 2(\text{C}_2\text{H}_4 \% + \text{C}_2\text{H}_6 \% + \text{C}_2\text{H}_2 \%)]}{W(1 - X_{\text{ash}}) \times C \%}$$

where $\text{CH}_4 \%$ is used by volume percentage of gas, the same as $\text{CO} \%$, $\text{CO}_2 \%$ et al; V_{gs} — (m^3 / h) denotes gas yields per hour; W — denotes the biomass consumed per hour; X_{ash} — denotes the ash content of raw materials; $C \%$ — the carbon content in Table 1; $\eta_c \%$ — carbon conversion

当反应器中的温度稳定后,通过步进电机和螺旋进料器进料,当反应达到稳定状态后,每隔5 min取一次样,共取3次,实验结果取三次平均值。

采用科创GC-9800T型热导检测器(TCD)和GC-9800F型氢火焰离子化检测器分析气体组分,分别使用TDX-01(2 m×3 mm(OD))和Q(3 m×1/8")型色谱柱。TCD可以检测气体组分中的H₂、O₂、N₂、CO、CH₄和CO₂气体成分,FID可以检测气体中的CH₄、C₂H₄、C₂H₆等气体成分,然后通过CH₄关联两组气体成分,得到总气体成分。

2 实验结果和讨论

流化床生物质气化过程主要经历物料的干燥、裂解、氧化反应和还原反应,由于气化过程比较复杂,影响因素也比较多,本文重点考察当量比(ER)和氧体积分数对气化工况的影响,在富氧条件下ER被定义为单位生物质在气化过程中所消耗的氧气量与完全燃烧所需要的理论氧气量之比。不同条件下实验结果如表2。

2.1 不同ER值情况下气化结果 实验过程中固定氧气体积分数在40%,改变进料量,改变ER值,观察气体成分的变化趋势,实验结果见图2。

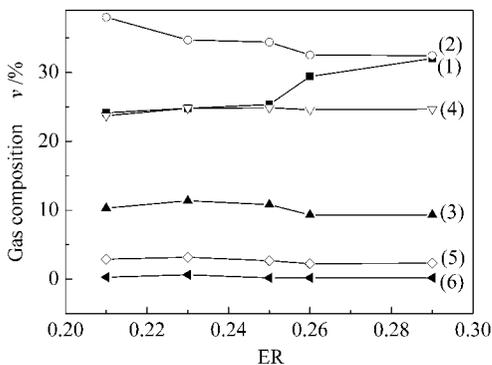
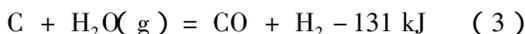


图2 ER值对气体成分的影响

Figure 2 Effect of ER on gas composition

(1) H₂ (2) CO (3) CH₄ (4) CO₂ (5) C₂H₄ (6) C₂H₆

ER的影响不是独立的,它与运行温度是相互联系的,高的ER值对应于高的气化温度^[2]。从图中可以看出,各种气体成分的变化趋势明显不同,随着ER值的增加,H₂体积分数也随之增加,这是因为H₂主要是由热解和下面的水气转换反应得到^[8]:



上述反应都是吸热反应,温度升高有利于H₂生

成^[9]。ER的增加提高了生物质用于氧化反应的量,从而提高了流化床反应器内的温度,使得还原反应向生产H₂的方向移动。当ER从0.21变到0.25时,氢气体积分数变化不大,当从0.25变到0.29时,氢气体积分数有明显变大的趋势,与Javier等^[10]实验现象相似,可以解释为由于温度影响,使得二次反应程度变深,使更多的焦油发生裂解反应^[11],提高了H₂体积分数。如ER值过大,则气化产生的可燃性气体与氧气发生氧化反应,降低了气体热值。从图中可以看出,随ER的增加CO总趋势是减少的,CO发生水蒸气转化反应和氧化反应的趋势加强,温度越高越不利于CO的生成。CO₂的体积分数随温度的升高略有升高,但变化不显著。C₂H₄和C₂H₆都随着ER的升高而减少,这是由于ER升高使温度升高,使得高碳烃的热解和重整反应加强。

图3和图4分别是碳的转化率和热值与ER值的关系,可以看出,ER值对碳转化率和热值的影响是不同的。提高气化介质的量,使得有更多裂解后的残碳发生水蒸气气化反应和氧化反应,提高了碳的转化率^[12]。在提高ER值的同时,更多的碳生成了

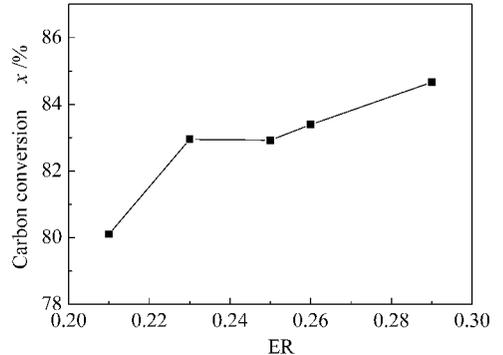


图3 碳转化率与ER值的关系

Figure 3 Effect of ER on conversion of carbon

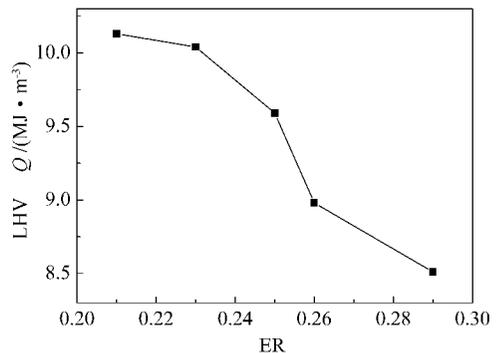
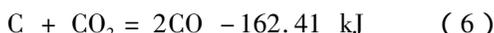
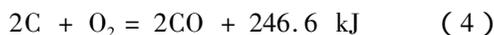


图4 气体热值与ER值的关系

Figure 4 Effect of ER on LHV

CO₂,使得 CO 体积分数降低,产气热值也随之降低。

2.2 不同氧体积分数情况下气化结果 本文的主要目的是考察富氧气化对生物质定向气化的影响,所以选择氧体积分数为 0%~45% 时合成气的变化情况,并考察了几种主要气体比值随氧体积分数变化。提高氧气体积分数,主要是为了减少气化介质中的氮的体积分数,与纯空气气化相比,反应温度提高,反应速率加快,热效率提高,气体热值增加,气体成分与空气气化有很大的不同。为了使实验具有可比性,在实验过程中,选定一个 ER 值(0.26)保持不变,仅改变氧气体积分数,观察改变氧体积分数对产气的影响。图 5 到图 6 显示了氧体积分数对实验结果的影响。当氧体积分数从 21% 逐渐变化到 45% 时,气体成分中变化情况最大的是 CO,其次是 H₂ 和 CO₂,CH₄ 和 C₂ 的体积分数变化不大。CO 在空气气化(氧体积分数 21%)的时候体积分数高达 50% 多,随着氧体积分数的逐步增加,CO 体积分数逐步稳定到 35% 左右。在碳与氧的反应中,可能有几种不同的控制阻力,主要有温度、颗粒尺寸、气体与颗粒之间的相对速度。在该流化床内,由于气化剂的停留时间比较短,气体与颗粒之间的相对速度比较大,可以认为扩散作用是主要控制阻力,碳与氧主要发生如下一次反应(4)、(5)和二次反应(6):



在一般情况下,活化能 $E_6 > E_5 > E_4$,在同一温度下,平衡常数 $K_4 > K_5 > K_6$ 。在较高温度时,反应(6)起主导作用^[12]。当提高氧体积分数时生成的 CO 在碳表面附近容易与氧发生反应生成 CO₂,使 CO₂ 体积分数有所提高,并使得反应器内温度升高,有利于 H₂ 的生成及大分子碳氢化合物的二次热解。CH₄ 体积分数有增大的趋势,但变化不大。由于氧体积分数的改变对于 CO 的体积分数影响比较大,所以 H₂/CO、CO/CO₂ 都随氧体积分数有较大变化,而 CH₄/H₂ 变化缓慢。H₂/CO 是评价生物质气化燃气的一个很重要的指标,随着 O₂ 体积分数的增大, H₂/CO 从 0.38 增加到 0.75,与工业上合成二甲醚的 H₂/CO 比值比较接近,在通过进一步的净化重整后,可以直接用来合成二甲醚;CH₄/H₂ 的趋势是降低的,从 0.44 降低到 0.34,CH₄/H₂ 是与热解产物中的高碳烃裂解相关的一个量^[13],高的 CH₄/H₂ 意味着二次反应发生的不完全,可以看出氧

体积分数的提高有利于二次反应的进行;CO/CO₂ 也是随着氧体积分数的增加而降低,从空气气化时的 3.33 减小到 1.61,是因为更多的 CO 发生了氧化反应。

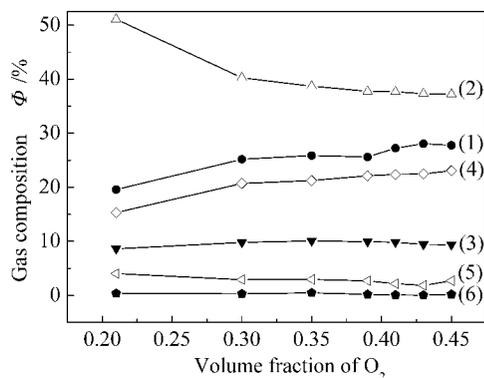


图 5 氧体积分数对气体成分的影响

Figure 5 Effect of volume fraction of oxygen on gas composition

(1) H₂ (2) CO (3) CH₄ (4) CO₂ (5) C₂H₄ (6) C₂H₆

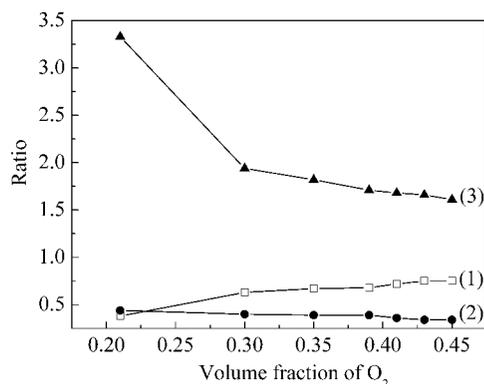


图 6 氧气体积分数对不同气体成分比值的影响

Figure 6 Effect of volume fraction of oxygen on several gases ratio

(1) H₂/CO (2) CH₄/H₂; (3) CO/CO₂

3 结语

(1) ER 值是与温度紧密相关的一个量,它对各种气体成分、碳转化率和热值的影响是不同的。在实验范围内,随着 ER 值增加 H₂ 的体积分数增加了 25%,CO 和 CH₄ 的体积分数略有降低;在 ER 从 0.2~0.3 变化时,碳转化率会从 80% 增加到 85%,可以看出 ER 对提高碳转化率有积极的影响,但气体的热值会降低,从 10.13 MJ/m³ 降到 8.51 MJ/m³,可以根据实际工况选择一个最佳 ER 值。

(2) 通过改变 O₂ 体积分数,可以调整碳与氧发生反应时 CO 与 CO₂ 的比值,进而影响到 H₂/CO、

CO/CO₂ 的比值,可以看出,加入氧气,可以调整生物质定向气化制取合成燃料气有一定的参考意义。物质气化的各气体之间的比值,这对于实现生物

参考文献:

- [1] 马隆龙,吴创之,孙立. 生物质气化技术及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 1-4.
(MA Long-long, WU Chuang-zhi, SHUN Li. Introduction of biomass gasification and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 1-4.)
- [2] 吕鹏梅,常杰,熊祖鸿,等. 生物质在流化床中的空气-水蒸气气化研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 305-310.
(LÜ Peng-mei, CHANG Jie, XIONG Zu-hong, et al. An experimental research on biomass air-steam gasification in a fluidized bed[J]. Journal of Fuel Chemistry And Technology, 2003, 31(4) 305-310.)
- [3] 王智微,唐松涛,苏学泳,等. 流化床中生物质热解气化的模型研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(4) 342-346.
(WANG Zhi-wei, TANG Song-tao, SU Xue-yong, et al. A study on model from biomass pyrolysis and gasification in fluidized bed[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(4) 342-346.)
- [4] 郭建维,宋晓锐,崔英德. 流化床反应器中生物质的催化裂解气化研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(4) 319-322.
(GUO Jian-wei, SONG Xiao-rui, CUI Ying-de. Catalytic pyrogasification in a fluidized bed reactor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(4) :319-322.)
- [5] SCHUSTER G, LOFFLER G. Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study[J]. Bioresource Technol, 2001, 77(1): 71-79.
- [6] DELGADO J, AZNAR M P, CORELLA J. Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(5): 1535-1543.
- [7] 吴创之,阴秀丽,徐冰燕,等. 生物质富氧特性研究[J]. 太阳能学报, 1997, 18(3): 237-242.
(WU Chuang-zhi, YIN Xiu-li, XU Bing-yan, et al. The performance study of biomass gasification with oxygen-rich air[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 1997, 18(3) 237-242.)
- [8] 朱锡峰. 生物质气化制备合成气的研究[J]. 可再生能源, 2002, 6(1): 7-10.
(ZHU Xi-feng. The conversion of biomass into synthesis gas[J]. Renewable Energy, 2002, 6(1): 7-10.)
- [9] VAN DER DRIFT A, VAN DOORN J, VERMEULEN J W. Ten residual biomass fuels for circulating fluidized bed gasification. Biomass and Bioenergy, 2001, 20(1) 45-56.
- [10] 苏学泳,王智微,程从明,等. 生物质在流化床中的热解和气化研究[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(4) 298-305.
(SU Xue-yong, WANG Zhi-wei, CHENG Cong-ming, et al. Study on biomass rolysis and gasification in a fluidized bed[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(4) 298-305.)
- [11] JAVIER Gil, MIGUEL A Caballero, JUAN A Martin, et al. Biomass gasification with air in a fluidized bed: effect of the in-bed use of dolomite under different operation conditions[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(11) 4226-4235.
- [12] 周劲松,王铁柱,骆仲决,等. 生物质焦油的催化裂解研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2): 144-148.
(ZHOU Jin-song, WANG Tie-zhu, LUO Zhong-yang, et al. Catalytic Cracking of Biomass Tar[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(2) 144-148.)
- [13] 孙学信,陈建原. 煤粉燃烧物理化学基础[M]. 武汉:华中理工大学出版社,1991. 106-110.
(SHUN Xue-xin, CHEN Jian-yuan. Physical Chemistry Foundation of Coal combustion[M]. WU Han: Huazhong University of Science & Technology Press, 1991. 106-110.)
- [14] LI X T, GRACE J R, LIM C J, et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed[J]. Biomass Bioenergy, 2004, 26(2): 171-193.

Biomass gasification under O_2 – rich gas in a fluidized bed reactor

ZHAO Xian – guo^{1 2} , CHANG Jie¹ , LÜ Peng – mei¹ , WANG Tie – jun¹

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China ;*

2 . *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)*

Abstract : Biomass gasification under O_2 – rich gas was carried out in a fluidized bed reactor. The effects of equivalence ratio and volume fraction of oxygen on gas composition , carbon conversion and low heating value (LHV) of fuel gas were investigated through a series of experiments. Equivalence ratio (ER) is closely related to the bed temperature changed by adjusting the feeding rate. When ER varied from 0.21 to 0.29 , the gas compositions were changed. The volume fraction of hydrogen increases apparently when the volume fraction of reducing species , such as CO and CH_4 , decreases. The volume ratio of oxygen is a very important variable to the biomass gasification. It is concluded that increasing volume fraction of oxygen improves the volume fraction of H_2 and contributes to adjust H_2/CO ratio to an appropriate value. When the volume fraction of hydrogen is increased from 20% to 27.7% , H_2/CO ratio is improved from 0.38 to 0.75 , which is adequate to synthesize the liquid fuel.

Key words : biomass ; fluidized bed ; oxygen – rich ; gasification

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (20206031) ; Natural Science Foundation of Guangdong Province (010876) .

Corresponding author : CHANG Jie , Tel 020 – 87057760 E – mail Changjie@ms.giec.ac.cn.

Author introduction : ZHAO Xian – guo (1979 –) , male , Master student , engaged in thermal engineering.
E – mail : zhaoxg@ms.giec.ac.cn.