

生物质流化床富氧-水蒸气气化制备合成气研究*

苏德仁^{1,2} 周肇秋¹ 谢建军¹ 朗林¹ 阴秀丽¹ 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

【摘要】 使用不同含水率的木粉为原料,以 180 ~ 270 kg/h 的进料速度在内径 0.5 m、高 9 m 的常压流化床气化炉上进行了富氧-水蒸气气化制备合成气实验。考察了当量比、水蒸气配比、二次风以及原料含水率对气化温度、燃气组分、低位热值、气体产率、气化效率和碳转化率等参数的影响。结果显示:当量比为 0.25 ~ 0.27 之间,水蒸气配比 0.4 时, H₂ 含量最高可达 28.7%, H₂/CO 为 0.94, 燃气热值 9.9 MJ/m³, 气化效率大于 75%, 碳转化率大于 97%; 提高二次风比率可明显降低焦油含量,在总当量比 0.29、二次风比率 25% 时焦油含量为 49 mg/m³; 原料水分增加, 气体质量下降, 含水率以不超过 20% 为宜。

关键词: 生物质气化 流化床 富氧 水蒸气

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)03-0100-05

Biomass Oxygen Enriched-steam Gasification in an Atmospheric Fluidized Bed for Syngas Production

Su Deren^{1,2} Zhou Zhaoqiu¹ Xie Jianjun¹ Lang Lin¹ Yin Xiuli¹ Wu Chuangzhi¹

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

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

Biomass gasification with steam-oxygen enriched air in an atmospheric fluidized bed gasifier was studied. The gasifier was 9 m high with the bed diameter of 0.5 m. Sawdust with different moisture contents was used as feedstock, and it was fed into the gasifier at flow rates of 180 ~ 270 kg/h. The effects of equivalence ratio, steam to biomass ratio, secondary flow ratio and feedstock moisture on the bed temperature, gas compositions, tar content, lower heating values, gas yield, carbon conversion efficiency and cold gas efficiency were investigated. The results showed under the operating conditions of ER is 0.25 ~ 0.27 and S/B = 0.4, the following syngas was obtained: H₂ content of 28.7%, H₂/CO ratio of 0.94, low heating value of 9.9 MJ/m³, cold gas efficiency was more than 75%, carbon conversion efficiency was more than 97%; a second flow ratio of 25% at the ER of 0.29 can significantly reduce the tar content to 49 mg/m³, but hardly improve the quality of the gas produced; the rise of the feedstock moisture content caused a significant increase in CO₂ content and a reduction in H₂ and CO contents, and the moisture content is expected not to exceed 20%.

Key words Biomass gasification, Fluidized bed, Oxygen enriched air, Steam

引言

生物质气化后可转化为含有 H₂、CO、CH₄ 的可

燃气体。空气气化是最常用的气化技术,但燃气中含有大量 N₂,只适用于供热或发电^[1~2];氧气气化排除了 N₂ 的稀释效应,能生产 CO 和 H₂ 含量较高的

收稿日期: 2010-04-27 修回日期: 2010-06-29

* 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2007AA05Z410、2009AA05Z434)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-329)

作者简介: 苏德仁,博士生,主要从事生物质气化研究,E-mail: ddr@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 阴秀丽,研究员,博士生导师,主要从事生物质能源转化研究,E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

燃气,但纯氧成本太高;使用富氧气体代替纯氧作为气化介质,可以降低运行成本。文献[3]较早开展了富氧化气的特性研究;水蒸气气化同样能生产 H_2 和 CO 含量很高的燃气,但水蒸气气化主要是吸热反应,需要外供热源,Franco^[4] 和 Gil^[5] 等使用流化床对生物质水蒸气气化进行了实验研究;氧气-水蒸气气化综合了氧气气化和水蒸气气化的特点,既实现自供热,又减少氧气消耗量,并且可以生产富含 H_2 和 CO 的燃气。Baker^[6] 等较早使用上吸式固定床进行了富氧-水蒸气气化实验研究,Gil^[7] 等使用鼓泡流化床对氧气-水蒸气气化进行了实验研究,Manuel^[8] 等在小型鼓泡流化床上研究了富氧-水蒸气气化的特性,IGT 发展了基于氧气-水蒸气气化的 RENGAS 工艺^[9]。本文在一套流化床实验装置上进行实验,以木粉为原料,富氧气体或富氧-水蒸气为气化介质,通过考察当量比、水蒸气配比、二次风以及原料含水率对气化效果的影响,研究流化床生物质富氧-水蒸气气化的特性。

1 实验部分

1.1 原料

实验原料为广东省某木材加工厂的木粉,因天气变化,原料收到基含水率分别为 20% 和 45% 两种,经日晒烘干可降至 10%,其干燥基分子式可简化为 $CH_{1.41}O_{0.63}$ 。

1.2 实验装置

本实验所用气化反应器以常压流化床操作运行,如图 1 所示。其主体内径 0.5 m,高 9 m,沿床高分布 7 个温度测点,其中位于布风板以上 1.6 m 测点的温度 T_2 为本文主要参考温度,二次风入口位于旋风除尘器入口前,旋风除尘器分布 3 个温度测点。实验中所使用的富氧空气由变压吸附制氧设备提供,氧气浓度为 $(93 \pm 5)\%$,水蒸气由饱和蒸汽锅炉提供,温度为 $160^\circ C$ 。

1.3 实验方法

气化实验分 4 个步骤:

(1) 使用含水率为 10% 的木粉作为原料,固定进料速率,改变富氧空气通入量,考察当量比 ER 对气化效果的影响。

(2) 使用含水率为

20% 的木粉为原料,固定进料速率与富氧空气通入量,即固定 ER,改变水蒸气加入量,考察水蒸气量/生物质量 (S/B) 的比值对气化效果的影响。

(3) 以步骤(2)为基础,在二次风入口加入不同量的富氧气体,考察通入二次风与增加 ER 对气化效果影响的异同。

(4) 使用含水率为 45% 的木粉作为原料,方法与步骤(1)和(2)相同,对比含水率对气化效果的影响。

1.4 气体及焦油采集与测量

采样点位于 T_{10} 位置附近,如图 1 所示。当气化炉稳定后,炉内各测点温度的波动在 $\pm 15^\circ C$ 范围内,开始采样气体,每组实验采样 3 次,以消除随机误差。

使用科创 GC-9800T 型热导检测器(TCD)和 GC-9800F 型氢火焰离子化检测器(FID)分析气体组分,分别使用 TDX-1(2 m × 3 mm (OD)) 和 Porapak Q(3 m × 3.2 mm (OD)) 型色谱柱。

焦油采集测量采用重量分析法^[10],燃气由取样管经过加热的过滤器除去燃气中颗粒后,通过二氯甲烷吸收焦油,使用旋转蒸发器将收集到的焦油分离出来,然后在分析天平上称量,通过计算得到燃气中焦油的含量。

2 实验结果与讨论

本文根据气化装置运行实验结果,讨论当量比、水蒸气配比、二次风和原料含水率对气化效果的影响。气化实验过程的部分操作条件与实验结果如表 1 所示。

2.1 ER 的影响

当量比 ER 表征气化过程所消耗的氧气量与完全燃烧所需要的理论氧气量之比,是气化过程的重要控制参数之一,它是决定气化温度的主要参数,较高的 ER 值对应较高的气化温度。ER 对燃气中各组分含量及对燃气热值和气体产率的影响分别如图 2、图 3 所示。

由图 2 可见, H_2 含量随 ER 增加先增加后减少, CO 、 CH_4 与 C_2H_m 含量随 ER 增加而减少, CO_2 和 N_2 含量随 ER 增加而增加。ER 由 0.21 增加到 0.25,气化温度升高使裂解反应加强生成更多 H_2 ,ER 继续增加到 0.29,燃气中部分 H_2 参与了燃烧, H_2 含量反而降低;ER 由 0.21 增加到 0.29, CO 、 CH_4 和 C_2H_m 含量的总趋势是减少的,这可能是因为 ER 增加使它们参与燃烧的份额大于裂解和重整反应加强而增加的份额;随着 ER 增加, CO_2 和 N_2 含量都增加, CO_2 增加是因为更多焦炭和含碳可燃燃气参与燃烧生成 CO_2 , N_2 增加是因为气化介质中 N_2 含量增加

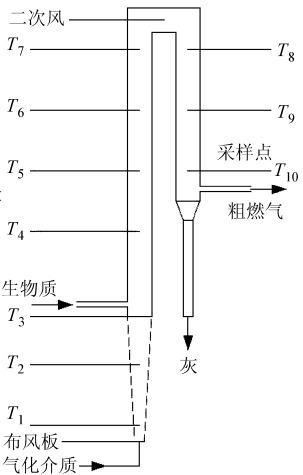


图 1 流化床气化炉示意图

Fig. 1 Schematic of fluidized bed gasifier

表 1 操作条件与实验结果

Tab.1 Operating conditions and experimental results

气化介质		富氧气体		富氧-水蒸气	
木粉	含水率/%	10	45	20	45
	进料速度/kg·h ⁻¹	180	270	240	270
操作条件	ER	0.21~0.29	0.23~0.31	0.27	0.27
	S/B/kg·kg ⁻¹	0	0	0~0.5	0.1~0.5
	T ₂ /℃	781~966	762~955	825~887	812~865
	H ₂	21.4~25.4	20.0~22.4	23.2~28.7	20.7~22.6
气体体积分数/%	CO	38.8~45.2	33.8~36.9	28.5~37.2	27.1~33.3
	CO ₂	18.5~25.7	29.3~33.2	28.9~34.7	32.6~39.3
	CH ₄	4.9~7.0	4.9~6.2	4.4~5.7	3.9~4.1
	C ₂ H _m	1.5~2.3	1.7~2.2	1.9~2.1	1.9~2.3
	N ₂	2.9~3.8	3.0~5.1	2.8~3.9	2.7~4.8
	焦油/g·Nm ⁻³	1.037~0.581	*	3.631~1.975	*
H ₂ /CO		0.53~0.59	0.58~0.62	0.62~0.96	0.68~0.76
CO/CO ₂		1.51~2.44	1.02~1.23	0.82~1.29	0.69~1.02
气体产率/m ³ ·kg ⁻¹		1.07~1.21	1.05~1.15	1.16~1.23	1.09~1.13
低位热值/MJ·m ⁻³		9.9~12.3	9.3~10.4	9.4~10.5	8.3~9.7
气化效率/%		71.8~81.4	68.4~73.8	71.4~76.9	63.6~70.6
碳转化率/%		91.1~98.8	92.8~97.9	94.9~97.1	91.1~92.9

注：* 此处未作讨论。

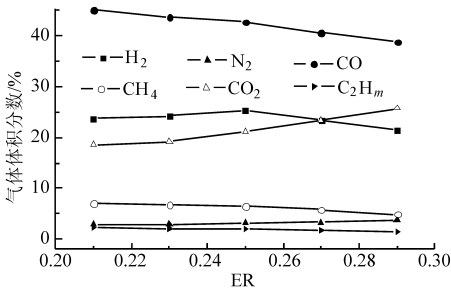


图 2 ER 对气体组分的影响 (S/B=0, 原料含水率 10%)

Fig.2 Effect of ER on gas composition

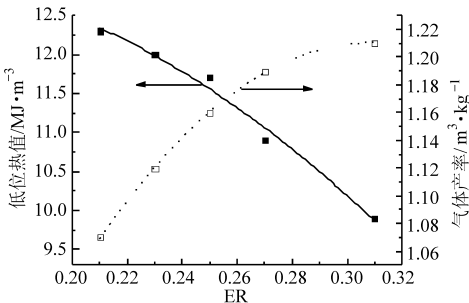


图 3 ER 对燃气热值和气体产率的影响 (S/B=0, 原料含水率 10%)

Fig.3 Effect of ER on gas yield and LHV

比率大于燃气产率增加比率。

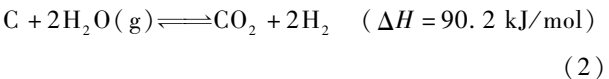
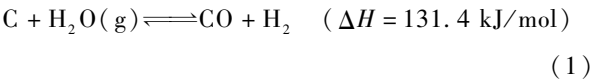
由图 3 可见,随着 ER 由 0.21 增加到 0.29,燃气低位热值由 12.3 MJ/m³降低到 9.9 MJ/m³,气体产率由 1.07 m³/kg 升高到 1.21 m³/kg。燃气热值

降低是因为 CO、CH₄和 C₂H_m明显减少,由此引起的热值降低量明显大于 H₂引起的热值提高量,气体产率提高是因为温度升高,更多热解焦和高碳烃转化为小分子气体,同时 ER 增加使燃烧反应增强生成更多不可燃气体。

ER 对气化其他参数的影响可参见表 1,ER 增加使温度升高,可提高碳转化率,降低焦油含量,但过高的 ER 值会消耗部分可燃气体,反而会降低气化效率,实验中较理想的 ER 值为 0.25。值得注意的是,在富氧-水蒸气气化中,为维持气化温度,需适当提高 ER 值,较理想的 ER 值在 0.25~0.27 间变化。

2.2 S/B 的影响

富氧气化生产的燃气热值高,但 H₂含量偏低,水蒸气的加入可有效调节燃气组分^[11]。对于富氧-水蒸气气化,S/B 是很重要的控制参数,S/B 增加会降低气化温度,但同时会促进气化过程中的重整反应,S/B 对气体组分的影响如图 4 所示。富氧-水蒸气气化过程中主要的反应包括



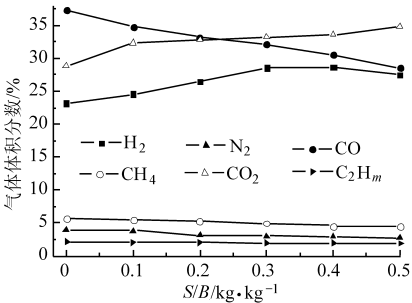
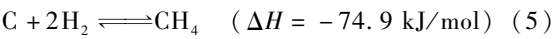
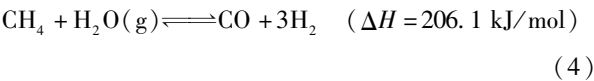
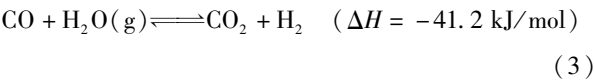


图 4 S/B 对气体组分的影响(ER 为 0.27, 原料含水率 20%)

Fig.4 Effect of S/B on gas composition

由图 4 可见, H_2 含量随 S/B 增加先增加后减少, CO 、 CH_4 、 C_2H_m 和 N_2 含量随 S/B 增加而减少, CO_2 含量随 S/B 增加而增加。当 S/B 由 0.1 增加到 0.4, 一方面 S/B 增加有利于促进反应式(1)~(4)的正向进行, 产生更多的 H_2 , 另一方面 S/B 增加使气化温度降低, 又使吸热反应式(1)、(2)和(4)减弱, 结合两方面影响, S/B 增加, 水煤气变换反应式(3)加强最明显, 生成更多 H_2 , 当 S/B 继续增加到 0.5, H_2 含量反而有所降低, 这可能是由于在 $S/B = 0.4$ 时, 水煤气变换反应式(3)基本达到平衡, 另外温度的降低还会使消耗 H_2 的反应式(5)加强, 使

H_2 含量降低; S/B 由 0.1 增加到 0.5, CO 、 CH_4 、 C_2H_m 和 N_2 含量均随之减少, CO 减少的趋势最显著, 因为增加 S/B 不仅利于消耗 CO 的水煤气变换反应式(3), 而且减弱了生成 CO 的 Boudouard 反应式(6), CH_4 和 C_2H_m 减少主要因为它们在与水蒸气之间的重整反应中被消耗, N_2 含量的减少是因为随着 S/B 的增加, 气体产率增加, 相当于 N_2 被稀释了; CO_2 随 S/B 增加而增加, 同样是因为水煤气变换反应式(3)的加强和 Boudouard 反应式(6)的减弱。

燃气热值和气体产率随 S/B 变化趋势与其随 ER 变化趋势相似, 可参见图 3 及表 1。 S/B 对气化其他参数的影响参见表 1, S/B 增加使气化温度降低, 会降低气化效率和碳转化率, 增加焦油含量, 但是 S/B 增加可以提高燃气中 H_2/CO 比值, 本实验中较理想的 S/B 值为 0.4, 此时, H_2 含量为 28.7%, H_2/CO 比为 0.94, 气体热值为 9.9 MJ/m^3 , 气体产率为 $1.22 \text{ m}^3/\text{kg}$, 气化效率为 75.2%, 碳转化率为 97.1%。然而, 对于不同水分的原料而言, S/B 的理想值可能是变化的。实验中所用含水率为 20% 的原料, 在数量上对应的 S/B 值为 0.25, 如果忽略原料中水分与水蒸气的差别, 较理想的 S/B 值为 0.65 左右。

2.3 二次风的影响

在含水率为 20% 木粉的富氧-水蒸气气化实验中, 在二次风入口通入不同流量的富氧气体, 考察二次风对气化效果的影响, 实验操作条件与结果如表 2 所示。

表 2 不同比例二次风条件的实验结果(ER 为 0.29, $S/B = 0.4$, 原料含水率 20%)

Tab.2 Experimental results of different secondary flow ratios

主风率 /%	二次风率 /%	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_8/^\circ\text{C}$	$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}/\%$	CO_2 /%	$\text{CH}_4/\%$	$\text{C}_2\text{H}_m/\%$	焦油 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
100	0	863	754	25.4	34.9	28.4	4.4	1.8	1.532
91.7	8.3	847	847	26.3	33.6	29.1	4.3	1.7	0.683
86.7	13.3	831	916	26.5	33.2	29.4	4.1	1.7	0.369
80	20	819	969	26.7	32.7	29.7	4.1	1.4	0.211
75	25	807	1 007	26.8	32.1	30.5	3.8	1.3	0.049

由表 2 可见, 在总风量相同的条件下, 通入二次风可使 C_2H_m 和焦油含量明显降低, H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 含量变化相对较小。这是因为通入二次风后, 旋风分离器内形成局部高温区域, 可显著降低焦油含量, 有效促进焦油与碳氢化合物的裂解, 并可将旋风分离器的残炭转化为气体, 减少燃气中颗粒浓度, 二次风率越高, 局部高温区域温度 T_8 越高, 焦油裂解效果越好, 水煤气变换反应也越激烈; 但同时主风量的减少使气化炉内温度降低, 减弱了气化炉内的气化反应, 这可能是加入二次风后气体组分变化不

大的主要原因。值得一提的, 在富氧气化实验中, 二次风也可使焦油含量明显降低, 但对气体组分改变更小, Narváez 等^[12]在空气气化实验中也得到类似结果, 这可能是富氧或空气气化过程中水煤气变换反应较弱的缘故。另外, 改变二次风入口结构与位置也可能改善气化效果, 这将是下一步实验内容。

2.4 原料含水率的影响

为考察原料含水率对气化效果的影响, 本文选取含水率分别为 10%、20% 和 45% 的木粉进行富氧(水蒸气)气化实验, 原料含水率对气体组分的影响

如图 5 所示。

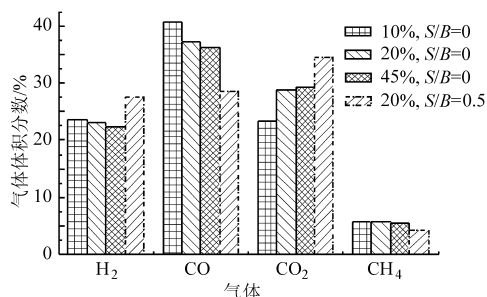


图 5 含水率对气体组分的影响(ER 为 0.27)

Fig. 5 Effect of moisture on gas composition (ER is 0.27)

由图 5 可见,随着含水率的增加,H₂和 CO 含量减少,CO₂含量明显增加,CH₄含量变化不明显,这些变化趋势在含水率由 10% 增加至 20% 时尤为明显。因为在相同的 ER 下,原料水分的增加使反应温度降低,减弱了生成 H₂和 CO 的还原反应。然而,增加原料中的水分并不等同于加入等量的水蒸气,含水率 45% 的富氧气化与含水率为 20%、S/B 为 0.5 时的富氧水蒸气气化过程相比较,加入的水在数量上接近,但原料中的含水率以常温液态加入到气化炉中,比热水蒸气带走更多的热量,气化过程中水蒸气重整反应减弱,H₂和 CO₂含量明显降低,CO 和 CH₄含量明显升高。

另外,由表 1 可见,原料含水率过高(45%)时,通过改变 ER 或 S/B 调节燃气组分效果不理想。因

为原料水分增加了原料密度,从而影响原料在气化炉内的流态化状况,维持气化反应稳定进行的最小 ER 值已经偏高,通过增加 ER 会进一步降低气体质量;而原料中的水分同时已经使水煤气变换反应接近平衡,增加 S/B 会使气化温度降低,同样会降低气体质量。除此以外,过高的含水率还会使燃气热值、气体产率、气化效率和碳转化率均明显下降。因此,在实际运行中,要制备较高质量的合成气,气化过程中又能灵活调节气体组分,并且具有较高的效率,选用的原料含水率以不高于 20% 为宜。

3 结论

(1) ER 增加使气化温度升高,可提高碳转化率,但过高的 ER 值会降低燃气中的 H₂和 CO 含量,增加 CO₂和 N₂含量,降低燃气热值和气化效率,较理想的 ER 值为 0.25 ~ 0.27。

(2) S/B 增加使 H₂和 CO₂含量提高,CO 含量降低,但这一趋势在 S/B 大于 0.4 后变缓。气体产率随 S/B 增加单调提高,燃气热值则随之明显降低。本实验中较理想的 S/B 值为 0.4。

(3) 与增加 ER 相比加入二次风,更有利于焦油的裂解,但是对燃气质量提高不大。

(4) 原料水分过高,CO₂含量明显提高,H₂含量、CO 含量、燃气低位热值、气体产率、气化效率和碳转化率均明显降低。

参 考 文 献

- 1 吴创之,马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- 2 吴创之,周肇秋,阴秀丽,等. 我国生物质能源发展现状与思考[J]. 农业机械学报,2009,40(1):91~99.
Wu Chuangzhi, Zhou Zhaoqiu, Yin Xiuli, et al. Current status of biomass energy development in China[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(1):91~99. (in Chinese)
- 3 吴创之,阴秀丽,徐冰燕,等. 生物质富氧气化特性的研究[J]. 太阳能学报,1997,18(3):237~242.
- 4 Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I, et al. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process [J]. Fuel, 2003, 82 (7): 835 ~ 842.
- 5 Gil J, Corellab J, Aznara M, et al. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution [J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 17 (5): 389 ~ 403.
- 6 Baker E, Mudge L, Mitchell D. Oxygen/steam gasification of wood in a fixed-bed gasifier [J]. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1984, 23 (4): 725 ~ 728.
- 7 Gil J, Aznar M, Caballero M, et al. Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions [J]. Energy and Fuels, 1997, 11(6):1109~1118.
- 8 Manuel C, Alberto G, Fernando B, et al. Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: process optimization by enriched air [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90 (5):677~685.
- 9 Francis S. The Hawaiian project [J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 15(3):233~238.
- 10 Brandt P, Larsen E, Henriksen U. High tar reduction in a two-stage gasifier [J]. Energy and Fuels, 2000, 14(4):816~819.
- 11 Kentaro U, Kouichi Y, Tomoaki N, et al. High temperature steam-only gasification of woody biomass [J]. Applied Energy, 2010, 87(3):791~798.
- 12 Narvéez I, Orío A, Aznar M, et al. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of produced raw gas[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, 35(7): 2110 ~ 2120.