

生物质固定床两步法气化技术*

闫桂焕¹ 孙荣峰¹ 许敏¹ 关海滨¹ 张卫杰² 李晓霞²

(1. 山东省科学院能源研究所, 济南 250014; 2. 山东省生物质气化技术重点实验室, 济南 250014)

【摘要】 在分析焦油形成机理和裂解条件的基础上提出了一种高效的低焦油生物质气化技术。该技术将生物质低温热解和高温气化两个过程分开进行,且要求热解发生于350~500℃之间,气化温度控制在1000℃左右,气化剂当量比大约为0.3。分步气化保证了焦油强化裂解的高温条件,使其充分裂解为小分子不凝性可燃气体,从而降低了可燃气体中基础焦油质量浓度,提高了燃气品质。该工艺可使燃气中基础焦油质量浓度降低到20 mg/m³以下。

关键词: 生物质 两步法气化 热解 低焦油

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)04-0101-04

Two-step Gasification Technology of Biomass in Fixed Bed

Yan Guihuan¹ Sun Rongfeng¹ Xu Min¹ Guan Haibin¹ Zhang Weijie² Li Xiaoxia²

(1. Energy Research Institute, Shandong Academy of Sciences, Ji'nan 250014, China

2. Key Laboratory for Biomass Gasification Technology of Shandong Province, Ji'nan 250014, China)

Abstract

A novel and efficient low-tar gasification technology was put forward based on the mechanics of tar generation and pyrolysis. This technology contains such two separate sub-process as pyrolysis occurring between 350℃ and 500℃, and gasification reacting in the high temperature condition about 1 000℃. The high-temperature gasification ensures the tar pyrolyze into small molecule non-condensable gases with the equivalence ratio of gasification agent about 0.3. As a result, the quality of biogas is highly improved and the mass concentration of original tar in the biogas is significantly reduced below 20 mg/m³.

Key words Biomass, Two-step gasification, Pyrolysis, Low tar

引言

气化是生物质能主要利用形式之一,但在气化过程中焦油是不可避免的伴生物。焦油在高温时呈气态,与可燃气体完全混合,而在低温(一般低于200℃)时凝结为液态,堵塞输气管道,严重影响后续设备的稳定运行,从而限制了生物质气化技术的大规模商业化应用^[1]。

关于如何有效降低生物质气化过程中基础焦油质量浓度的文献报道已不少。吕鹏梅等提出炉内催化裂解方法^[2],但该方法由于催化剂的使用寿命、

应用成本等问题并未得到广泛应用。赖艳华等在气化炉中通过两段供风的方式来降低燃气中焦油的含量^[3]。文献[4]中设计了一种两段式气化炉,可将气体中焦油质量浓度降低到50 mg/m³。Chen等借助实验室循环流化床气化炉提出一种“多级”气化的概念,在脱除焦油上取得了一定效果^[5]。Cao等提出了一种两段复合式生物质空气气化器的概念,并在实验室流化床反应器上得到了初步验证^[6]。文献[7]中提出了一种两段式生物质气化技术,可以明显减少燃气中焦油质量浓度,提高气体品质。

国内生物质分步式气化技术的研究起步较晚,

收稿日期:2009-08-20 修回日期:2009-09-14

*“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAD07A0302)、国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2009AA05Z214)和山东省自主创新重大专项(2006GG1107010)

作者简介:闫桂焕,助理研究员,主要从事生物质能利用研究, E-mail: yanguihuan@163.com

资料报道少。本文在分析焦油形成机理和裂解条件的基础上,重点介绍两步法气化工艺,并借助现有装置进行相关试验研究,验证工艺路线的可行性。

1 焦油的特性与形成机理

焦油是一种可冷凝烃类物质的复杂混合物。各种生物质原料被加热时,分子键断裂产生的较大分子物质被认为是初级焦油。由于温度等因素的影响,初级焦油并不稳定,进而形成二级焦油、三级焦油^[8-9]。焦油性质的不稳定性,导致了其成分非常复杂,目前已确定的组分就有上百种,包括多种链烃、环烃、芳香烃等,其中质量分数大于5%的有7种,即苯、萘、甲苯、二甲苯、苯乙烯、酚、茚。

在生物质气化过程中,焦油生成于热解阶段。当原料被加热到200℃以上时,组成生物质的纤维素、半纤维素和木质素等成分开始发生热分解,生成焦炭、木醋酸、焦油和气体。在生物质热化学转换中,焦油的数量主要与转换温度、气相停留时间及加热速率有关。一般而言,在500℃左右时焦油产量最多,高于或低于这一温度,焦油都相应减少^[10]。研究表明,温度越高、气相停留时间越长,焦油裂解越充分,焦油量就越少^[11-13]。

2 低焦油生物质气化工艺

生物质气化过程包括干燥、热解、燃烧和还原几个过程,焦油产生于热解阶段而在高温区发生分解。为了保证焦油的充分裂解,就应该延长气体在高温区的停留时间,正是基于这一特征,提出了一种实现低焦油生物质气化的新工艺。

该工艺将生物质气化过程中的干燥、热解、燃烧和还原几个过程相对分开进行,保证大分子焦油类物质在高温区充分裂解为小分子不凝性气体,形成“多级”气化过程。具体工艺路线如图1所示。

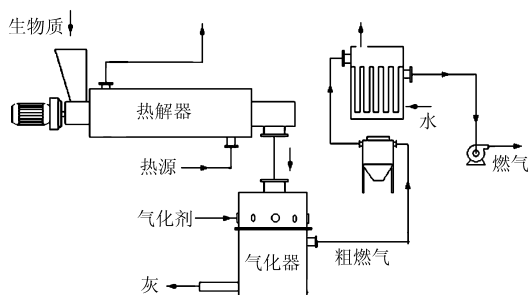


图1 两步法生物质气化工艺路线

Fig. 1 Flowchart of two-step gasification of biomass

生物质原料经过简单破碎后首先送入热解器中,由外热源加热至350~500℃发生热解反应;热解后的产物(热解气和残碳)进入气化器,与此时上

部通入的气化剂发生强烈的氧化燃烧反应,气化剂当量比约为0.3,热解气中的焦油通过约1000℃的高温区时发生裂解而消失,裂解后的气体通过下部碳层,经还原反应完成气化,得到含一氧化碳、氢、甲烷等可燃成分的低热值燃气。燃气经过冷却净化后即可满足多种使用要求,如发电、供气、作化工合成气等。

热解产生的初级焦油在高温燃烧区发生分解,即焦油的二次裂解,其主要特征是:①焦油的一部分缩聚转化为焦炭。②焦油发生裂解反应,生成CO、H₂、CH₄等。在二次裂解的初期主要是焦油中环烷烃的裂解、焦油大分子内桥键的断裂(分解为较小的焦油分子混合物)以及芳香族化合物上的极性官能团的断裂(使其极性和分子量减小)。随着裂解的进行,芳香族化合物不断发生开环反应。

该工艺的优点为:

(1) 将热解和气化过程相对分开进行,质地疏松、外形杂乱的生物质在机械力的作用下通过热解器,克服了以往固定床气化炉易产生架桥、空洞、反应不稳定的缺点,从而保证了热解反应的顺利进行。

(2) 生物质经过热解以后,形成的碳的堆积密度和流动性比生料有较大改观,热解产物可以很容易地通过燃烧区进入还原段,形成均匀稳定的高温燃烧环境,保证了焦油的充分裂解,避免了因反应不均而造成的局部结焦现象。

(3) 该工艺可使焦油质量浓度小于20 mg/m³,简化了后续净化设备,消除了水洗除焦造成的二次污染,提高了后续燃气利用系统的可靠性。

3 试验

依据上述工艺,在山东省生物质气化重点实验室中搭建了一试验台,该试验装置的加料能力为40~60 kg/h。借助该试验台,主要对两步法气化工艺路线产生的生物质燃气中焦油质量浓度、飞灰特性及气体成分进行初步探索研究,以期验证工艺路线的可行性。

结合当地条件,试验使用自然风干条件下的玉米芯为原料,其含水率在10%~15%之间,无需破碎,具体特性如表1所示。

表1 玉米芯的元素分析、工业分析(质量分数)

Tab. 1 Characteristic of corncob %

种类	元素分析(干基)					工业分析(干基)		
	C	H	O	N	S	V	FC	A
数值	46.29	6.24	42.12	1.07	0.10	77.68	18.14	4.18

3.1 气体成分

试验中分别以空气和富氧气体(氧气的体积分

数超过90%)为气化剂,其当量比均控制在0.3左右,热解温度为350~500℃,气化温度维持在1000℃左右。所得气体成分具体数值范围如表2所示。将试验中某一时间段的实时气体成分绘制于

图2、图3中。

从表2中可以看出,该工艺与传统固定床气化技术相比,所得生物质燃气中H₂的体积分数明显提高,CH₄体积分数有所降低,气体热值略有增加。

表2 气体成分对比表

Tab.2 Comparison of biogas composition

气化剂	燃气成分/(%) (体积分数)						燃气热值 /MJ·m ⁻³
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	
空气	14~20	12~20	1.0~2.5	12~25	45~60	<1.0	4.2~5.0
富氧气体	26~38	26~38	0.5~2.0	16~25	8~10	<1.0	7.0~9.5

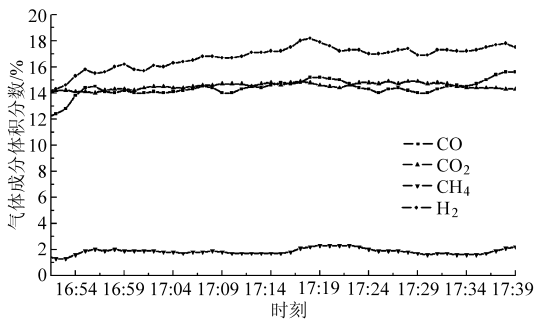


图2 空气气化时气体成分变化曲线

Fig.2 Biogas composition curve of air gasification

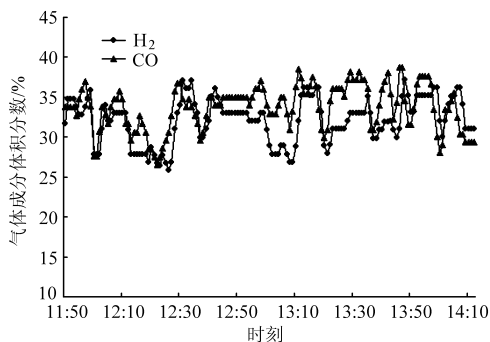


图3 富氧气化时主要气体成分变化曲线

Fig.3 Main composition curve of biogas with oxygen-rich air gasification

3.2 焦油含量

一般来讲,传统工艺时下吸式气化炉出口燃气中焦油平均质量浓度约2 g/m³,流化床为6 g/m³,而上吸式气化炉最高,约50 g/m³[3]。长期运行经验表明,即使经过后续水洗、喷淋及电捕等处理后,1 m³燃气中的焦油仍有上百毫克,不能满足发电机组和民用燃气使用的要求。而采用两步法气化工艺,即将热解和气化过程相对分开进行,所得燃气中基础焦油质量浓度明显降低。

通过控制通入气化炉中氧化剂的数量,可以控制高温区的温度,从而降低焦油的含量。试验证明,当氧化区的温度低于900℃时,焦油裂解不充分,燃气中基础焦油质量浓度仍在1 g/m³以上,给后续净

化带来一定的困难,影响燃气的正常使用。当氧化区的温度在1000℃左右时,焦油基本上得到裂解,1标准m³燃气中焦油含量仅为几十毫克,粗燃气经过简单的净化和冷却后基本上能够满足居民用气或发电的要求。当氧化区的温度在1100℃左右时,焦油几乎完全裂解,燃气中的焦油质量浓度小于10 mg/m³,但过高的温度会带来另一个问题,即燃气中炭黑的数量增加。

3.3 飞灰

生物质在高温条件下燃烧会解析出一些微小炭粒,其粒径从1~100 μm不等。另外,焦油在高温下裂解也会产生炭黑,且温度越高,产生的炭黑数量越多,粒径越小。当氧化区温度为1100℃时,所产炭黑经电镜扫描发现其粒度为30~70 nm^[14]。生物质燃气中的飞灰在高温环境中容易发生团聚,从而形成较大的颗粒。对收集到的飞灰用Winner 2000激光粒度分析仪进行了检测,结果如图4所示。

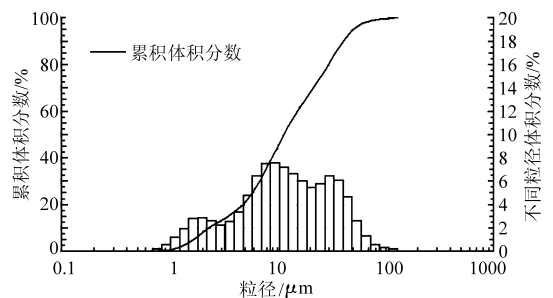


图4 燃气中飞灰粒径分布状况

Fig.4 Size distribution of dust particle in biogas

从图4可以看出,灰尘的粒径分布范围为0.6~120 μm,主要集中在2~50 μm之间,小于50 μm的颗粒累积体积分数达到了94.33%,平均粒径为17.5 μm。

高温环境能够使焦油充分裂解,但温度过高会产生很多细小炭黑,图4显示,即使发生团聚飞灰的粒径也基本都在50 μm以下。大量微米级的炭黑会给后续的净化、冷却带来一定的困难。

4 结 束 语

提出一种有效降低生物质气化过程中焦油含量的工艺路线。该工艺将生物质气化过程中的低温热

解和高温气化两个过程相对分步进行,实现“多级”气化,保证了焦油裂解的高温环境,使焦油裂解为小分子不凝性可燃气体。该工艺可使燃气中基础焦油质量浓度降低到 20 mg/m^3 以下。

参 考 文 献

- 1 杨国来. 生物质在流化床中的催化气化焦油及裂解的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
Yang Guolai. The experimental study of biomass catalytic gasification and tar cracking in fluidized bed gasifier[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- 2 Lü P M, Yuan Z H, Wu C Z, et al. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(4): 1132 ~ 1139.
- 3 赖艳华, 吕明新, 马春元, 等. 两段气化对降低生物质气化过程焦油生成量的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(5): 478 ~ 481.
Lai Yanhua, Lü Mingxin, Ma Chunyuan, et al. Research on the influence of two stage gasification on reducing the tar content of gas of biomass gasification[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2002, 8(5): 478 ~ 481. (in Chinese)
- 4 Bui T, Loof R, Bhattacharya S C. Multi-stage reactor for thermal gasification of wood[J]. Energy, 1994, 19(4): 397 ~ 404.
- 5 Chen G, Andries J, Spliethoff H, et al. Biomass gasification integrated with pyrolysis in a circulating fluidised bed[J]. Solar Energy, 2004, 76(1 ~ 3): 345 ~ 349.
- 6 Cao Y, Wang Y, Riley J T, et al. A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(4): 343 ~ 353.
- 7 Henriksen U, Ahrenfeldt J, Jensen T K, et al. The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier[J]. Energy, 2006, 31(10 ~ 11): 1542 ~ 1553.
- 8 陈雷, 张晓东, 赵保峰. 生物质焦油催化裂解研究进展[C] // 2007 中国生物质能科学技术论坛, 2007: 280 ~ 282.
Chen Lei, Zhang Xiaodong, Zhao Baofeng. Research of development on catalytic cracking of biomass tars[C] // 2007 Forum of Biomass Energy Science & Technology in China, 2007: 280 ~ 282. (in Chinese)
- 9 Milne T A, Abatzoglou N, Evans R J. Biomass gasifier “tars”: their nature, formation and conversion[R]. National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- 10 Sun L, Xu M, Sun R F. Indirectly heated pyrolysis for selected biomass materials[C] // Proceedings of the ASME Turbo Expo 2004. Vienna, 2004, 7: 179 ~ 183.
- 11 Bhattacharya S C, Mizanur Rahman Siddique A H Md, Hoang-Luong Pham. A study on wood gasification for low-tar gas production[J]. Energy, 1999, 24(4): 285 ~ 296.
- 12 Sascha R A K, Wolter Prins, Bram van der Drift, et al. Principles of a novel multistage circulating fluidized bed reactor for biomass gasification[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(3 ~ 6): 725 ~ 731.
- 13 Paolo De Filippis, Carlo Borgianni, Martino Paolucci, et al. Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor [J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27(3): 247 ~ 252.
- 14 李晓霞, 闫桂焕, 孙荣峰, 等. 生物质燃气高温过滤材料的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1389 ~ 1392.
Li Xiaoxia, Yan Guihuan, Sun Rongfeng, et al. Research on several high temperature-resistant filter materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(10): 1389 ~ 1392. (in Chinese)