

生物质与煤流化床共气化特性研究进展

李振珠¹, 李风海^{1,2*}, 马名杰¹, 黄戒介³, 房倚天³

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 菏泽学院化学化工系, 山东 菏泽 274015; 3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要: 主要从生物质气化特点、共气化对流化特性及气化特性的影响方面综述了生物质与煤流化床共气化技术的优势, 重点讨论了生物质加入对煤气化中燃气组成、热值、气体产率、气化效率、碳转化率和焦油含量等气化特性的影响规律及其协同效应机理, 为生物质与煤共气化技术的研发提供重要理论基础。

关键词: 共气化; 流化特性; 气化特性; 协同效应

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0012-04

Review on co-gasification of biomass and coal in fluidized-bed

LI Zhen-zhu¹, LI Feng-hai^{1,2*}, MA Ming-jie¹, HUANG Jie-jie³, FANG Yi-tian³

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274500, China;

3. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Reasonable development and utilization of biomass is very significant to relieve the problem of energy shortage in China. A review of the advantages of co-gasification technology is introduced from biomass gasification characteristics, the influence of co-gasification on fluidization characteristic and gasification performance. The influence rules of syngas composition, calorific value, syngas yield, gasification efficiency, carbon conversion and tar content are focused on. The synergistic mechanism between biomass and coal is also highlighted. It will provide theoretical guide for the research and development of co-gasification technology.

Key words: co-gasification; fluidization characteristic; gasification performance; synergistic

生物质被称为绿色能源, 在中国储量丰富, 但受到自身物理、化学特性的限制, 利用规模小, 效率低。气化作为一种生物质能的有效利用途径, 单独气化时, 不仅气化效率低, 而且很难维持流化床气化炉的稳定运行。相对于煤和生物质单独流化床气化, 共气化可以使两者物理特性优缺点互补。共气化时, 煤的加入可以有效改善生物质的流化状态, 形成稳定的料层; 而且炉内温度明显高于生物质单独气化时的温度, 高温可使生物质气化时产生的焦油裂解, 气化剂也可与生物质焦油发生反应, 解决生物质气化中的一大难题^[1]; 生物质灰中碱金属及碱性物质的含量较高, 既能对气化反应起催化作用, 又能增强硫的脱除能力。对生物质合理开发利用, 不仅能解决当前我国能源短缺的问题, 节约矿物燃料, 还能带来巨大的生态、社会和经济效益^[2]。

1 生物质气化特点

生物质气化是将生物质原料经简单加工处理

后, 在欠氧条件下, 送入气化炉中进行气化裂解, 得到一定热值可燃气体的过程^[3], 一般分为干燥、热解、氧化和还原 4 个过程。生物质能主要包括作物秸秆、林业剩余物、工业废弃物、城市垃圾及畜禽粪便等^[4]。与煤炭相比, 生物质挥发分含量高、固定碳含量低; 热值低; 硫、氮含量低; 分布广泛, 原料易得; 是适合热解和气化的原料; 具有可再生性, CO₂ 近似零排放, 对缓解温室效应有重要意义。

生物质气化虽然能实现生物质能的高效利用, 但在实际运行中面临很多问题。首先, 生物质的供给受季节性的影响, 气化规模受到一定的限制; 其次, 生物质受自身物理特性的限制, 难以达到理想的流化状态^[5]; 最后, 生物质气化温度低, 易生成较多的焦油, 焦油的产生会影响气化炉的后续设备和工艺, 堵塞气路和火花塞, 污染仪器等, 不仅降低生物质的气化效率而且带来二次污染^[6]。

煤炭在中国储量丰富, 生物质与煤共气化不仅可以很好地弥补生物质单独气化时的缺陷, 而且在

收稿日期: 2014-01-21; 修回日期: 2014-05-09

基金项目: 煤炭转化国家重点实验室开放项目(J12-13-102); 中国科学院知识创新项目(KGCX2-YW-397); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA07050100)

作者简介: 李振珠(1986-), 男, 硕士生; 李风海(1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为能源化工, 通讯联系人, 0530-5668610, qflfh74@163.com。

提高碳反应性、降低焦油产量和减少污染物排放等方面可能产生协同效应^[5]。

2 生物质与煤共气化的优势

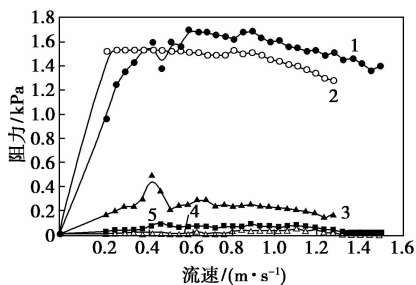
2.1 共气化对流化特性的影响

我国目前使用的生物质热解气化技术主要有固定床、流化床和直接干馏热解3种工艺形式。其中流化床气化具有气固接触混合良好、停留时间较短、床内压降较高、受热均匀、加热迅速、气化反应速度快、可燃气体产率高、炉内温度高且稳定、可燃气体中焦油含量小、可频繁启停、气化强度大、综合经济性好、非常适合大型的工业供气系统等特点^[7],受到研究者的重视。

单种生物质即使粉碎后形状也不规则,当量直径相差较大,密度小,在流化床中容易产生沟流、架桥等现象,因而大多数生物质很难单独流化^[8]。通常向生物质中加入惰性粒子(如河砂、石英砂等)来改善其流化状态。

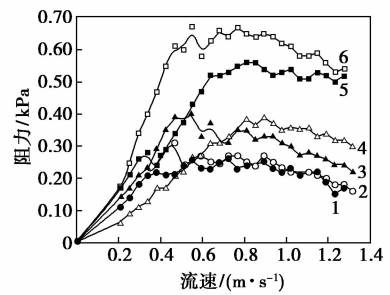
生物质与煤流化床共气化时,煤在料层中既是发热体又是载热体,并可作为惰性粒子,维持流化床气化炉稳定运行。宋新朝等^[9]研究了玉米秆、稻秆、煤及其混合物的流化特性,结果表明,单一生物质颗粒不能形成很好的流化状态,而与煤掺混质量分数 $<50\%$ 的混合颗粒能够形成稳定流化,质量分数 $>50\%$ 时,出现沟流和孔穴,不能实现流态化。André等^[10]研究发现,生物质与煤共气化过程中加入质量分数40%的甘蔗渣能够使流化床连续稳定运行,并能降低焦油和烃类化合物的产量。宋旭^[1]在流化床冷态试验台上考察了玉米芯、木屑和稻壳的流化特性,并向生物质中添加气化炉渣和河砂作为惰性粒子考察其流化特性,研究结果如图1~图5。

从图1~图5中可以看出,单独生物质流化特性很差,而气化炉渣和河砂能够单独流化,加入惰性粒子后生物质的流化状态得到了明显改善,随着惰



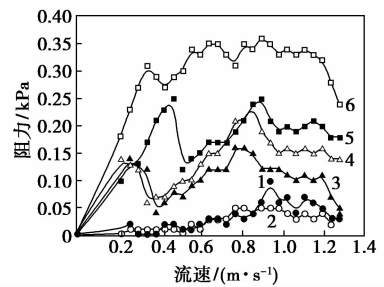
1—渣;2—河砂;3—玉米芯;4—木屑;5—稻壳

图1 流化床炉渣、河砂和3种生物质单一组分流化曲线



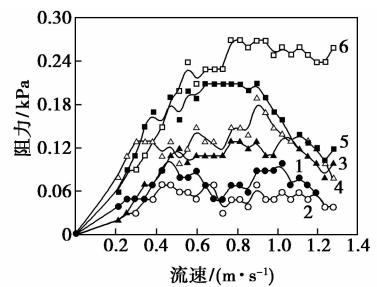
1—10%渣;2—20%渣;3—30%渣;4—40%渣;
5—50%渣;6—60%渣

图2 流化床炉渣与玉米芯混合颗粒流化特性曲线



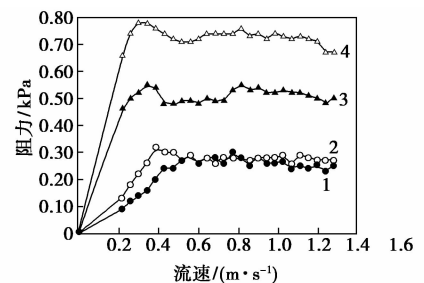
1—10%渣;2—20%渣;3—30%渣;4—40%渣;
5—50%渣;6—60%渣

图3 流化床炉渣与木屑混合颗粒流化特性曲线



1—10%渣;2—20%渣;3—30%渣;4—40%渣;
5—50%渣;6—60%渣

图4 流化床炉渣与稻壳混合颗粒流化特性曲线



1—20%河砂;2—30%河砂;3—57%河砂;4—68%河砂

图5 河砂与玉米芯混合颗粒流化特性曲线
性粒子所占质量分数不断提高,流化特性进一步改

善,当惰性粒子的质量分数 > 20% 时混合物料能够很好流化。

2.2 共气化对燃气组成和热值的影响

生物质和煤元素组成差别大,生物质具有较高的 H/C 比、O/C 比,且钾、钠含量高,对气化过程有催化作用,能改变气化产物的组成和热值^[11]。鲁许鳌等^[12]以松木屑、稻秆和烟煤为原料,空气-水蒸汽为气化剂,在鼓泡流化床中研究了生物质掺混比例对燃气组成和热值、气化效率及碳转化率等参数的影响规律,发现随松木屑的掺混比例由 0 增大到 100%, H₂ 和 CO 的体积分数分别增加 4.6% 和 4.4%, CO₂ 减少 3%, CH₄ 和 C_nH_m 有所增加,燃气热值增加 550 kJ/m³; 当稻秆的掺混比例由 0 增大到 100% 时, H₂ 的体积分数增加 3.6%, CO 体积分数先从 25.8% 上升至 27.5%, 又下降至 25.3%, CO₂ 体积分数减少 7%, CH₄ 和 C_nH_m 有所增加,燃气热值先增加后降低,当掺混比例为 50% 时最大,约为 6 410 kJ/m³, 然后降低到 6 280 kJ/m³。李少华等^[13]对松木屑与褐煤流化床共气化特性进行了研究,发现在空气当量比为 0.26 的工况下,随着生物质掺混比例从 0 增加到 100%, 产物气中 CO 体积分数增加 7.71%, H₂ 增加 0.72%, CO₂ 降低 2.54%, CH₄ 先从 6.98% 增加到 7.35% 后又低降到 7.07%, C_nH_m 先从 3.26% 增加到 4.04% 又降低到 3.59%, 燃气的热值增大 1 289 kJ/m³。煤与生物质共气化时气体成分及气化性能指标比纯生物质气化都有不同程度的提高。

2.3 共气化对气体产率、气化效率和碳转化率的影响

气化温度是影响气体产率、气化效率和碳转化率的关键参数,煤的加入增大了气化的可操作温度,随着气化温度的提高,气体产率、气化效率和碳转化率均相应提高,焦油产量降低。Song 等^[14]研究发现随着生物质质量分数和气化温度的提高,共气化的干气产量、冷煤气效率和碳转化率都增大。王立群等^[15]试验得出温度为 950 ~ 1 000℃ 时玉米芯与煤共气化,总气化效率随着玉米芯掺混比例的增大而提高。Aigner 等^[16]发现随着木屑的质量分数从 0 增加到 100%, 碳转化率增加了 45%, 随着碳转化率的提高,气体产率也提高。李克忠等^[17]研究发现,神木煤与 3 种生物质共气化气体产率分别是 1.48 (煤/松木屑)、1.35 (煤/高粱秆)、1.31 (煤/稻草) m³/kg, 均大于煤的气体产率 1.29 m³/kg。高正阳等^[5]掺入煤作为惰性粒子,在流化床上研究了温度

和掺混比例对生物质与煤共气化的影响规律,发现气化温度在 800 ~ 900℃ 时,随着温度提高,气化气中各组分的含量产生明显变化,气化效率、气体产率和碳转化率都有不同程度的提高;且当生物质与煤掺混比例为 3:1 时,气化效率最佳。鲁许鳌等^[12]研究发现,随着松木屑和稻秆与煤的掺混比例从 0 增加到 100%, 碳转化率分别增加了 26.3% 和 21.3%。

3 共气化的协同效应

3.1 协同效应的表现

生物质与煤共气化可能产生协同效应。Mastellone 等^[18]在鼓泡流化床内研究发现,煤与塑料和生物质的共气化在技术上是可行的,并存在协同作用。然而 Aigner 等^[16]在双流化床气化反应器内研究了煤与木质材料的共气化,没有发现明显的协同效应。鲁许鳌等^[12]研究发现,当松木屑和煤掺混比例为 50% 时,气化效率实验值比计算值高 2.48%, 碳转化率实验值比计算值高 3.41%; 当稻秆和煤掺混比例为 30% 时,气化效率实验值比计算值高 1.17%, 掺混比例为 50% 时,碳转化率实验值比计算值高 2.13%。Saw 等^[19]在褐煤与木屑颗粒流化床共气化的实验研究中发现,燃气产量和组成均不随褐煤掺混比例的变化而线性改变,而是发生了协同效应。王奕雪等^[20]对滇池疏浚底泥与褐煤超临界水共气化制氢特性进行了研究,发现气化过程中碳气化率和产氢率存在明显协同效应,分别比加权平均值提高了 3.12% 和 55 mL/g, 并探索了共气化合适掺混比例应 < 3:7 (底泥/褐煤), 以此比例进行共气化,既可处理底泥,又能得到较高的 H₂ 和 CH₄ 产率。

3.2 协同效应发生的机理研究

一般认为协同效应的产生与生物质灰成分有关,生物质灰中含有的碱金属和碱性物质较多,对共气化有催化作用。任海君等^[21]研究了煤/肉骨粉 (MBM) 焦混合物的共气化特性,发现碳转化率高于两者不存在协同效应时的计算值,当对 MBM 焦进行脱灰处理后,气化反应性明显降低,当掺入 MBM 焦的质量分数在 20% ~ 80% 时,混合物中的煤焦反应性随着 MBM 焦含量的增加而提高,这是因为 MBM 焦中含有的 Na、Ca 等元素较多,对煤焦气化起到了催化作用。李克忠等^[22]研究发现煤焦分别与稻草焦和高粱秆焦共气化时存在明显的协同效应;而煤焦与松木屑焦共气化没有观察到协同效应;当煤焦与脱灰后的稻草焦、高粱秆焦共气化时,协同效应消失。产生化学协同效应的一个重要原因是:

生物质灰具有较高的碱金属含量,对煤的气化产生催化作用^[23]。Zhu等^[24]对生物质与褐煤的共热解特性进行了研究,发现生物质中的碱/碱土金属能促进煤在较低温下热解,硅元素能够抑制热解的进行,同时表明,钾元素是促进煤在较低温度下发生热解的主要催化剂。Coetzee等^[25]研究表明, K_2CO_3 的加入能够显著降低煤气化反应活化能,从而提高煤的气化反应速率。生物质中的碱金属能够增加反应表面的活性位和活性表面积^[26],对煤焦的气化起到催化作用,催化作用的大小与煤种和生物质种类也有关;由于生物质焦与煤焦的反应活性比煤焦高,容易先生成灰,覆盖在煤焦表面,阻碍扩散作用的进行,使混合焦反应活性变差,或者由于过高的温度使灰分熔融,导致碱金属催化活性降低或熔融的碱金属起到堵孔作用。

在元素组成和反应机理方面,生物质组成以纤维素和木质素为主,具有较高的H/C比和O/C比;这些组分以较弱的共价键连接,在较高的温度下共价键易断裂,从而产生大量的挥发分,挥发分分解形成很多的自由基;这些自由基能与煤和生物质中的有机质反应,促进煤在气化初始阶段的氧化分解;而且生物质是富氢物质,脱挥发分过程中产生的氢分子和氢自由基能与煤热解形成的自由基反应,从而抑制了自由基的再固化和二次焦的形成^[27-29]。

4 结语

生物质与煤共气化不仅弥补了生物质单独气化时的缺陷,而且有利于煤炭资源的可持续开发利用。但目前对生物质与煤共气化的研究多集中在热天平、固定床或流化床上,各方面研究还不够成熟。可以从以下几个方面对生物质与煤共气化做进一步的研究。

(1)开展共气化反应动力学研究。确定反应动力学参数,建立动力学模型,为共气化技术提供理论依据。

(2)进行共气化协同效应的机理研究。扩大共气化原料的范围,考察不同种类的生物质与不同变质程度的煤共气化时是否存在协同效应,考察原料矿物质种类和含量对协同效应的影响,测定灰熔融性和结渣性,保证气化炉的高效稳定运行。

(3)寻找合适的掺混比例和操作条件,尽可能提高气体产率、气化效率和碳转化率,降低焦油的含量。

参考文献

- [1] 宋旭. 生物质与煤共气化机理试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2008.
- [2] Muresan M, Cormos C C, Agachi P S. Techno-economical assessment of coal and biomass gasification-based hydrogen production supply chain system[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91(8): 1527-1541.
- [3] Zhang L H, Xu C B, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(5): 969-982.
- [4] 石元春. 中国生物质原料资源[J]. *中国工程科学*, 2011, 13(2): 16-23.
- [5] 高正阳, 王天龙, 朱予东, 等. 生物质与煤流化床共气化特性的试验研究[J]. *电力科学与工程*, 2012, 28(4): 44-48.
- [6] 常轩, 齐永峰, 张冬冬, 等. 生物质气化技术研究现状及其发展[J]. *现代化工*, 2013, 33(6): 36-40.
- [7] 王建楠, 胡志超, 彭宝良, 等. 我国生物质气化技术概况与发展[J]. *农机化研究*, 2010, 32(1): 198-201.
- [8] Li K, Zhang R, Bi J. Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2722-2726.
- [9] 宋新朝, 王志锋, 孙东凯, 等. 生物质与煤混合颗粒流化特性的实验研究[J]. *煤炭转化*, 2005, 28(1): 74-77.
- [10] André R N, Pinto F, Franco C, *et al.* Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes[J]. *Fuel*, 2005, 84(12/13): 1635-1644.
- [11] 郝巧玲, 白永辉, 李凡. 生物质与煤共气化特性的研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(s1): 68-70.
- [12] 鲁许鳌, 阎维平. 掺混比例对生物质和煤流化床共气化特性影响的试验研究[J]. *动力工程*, 2009, 29(10): 977-983.
- [13] 李少华, 车德勇, 李健, 等. 松木屑和褐煤流化床的共气化特性[J]. *化工进展*, 2013, 32(5): 1030-1034.
- [14] Song Y, Feng J, Ji M, *et al.* Impact of biomass on energy and element utilization efficiency during co-gasification with coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 115(11): 42-49.
- [15] 王立群, 宋旭, 周浩生, 等. 在流化床气化炉中生物质与煤共气化研究(II)——以水蒸汽为气化剂生产中热值燃气[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(3): 354-359.
- [16] Aigner I, Pfeifer C, Hofbauer H. Co-gasification of coal and wood in a dual fluidized bed gasifier[J]. *Fuel*, 2011, 90(7): 2404-2412.
- [17] 李克忠, 张荣, 毕继诚. 煤和生物质共气化制备富氢气体的实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2010, 28(6): 660-665.
- [18] Mastellone M L, Zaccariello L, Arena U. Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor[J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2991-3000.
- [19] Saw W L, Pang S. Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a 100 kW dual fluidised bed steam gasifier: The influence of lignite ratio on producer gas composition and tar content[J]. *Fuel*, 2013, 112(10): 117-124.
- [20] 王奕雪, 宁平, 谷俊杰, 等. 滇池底泥-褐煤超临界水共气化制氢实验研究[J]. *化工进展*, 2013, 32(8): 1960-1966.

行改进设计。

如梁鹏等^[5]组装了以碳毡、穿孔型碳毡、大颗粒石墨和小颗粒石墨作为阳极填料的双筒型 MFC 如图 2 所示,并与上流式填料型 MFC 和平板型填料阳极 MFC 做出对比。与上流式填料型 MFC 相比,双筒型 MFC 的内阻由 84 Ω 下降到 38 Ω ,最大体积功率密度由 644 mW/m^3 (170 mW/m^2) 上升到 6 253 mW/m^3 (161 mW/m^2),主要是因为双筒型 MFC 质子膜面积大约是上流式填料型 MFC 的 10 倍。与平板型填料阳极 MFC 相比,双筒型 MFC 的启动周期减少一半时间,且最大功率密度为 6 253 mW/m^3 ,极大提高了 MFC 的产电功率。对污水的去除负荷为 1.6 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,库仑效率(CE)在 10% ~ 12%。但大量非产电菌在填料中生长,导致严重堵塞,产电下降,也使得稳定运行周期大大缩短。

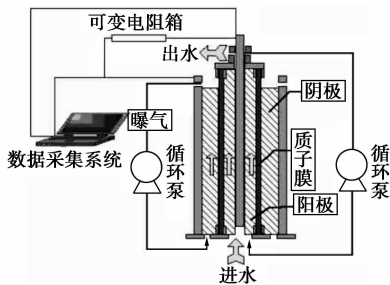


图 2 双筒型 MFC 示意图

因此,进一步改善阳极填料双筒型 MFC 结构和寻找兼顾稳定运行和产电的 MFC 阳极填料是至关重要的。

1.2 质子膜

膜是燃料电池的重要组成部分,主要作用是将阴极室和阳极室隔离。在 MFC 中,膜并不是微生物燃料电池必要的组成部分,但是它影响着整个体系的成本。在双室 MFC 中,膜主要将阴极液和阳极液

隔开,使阳极产生的质子能够扩散到阴极,并防止其他物质在两室间传递,但是膜的使用不仅提高 MFC 的成本而且降低系统的产电效果。Liu 等^[6]发现在单室 MFC 中不使用质子交换膜(PEM)时产能多,主要是膜增加了电池内阻,降低了功率输出。但是不用膜会带来一些问题,会增加 O_2 和培养基等物质的扩散,无法保证阳极的厌氧环境,也将降低系统的库仑效率和阳极微生物的活性。最近,许多研究者都在尝试寻找能够代替 PEM 的其他材料。

Hou 等^[7]比较使用微滤膜(MFM)、超滤膜(UFM-1, UFM-5, UFM-10)和质子交换膜作为分隔材料时的产电性能。研究发现,使用 UFM-1 时,系统开路电位和功率密度最大值均有最高,其次是 MFM 和 PEM,而三者库仑效率都差不多,主要原因是使用 UFM-1、MFM、PEM 时,系统欧姆电阻较低。但 MFM 的高磁导率可溶性污染物和 UFM 使氧气和底物扩散,会降低库仑效率,有待改进。

Lim 等^[8]使用磺化聚醚醚酮(SPEEK)和聚醚砜(PES)合成新型质子交换膜。研究表明,添加低比例(3% ~ 5%)的亲水性 SPEEK 到 PES 膜时,PES 膜的电导率显著增加。与 PES 膜相比,PES/PEEK 5% 复合材料膜在 MFC 实验中电阻由 3 107 Ω 下降至 162 Ω 。与 Nafion112 膜和 Nafion117 膜相比,PES/SPEEK 5% 复合材料膜的产电性能最好,其最大功率密度和最大电流密度分别为 170 mW/m^2 和 340 mA/m^2 。使用 PES/SPEEK 5% 复合材料膜的 MFC 的库仑效率约为 Nafion112 膜和 Nafion117 膜的 26 倍和 2 倍,同时也是 PES 和 PES/SPEEK 3% 膜的 10 倍和 50 倍。PES/SPEEK 复合材料膜是一个代替价格昂贵的 Nafion 膜的很好选择。

因此,改善 MFM、UFM 和 PES 的性能,不仅能产生比使用 PEM 更好的效果,还能降低 MFC 整体的成本,加速 MFC 技术的推广。

(上接第 15 页)

[21] 任海君,张永奇,房倚天,等. 煤焦与生物质共气化反应特性研究[J]. 燃料化学学报,2012,40(2):143-148.

[22] 李克忠,张荣,毕继诚. 煤和生物质共气化协同效应的初步研究[J]. 化学反应工程与工艺,2008,24(4):312-317.

[23] Jeong H J, Park S S, Hwang J. Co-gasification of coal-biomass blended char with CO_2 at temperatures of 900 - 1 100 $^\circ\text{C}$ [J]. Fuel, 2014,116(1):465-470.

[24] Zhu W, Song W, Lin W. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(9):890-896.

[25] Coetzee S, Neomagus H W J P, Bunt J R, et al. Improved reactivity of large coal particles by K_2CO_3 addition during steam gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 114(10):75-80.

[26] 郝巧玲. 生物质与煤共气化特性的研究[D]. 太原:太原理工大学,2012.

[27] 毕可军,毛少祥,孔北方,等. 浅析流化床生物质与煤共气化技术方案[J]. 化肥设计,2012,50(1):29-36.

[28] 胡长娥,周敏,宋利强. 煤与生物质共气化研究现状[J]. 煤炭加工与综合利用,2012,(1):44-48.

[29] Krerkkaiwan S, Fushimi C, Tsutsumi A, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 115(11):11-18. ■