

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.10.029

基于感应加热的生物质气化制氢试验^{*}

吉恒松 王 谦 成 珊 何志霞 王 爽

(江苏大学能源与动力工程学院, 镇江 212013)

摘要: 利用感应加热原理,设计并建立了基于感应加热的流化床生物质气化制氢试验装置,从反应器内部为生物质气化过程提供热量,实现了准确控温下的生物质气化制氢。以稻壳为生物质原料,水蒸气和空气为气化剂,进行了生物质气化制氢试验研究,考察了反应温度、蒸汽与生物质的质量比(S/B)、当量比(ER)对产物气成分和产氢率的影响。试验结果表明:气化温度在800℃时,H₂体积分数随着S/B增大或ER减小而升高,H₂产率在S/B为1.5或ER为0.22存在最大值。在温度为950℃、S/B为1.5、ER为0.22时,H₂体积分数和产率同时达到最大值35.47%和78.22 g/kg。

关键词: 生物质气化 制氢 感应加热 流化床

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)10-0183-05

Experiment of Biomass Gasification for Hydrogen Production Based on Induction Heating

Ji Hengsong Wang Qian Cheng Shan He Zhixia Wang Shuang

(School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Based on electromagnetic induction heating technology, a fluidized bed gasification reactor based on induction heating was manufactured. It could provide heat for the biomass gasification process from the inside, and control the gasification reaction temperature accurately. Taking rice husk as raw materials of biomass, steam and air gasification as gas agent, biomass gasification for hydrogen production experiment was carried out. The effects of reactor temperature, steam-to-biomass ratio (S/B), and equivalence ratio (ER) on gas composition and hydrogen yield were investigated. According to the experimental results, it was found that when the reactor temperature was 800℃, the hydrogen content increased with the increase of S/B or the decrease of ER, hydrogen yield reached its maximum at the S/B of 1.5 or at the ER of 0.22. The highest hydrogen content (35.47%) and the highest hydrogen yield (78.22 g/kg), was achieved simultaneously at a reactor temperature of 950℃, ER of 0.22, and S/B of 1.5.

Key words: Biomass gasification Hydrogen production Induction heating Fluidized bed

引言

生物质气化制氢是一种生物质能转换利用的有效途径,对于能源的可持续利用和环境保护具有重

要意义^[1~3]。反应温度、蒸汽与生物质的质量比(S/B)、当量比(ER)是影响生物质气化制氢过程的重要因素^[4~7]。生物质气化制氢比较理想的温度为700~950℃,温度过低易造成H₂产率低、焦油含量

收稿日期: 2013-03-22 修回日期: 2013-04-26

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51276084)、江苏高校优势学科建设工程项目(苏政办发[2011]6号)和江苏大学研究生创新基金资助项目(1291130016)

作者简介: 吉恒松,博士生,主要从事生物质能高效清洁利用研究,E-mail: jihengsong@ujs.edu.cn

通讯作者: 王谦,教授,博士生导师,主要从事生物质能高效清洁利用研究,E-mail: qwang@ujs.edu.cn

大等问题^[8~10];温度过高则能量损耗大,且不利于系统长时间可靠运行。为获得较大的 H₂ 体积分数或产率,可以在一定范围内调整 ER 和 S/B,但这会影响反应器温度。比如,增大 S/B 会缩短反应物停留时间,并且导致反应器温度降低^[11],制约 H₂ 产率和体积分数的提高。增大 ER 虽然可以提高反应器温度,但不利于气化反应进行,且 N₂ 的稀释作用会导致产物气中 H₂ 体积分数降低^[12]。因此,在生物质气化制氢过程中,准确有效控制反应器内的温度至关重要。

本文采用电磁感应加热技术,从反应器内部为流态化的生物质颗粒热解和气化过程提供热量,通过调整感应加热装置功率,及时消除 S/B 和 ER 等因素调整对反应器温度的影响,实现全程准确控制气化温度,进而提高气化产物气中 H₂ 浓度和产率。在自行设计的感应加热生物质流化床气化试验装置^[13]上,以水蒸气和空气作为气化剂,进行稻壳颗粒的气化试验研究,研究反应温度、S/B、ER 等参数对 H₂ 体积分数和产率的影响。

1 感应加热流化床气化反应器原理

感应加热技术具有加热迅速、加热直接、非接触、温度可精确控制、高效低污染等优点,已广泛应用于热处理、熔炼、焊接、预热等工业和科技领域^[14~16]。基于感应加热技术的流化床气化反应器,其结构如图 1 所示,刚玉管制成的反应器壳体,外部缠绕空心铜管作为感应加热线圈,内部放置多根能耐受高温的不锈钢金属棒作为感应加热件。感应加热电源为感应加热线圈提供交变电流,线圈中产生的交变磁场使感应加热件内部形成电涡流,表面迅速升温。同时,从底部进入反应器的气化剂(空气和蒸汽)促使颗粒状生物质原料和石英砂床料在反应器内流化,并与表面高温的感应加热件发生强烈热交换,生物质颗粒发生热解和气化反应,挥发分析出,热解气体产物和剩余固态物质与空气和蒸汽发生化学反应,生成 H₂、CO、CH₄、CO₂ 等气体。通过调整感应加热电源的功率可控制感应加热件的温度,进而实现对反应温度的精确控制。

2 试验

2.1 试验床料和原料

选用粒度为 0.2~0.3 mm(80~60 目)石英砂为流化床料;选用经干燥和粉碎的稻壳为原料,经过标准分样筛筛选,粒度为 0.3~0.6 mm(60~30 目),其工业分析和元素分析如表 1 所示。

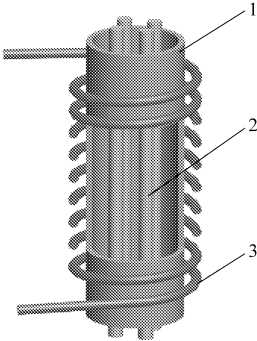


图 1 基于感应加热技术的流化床气化反应器

Fig. 1 Fluidized bed gasification reactor based on induction heating

1. 反应器壳体 2. 感应加热件 3. 感应加热线圈

表 1 稻壳的工业分析和元素分析

Tab. 1 Ultimate and proximate analysis of rice husk

		%
分析	项目	数值
工业分析(质量分数)	M _{ar}	7.89
	FC _{ar}	14.77
	V _{ar}	75.78
	A _{ar}	1.56
元素分析(质量分数)	C _{ar}	40.06
	H _{ar}	5.61
	O _{ar}	43.88
	N _{ar}	0.90
	S _{ar}	0.10

2.2 试验装置和方法

感应加热生物质气化试验系统如图 2 所示。系统由螺旋进料装置、感应加热装置、流化床反应器、旋风分离器、喷淋塔、蒸汽发生器、空气压缩机、预热器等组成,其中流化床反应器总高度 1 640 mm,由上、中、下 3 段组成,上段和下段是由 304 不锈钢制成的反应器壳体,上段高度 640 mm、内径 60 mm,下段高度 500 mm、内径 40 mm;中段安装有感应加热装置(图 1),刚玉材质壳体(高度 500 mm、内径 40 mm)外部缠绕有 8 匝空心铜管(管径 10 mm)作为感应加热线圈(线圈内径 55 mm),内部垂直方向均布 5 根耐高温不锈钢 310S 棒材(高度 500 mm、直径 10 mm)作为感应加热件。

试验前先从反应器顶部加入适量石英砂颗粒作为床料。试验时生物质颗粒通过螺旋进料装置加入到流化床反应器内部,进料速率由变频器控制。空气压缩机产生的高压空气(0.4 MPa)经稳压罐稳压后,与蒸汽发生器产生的饱和蒸汽(0.4 MPa、143℃)混合,经预热器加热至 250~445℃通入流化床反应器底部的风室内,从布风板上的小孔进入反应器内部,蒸汽流量可通过调整蒸汽发生器功率控制,空气流量在试验中始终控制为临界流化风量,以

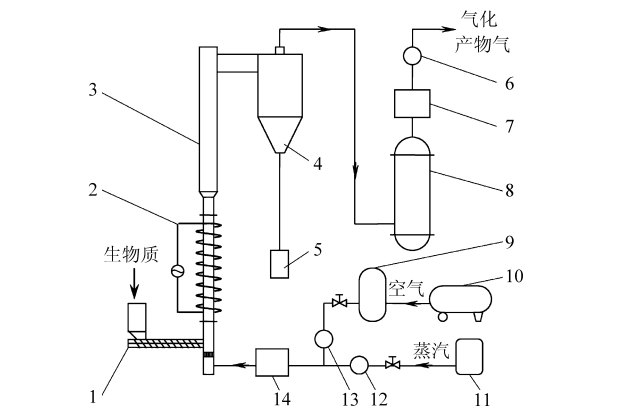


图 2 感应加热生物质气化系统图

Fig. 2 Schematic diagram of biomass gasification in a fluidized bed reactor based on induction heating

1.螺旋进料装置 2.感应加热装置 3.流化床反应器 4.旋风分离器 5.灰斗 6.流量计 7.棉绒过滤器 8.喷淋塔 9.稳压罐 10.空气压缩机 11.蒸汽发生器 12.蒸汽流量计 13.空气流量计 14.空气预热器

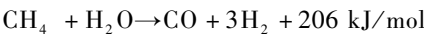
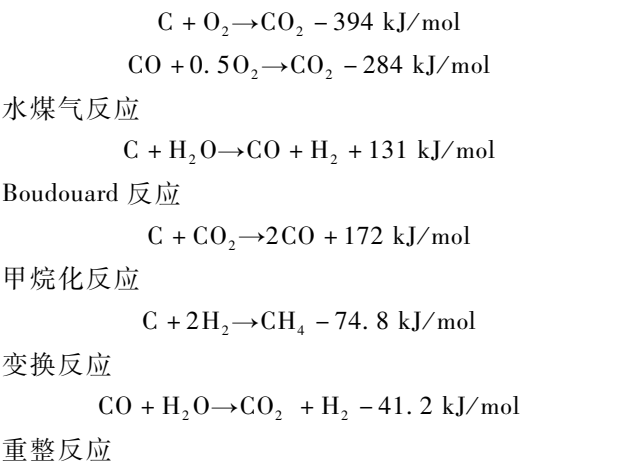
保持生物质颗粒和石英砂床料的稳定流化状态。感应加热装置额定功率 15 kW,系统稳定运行时实测功率低于 8 kW,其提供的热量大部分用于将进入反应器的空气、蒸汽和生物质颗粒升温到预定反应温度(700 ~ 900℃),少部分为气化反应提供反应热,试验时每次调整蒸汽流量或进料速率后,运行 15 min再微调感应加热装置的功率使气化反应器工作于预定温度,系统在预定温度下稳定运行 20 min后,开始进行相关参数的测量。

反应器出口产物气依次进入旋风分离器、喷淋塔和棉绒过滤器,脱除焦油、细微粉尘和雾滴,产物气流量通过电磁流量计测定。用取样泵及取样袋对产物气采样,气样组分通过岛津 GC-2010 型气相色谱仪进行离线分析,氩气作载气,分析产物气中 H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₂、C₂H₆ 等成分。每个试验工况稳定运行 1 h,每隔 20 min 取一次样品,共取样 3 次,试验结果取平均值。此外,在流化床气化反应器上段布置 3 个测温点,采用 JK-16U 型温度巡检仪在线监测各测温点的温度,取 3 个测点温度平均值作为反应器温度。

3 试验结果与讨论

生物质与水蒸气、空气在高温环境中的热解气化过程,是一系列复杂的热化学反应组成的反应过程,该过程受反应温度、当量比 ER、蒸汽与生物质的质量比 S/B、物料特性、气化反应器结构等诸多因素的影响,气化过程中主要考虑以下化学反应^[5]:

燃烧反应



从化学反应动力学角度看,上述气化反应中,碳的燃烧反应的反应速率是最大的。5 个气-固相反应中,燃烧反应速率最高,其次是水煤气反应,再次是 Boudouard 反应,甲烷化反应的反应速率最低。蒸汽作为气化剂时,水煤气反应占主导地位;空气作为气化剂时,Boudouard 反应占主导地位。

3.1 气化反应器的升温特性

生物质气化试验进行前,先进行空床试验,掌握气化反应器的升温特性。压缩空气和蒸汽混合后,经再热器预热后对系统进行吹扫和预热,使石英砂床料流化,开启感应加热电源,感应加热件的温度快速升高,反应器温度随之逐步升高,分别测定不同功率下的反应器升温特性。

在蒸汽流量 20 g/min、空气流量 11 g/min、生物质进料速率为零的情况下,在功率为 6.2 ~ 7.8 kW 范围内,反应器升温特性曲线如图 3 所示,感应加热装置功率为 6.2 kW 时,大约 40 min 后反应器温度上升到 750℃并维持不变,功率为 7.8 kW 时,大约 60 min 后反应器温度上升到 950℃并维持不变。试验结果表明,通过调整感应加热装置功率可以将反应器加热到不同的预定温度,并维持不变。在进行生物质气化试验时,随着进料速率或蒸汽流量的调整,反应器温度会发生波动,通过微调感应加热装置功率使反应器温度恢复至试验要求的预定温度。

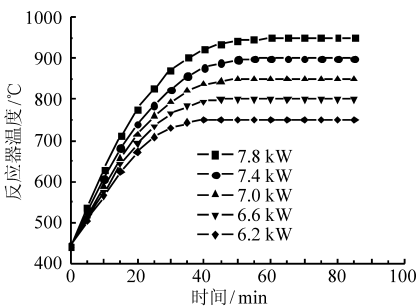


图 3 不同功率对反应器温度的影响

Fig. 3 Influence of different power on reactor temperature

3.2 气化温度的影响

为考察感应加热式生物质气化工工艺中气化温度对产物气组成和产氢率的影响,试验设定蒸汽流量为 20 g/min,空气流量为 11 g/min,生物质进料率为 10 g/min,ER 为 0.22,S/B 为 1.5,调整感应加热装置功率控制反应器温度在 750 ~ 950℃ 范围内变化,试验结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,温度从 750℃ 上升到 950℃,H₂ 体积分数从 27.3% 增加到 35.47%,产氢率从 46.07 g/kg 增加到 78.22 g/kg,CO 体积分数则从 41.61% 降低到 38.35%,这是因为:①气化温度升高促进吸热反应正向进行,提高了 H₂ 和 CO 的产量。②在 750 ~ 950℃ 高温环境中,气相间进行的变换反应发挥主导作用,产物气中的 CO 与蒸汽反应转化成了 H₂ 和 CO₂。CH₄ 体积分数从 8.13% 降低到 6.54%,这是因为消耗 CH₄ 的重整反应是气相之间进行的吸热反应,在温度较高的情况下正向反应速度加快,而且生成 CH₄ 的甲烷化反应是气相和固相间进行的放热反应,在气固反应中反应速度最低,故 CH₄ 的体积分数随温度升高而降低。C_nH_m 的体积分数从 4.02% 降低到 2.52%,这是因为反应温度提高促进不饱和碳氢化合物 C_nH_m 和焦油进一步裂解为小分子气体。

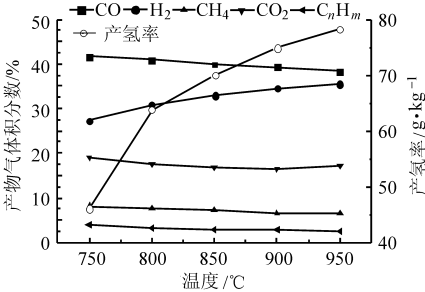


图 4 气化温度对产物气体积分数和产氢率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on gas composition and hydrogen production

3.3 S/B 的影响

在生物质气化过程中,通入适量蒸汽可以提高产物气的质量^[4, 17]。为考察 S/B 对感应加热式生物质气化制氢工艺的影响,试验设定生物质进料率为 10 g/min,空气流量 11 g/min,ER 为 0.22,调整蒸汽发生器的功率使蒸汽流量为 5 ~ 25 g/min,S/B 为 0.5 ~ 2.5,调整感应加热装置功率维持反应温度为 800℃,试验结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,S/B 从 0.5 增加到 2.5, H₂ 体积分数从 26.11% 增加到 32.76%,而 CO 体积分数从 45.19% 降低到 39.73%,这是由于 H₂O 作为反应物参与水煤气反应、变换反应中,促进了反应正向进行,但是变换反应作为气相反应,其反应速度快于水煤气反应,因此水煤气反应所生成的 CO 很

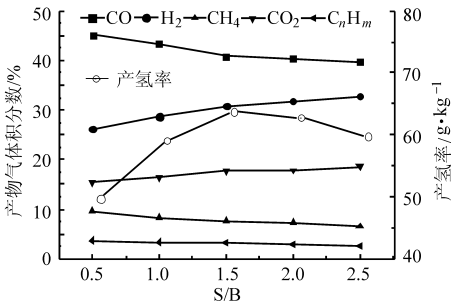


图 5 S/B 对产物气体积分数和产氢率的影响

Fig. 5 Effect of S/B on gas composition and hydrogen production

快被变换反应消耗,生成 CO₂ 和 H₂。

3.4 ER 的影响

当量比 ER 是气化反应器设计的重要参数,它是实际的空燃比与理论上完全燃烧空燃比的比值。通入到反应器中的空气不仅是参与气化反应的气化剂,而且是维持生物质颗粒处于流化状态的流化介质,为保证生物质颗粒的流化质量,须控制空气流量不变,只能通过调整生物质进料速率改变 ER。本试验设定空气流量 11 g/min,调整进料速率为 8.25 ~ 11.5 g/min,ER 为 0.20 ~ 0.28;为保证试验结果的可比性,试验中调整蒸汽流量为 12.4 ~ 17.3 g/min,使 S/B 为 1.5;调整感应加热装置功率维持反应器内温度为 800℃,试验结果如图 6 所示。

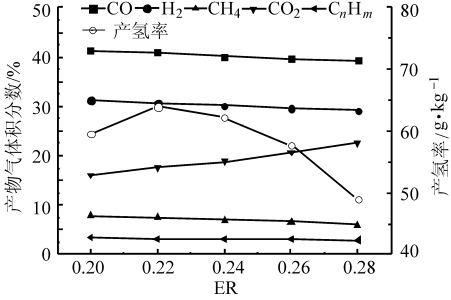


图 6 ER 对产物气体积分数和产氢率的影响

Fig. 6 Effect of ER on gas composition and hydrogen production

从图 6 可以看出,ER 从 0.20 增加到 0.28, CO 和 H₂ 体积分数下降,试验结果与文献[18]的研究结论不一致,在文献[18]中,ER 存在最佳值,产率存在最大值,究其原因,这可能是由于操作条件不同而造成的,文献[18]的研究是通过增加空气流量实现 ER 的增大,而本文是通过减小生物质进料速率实现 ER 的增大,当生物质进料速率减小时,为维持 S/B 为 1.5 必须相应减小蒸汽流量,结果导致 ER 增大时,生物质进料速率和蒸汽流量同时降低,意味着反应物中 O₂ 体积分数增加、H₂O 体积分数降低,过多的 O₂ 会生成更多的 CO₂,这就会抑制变换反应正向进行,所以 H₂ 体积分数减小。从图 6 中产物气

体积分数的趋势可以预见,当 ER 为零时,即完全采用水蒸气进行生物质气化时,CO 和 H₂ 体积分数会提高。

4 结论

(1)基于感应加热的生物质流化床气化反应器可以为生物质气化提供高温环境,且能够将生物质气化反应准确控制在预定温度下进行。在试验研究条件范围内,可连续稳定地产出洁净富氢燃气。

(2)气化温度是影响生物质气化制氢的重要因素,随着气化温度升高,H₂ 体积分数增加,产氢率增加,但是温度超过 800℃ 后,产氢率的增加趋势减缓。从能效角度考虑,应将温度控制在 800℃ 左右较为合适。

(3)试验条件范围内,S/B 从 0.5 增加到 2.5 时,H₂ 体积分数增加,产氢率存在最大值 63.72 g/kg;ER 从 0.20 增加到 0.28 时,H₂ 体积分数都降低,产氢率存在最大值 63.99 g/kg。在温度为 950℃、S/B 为 1.5、ER 为 0.22 时,H₂ 体积分数和产率同时达到最大值 35.47% 和 78.22 g/kg。

(4)随着 ER 减小或 S/B 增大,H₂ 体积分数升高,这表明减小空气流量,增大蒸汽流量,有利于提高 H₂ 体积分数,即完全采用蒸汽作为气化剂时,H₂ 体积分数将会更高。

(5)在试验研究范围内,CO 体积分数为 38.35%~45.19%,表明产物气有通过使用催化剂或其他方式促进变换反应而进一步提高 H₂ 体积分数和产氢率的潜力。

参 考 文 献

- 1 Saxena R C,Seal D,Kumar S,et al. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2008,12(7):1 909~1 927.
- 2 Basu P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory[M]. Burlington:Elsevier Science & Technology,2010.
- 3 陈冠益,高文学,马文超. 生物质制氢技术的研究现状与展望[J]. 太阳能学报,2006,27(12):1 276~1 284.
Chen Guanyi,Gao Wenxue,Ma Wenchao. Review on hydrogen rich gas production from biomass[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2006,27(12):1 276~1 284. (in Chinese)
- 4 Corella J,Toledo J M,Molina G. Biomass gasification with pure steam in fluidised bed: 12 variables that affect the effectiveness of the biomass gasifier[J]. International Journal of Oil Gas and Coal Technology,2008,1(1~2):194~207.
- 5 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.
- 6 Kumar A,Eskridge K,Jones D D,et al. Steam-air fluidized bed gasification of distillers grains: effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature[J]. Bioresource Technology,2009,100(6):2 062~2 068.
- 7 Kumabe K,Hanaoka T,Fujimoto S,et al. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam[J]. Fuel,2007,86(5~ 6):684~689.
- 8 Song T,Wu J H,Shen L H,et al. Experimental investigation on hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds[J]. Biomass & Bioenergy,2012,36:258~267.
- 9 闫桂焕,孙荣峰,许敏,等. 生物质固定床两步法气化技术[J]. 农业机械学报,2010,41(4):101~104.
Yan Guihuan,Sun Rongfeng,Xu Min,et al. Two-step gasification technology of biomass in fixed bed [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2010,41(4):101~104. (in Chinese)
- 10 王立群,李伟振,宋旭,等. 生物质与煤共气化制取氢气的试验[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2009,30(5):496~500.
Wang Liqun, Li Weizhen, Song Xu, et al. Experiment of hydrogen production from co-gasification of biomass and coal[J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition,2009,30(5):496~500. (in Chinese)
- 11 Lü P M,Yuan Z H,Ma L L, et al. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier[J]. Renewable Energy,2007,32(13):2 173~2 185.
- 12 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2006:156~157.
- 13 江苏大学. 基于感应加热的生物质气化制氢反应器:中国,ZL201010195744. 5[P]. 2012-08-15.
- 14 Haimbaugh R E. Practical induction heat treating[M]. New York:Asm International,2001.
- 15 孙佰仲,刘洪鹏,刘秀,等. 电磁感应高温空气加热特性试验研究[J]. 中国电机工程学报,2009,29(20):30~34.
Sun Baizhong,Liu Hongpeng,Liu Xiu,et al. Experimental investigation on electromagnetic induction heating characteristics for high temperature air [J]. Proceedings of the CSEE,2009,29(20):30~34. (in Chinese)
- 16 Tsai W T,Lee M K,Chang Y M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2006,76(1~2):230~237.
- 17 Wei L G,Xu S P,Zhang L,et al. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2007,32(1):24~31.
- 18 Lü P M,Chang J,Xiong Z H,et al. Biomass air-steam gasification in a fluidized bed to produce hydrogen-rich gas[J]. Energy & Fuels,2003,17(3):677~682.