

生物质鼓泡流化床制取合成气 前期工艺条件试验

郑磊¹, 刘建坤¹, 李晓伟¹, 王贵路¹, 李明鹤¹, 叶仁文², 张大雷^{1*}

(1. 辽宁省能源研究所, 辽宁 营口 115003; 2. 沈阳建筑大学, 辽宁 沈阳 110000)

摘要:在中型鼓泡流化床实验台上,以氧气和水蒸汽作为气化剂,松木屑为原料,处理量为1 200 kg/d,进行富氧水蒸汽气化实验,通过对不同当量比、水蒸汽配比,以及不同氧气体积分数下流化速度的改变对气体成分、低位热值、H/C的影响进行了实验研究。结果表明,当量比在0.26~0.27附近,水蒸汽配比为0.55时,H₂体积分数最高为16.35%,CO体积分数最高为27.01%,H/C为0.64,气体热值为10.32 MJ/m³。实验发现氧气体积分数改变所引的流化速度变化,可以有效提高H₂和CO的体积分数,氧气体积分数在40%~100%变化,当量比为0.35,水蒸汽配比为0.2~0.8,H₂最大体积分数增加至26.83%、CO最大含量增加至28.37%。

关键词:鼓泡流化床;生物质;水蒸汽气化;流化速度

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0143-04

Pre-process experimental study of biomass-to-syngas in bubbling fluidized bed

ZHENG Lei¹, LIU Jian-kun¹, LI Xiao-wei¹, WANG Gui-lu¹, YE Ren-wen², ZHANG Da-lei^{1*}

(1. Department of Liaoning Institute of Energy Resources, Yingkou 115000, China;

2. Shenyang Aerospace University, Shenyang 110000, China)

Abstract: Biomass gasification under steam-oxygen enriched air is carried out in a medium-sized bubbling fluidized bed reactor. Pine sawdust is used as feed stock and fed into bubbling fluidized bed at 1 200 kg/d of the flow rate. The effect of equivalence ratio (ER), steam to biomass ratio (S/B) and the fluidization velocity changes under different oxygen concentrations on the gas compositions, lower heating values and H/C are investigated. The operating conditions are shown as follows: 0.26-0.27 of ER, 0.55 of S/B, 16.35% of H₂ maximum content, 27.01% of CO maximum content, 0.64 of H/C and 10.32 MJ/m³ of gas heating value. At the same time, fluidizing velocity changes obtained by increasing volume fraction of oxygen from 40% to 100% can effectively improve the content of H₂ and CO up to 26.83% and 28.37%, respectively, when ER is 0.35 and S/B is 0.2-0.8.

Key words: bubbling fluidized bed; biomass; steam to biomass ratio; fluidizing velocity

随着化石能源的日益减少和环境问题的恶化,如何有效利用清洁能源已成为全球范围内广泛关注并亟待解决的问题。生物质能源能作为一种可再生能源,以其广泛性和清洁性而受到青睐,生物质气化技术是目前生物质能源利用最具效率的方式之一,其高热值的气化产出气在工业上拥有广泛的利用价值和经济效益^[1]。

生物质气化根据气化介质不同主要有空气气化、氧气气化、水蒸汽气化等几种方式。由于成本和安全性等方面的原因,空气气化是目前最常用的技术,但燃气中含有大量N₂,使得气化效率及气化气的热值较低,影响了其使用价值^[2]。氧气气化由于采用氧气作为气化介质,减少了气化产出气中N₂的

体积分数,能够明显地提高气化效率及气体热值。水蒸汽气化采用水蒸汽作为气化介质可以产出H₂和CO含量很高的气化气,水蒸汽气化主要以水煤气反应为主,但需要额外添加热源提供反应所需热量,技术较为复杂,成本过高,不宜控制和操作。富氧-水蒸汽气化综合了氧气气化和水蒸汽气化的优点,实现了自供热反应,并减少了额外的能源消耗,并能得到较好的H₂、CO气体成分。苏德仁等^[3]、赵先国等^[4]对富氧气化的研究表明氧气作为气化介质,H₂提高至28.7%,气化效率大于75%。Corella等^[5]和Franco等^[6]的研究表明,在高温水蒸汽气化条件下H₂体积分数可达到40%并且热值增加10 MJ/m³。

收稿日期:2014-12-01

基金项目:中欧中小企业节能减排科研合作资金(SQ2013ZOB000002);国家国际科技合作专项项目(2015DFG62590)

作者简介:郑磊(1988-),男,硕士生,实习研究员,主要从事生物质能气化方面的研究工作;张大雷(1963-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事生能能综合利用技术方面的研究,通讯联系人,0417-4845778,daleizhang@163.com。

本文中在一套中型流化床实验装置上进行试验,试验以松木屑为原料,分别以不同的富氧水蒸气气化介质配比进行试验,研究鼓泡流化床的气化特性,观察产出气中 H_2 、 CO 、 CH_4 的气体体积分数,为后续气化气甲烷化合成寻找适合条件。

1 实验部分

1.1 原料

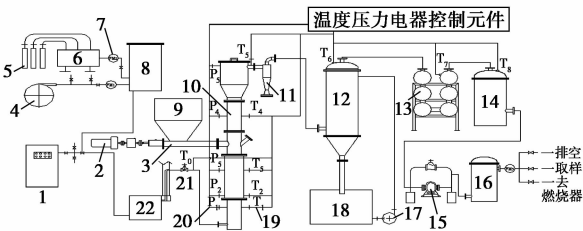
实验取木材加工场的松木木屑作为实验对象,其工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 木屑的工业分析和元素分析

物料	元素分析(质量分数)/%				
	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}
松木屑	43.55	5.32	0.09	0	45.82
物料	工业分析(质量分数)/%				$Q_{LHV}/$ ($MJ \cdot kg^{-1}$)
	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	M_{ad}	
松木屑	2.22	74.13	11.11	14.4	19.39

1.2 实验装置

本文中实验装置为中型鼓泡流化床生物质气化炉,设计处理量为 1 200 kg/d,主体床身高 3 500 mm,管内直径 $\Phi 207$ mm,分布板孔隙率为 0.5%,单个直径为 2 mm,风室采用切向进风方式进气,采用 50 mm 厚度耐火水泥作为反应区保温材料,共设 6 个温度测点及 5 个压力测点。实验所用为普通空气,富氧气体为工业氧气,氧气体积分数 99.98%,水蒸汽为水蒸汽发生器产生。实验装置由进气系统、上料系统、鼓泡流化床床身、混合预热系统、旋风除尘系统、喷淋过滤系统和测量系统组成,如图 1 所示。



- 1—水蒸汽发生器;2—三相电机;3—绞龙;4—鼓风机;
5—氧气瓶;6—氧气缓冲罐;7—压力表;8—混合罐;9—料斗;
10—鼓泡床;11—旋风除尘器;12—喷淋器;13—气水分离器;
14—活性炭过滤器;15—罗茨风机;16—气化气缓冲罐;
17—水泵;18—水箱;19—温度传感器;20—压力传感器;
21—流量阀;22—空气预热器

图 1 中试实验装置示意图

1.3 实验步骤

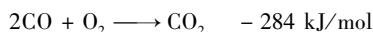
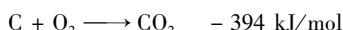
实验初始阶段采用物料与过量空气进行燃烧反应对流化床进行整体预热,时间为 5~6 h。待流化床达到实验设定温度后开始降低气化介质浓度,在实验条件再次达到稳定后改变气化介质成分,逐渐增加氧气及水蒸汽用量,并开始记录操作面板温度,当反应温度达到实验设计所需并稳定后使用集气袋开始采集气样,为减小反应惯性所导致的误差,反应稳定后 10 min 开始采集气样,每组气样采集 3 次,每次间隔时间为 5 min,气化产出气气样用安捷伦 7820A 气相色谱仪进行离线成分分析取平均值。

2 实验结果与讨论

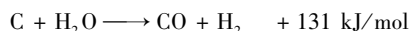
生物质气化过程中所发生的一系列物理化学反应的影响因素有很多,除了工艺条件和反应器外,反应过程中的物料成分、气化介质、气化反应区的温度条件、ER 以及 S/B 的比值和流化速度均对气化产出气成分有重要影响^[7-10]。

富氧水蒸汽的生物质气化过程除了生物质本身的氧化还原反应外,由于水蒸汽的加入,在反应区同时发生了水蒸汽与气化气之间的反应,其主要反应方程式如下。

燃烧反应:



水煤气反应:



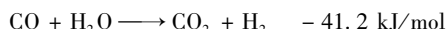
Boudouard 反应:



甲烷化反应:



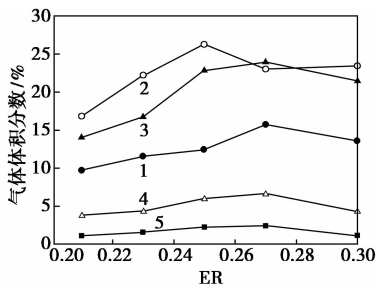
变换反应:



2.1 当量比对气体成分的影响

当量比(ER)是生物质气化反应中影响产出气成分的重要指标之一,是生物质在气化反应中实际消耗空气量(氧气)与理论完全燃烧所需消耗空气量(氧气)之比^[11]。实验通过观察当量比变化对反应气体成分的影响如图 2~图 4。

ER 是影响气化炉内反应的决定性因素之一,ER 的增加与减少对应反应温度的增加与减少。由图 2 可知,随着 ER 逐渐升高,CO 从 16.87% 逐渐升高至 26.3% 又降至 23.47%, H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 C_2 均



1—H₂; 2—CO; 3—CO₂; 4—CH₄; 5—C₂

图2 ER对气体成分的影响

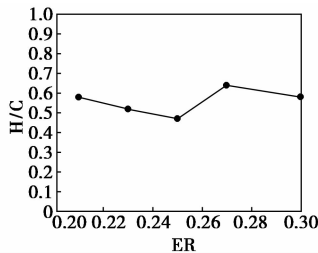


图3 ER对H/C的影响

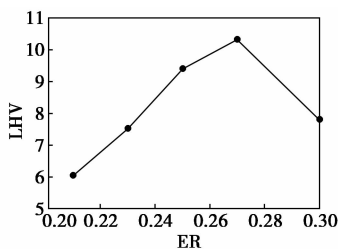


图4 ER对气体热值LHV的影响

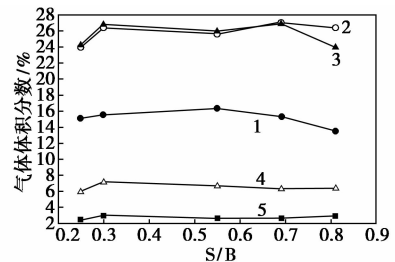
呈现先上升后下降的趋势, H₂ 由 9.73% 升高至 15.76% 后逐渐降低至 13.62%, CO₂ 由 14.08% 升高 23.96% 后减少到 23.47%。图 3 所示气体 H/C 在 ER 为 0.27 左右出现最大值, 与 CO 整体趋势相反。当 ER 由 0.20 提高到 0.25 时, 反应炉内整体温度升高, 反应正向进行, 当 ER 由 0.25 升高到 0.30 时, H₂ 由于还原区反应温度升高, 甲烷化反应速率提高并逐渐开始参与氧化反应, 导致 H₂ 含量逐渐降低, CO 由于氧气含量增加参与氧化反应产生 CO₂, 后随着温度升高 Boudouard 反应逆向进行及 ER 增大气体流速增大, 从而使生物质停留时间减少不利于反应进行, 导致 CO 含量又缓慢升高, CO₂ 含量减少, CH₄ 和 C₂ 总体趋势是减少的, 一是参与燃烧的气体质量大于还原区焦油裂解和重整反应所产生气体质量, 二是 ER 的提高增加了气体中 N₂ 的含量。

由图 4 可知, 随着 ER 增加气体热值由 6.12 MJ/m³ 升高到 10.69 MJ/m³ 后逐渐降低至

7.52 MJ/m³, 与图 2 中可燃气体成分趋势一致, 燃气热值的变化主要是由于 ER 的增加升高了反应炉内还原区的温度, 促进了还原区内焦油裂解反应的进行, 使高碳烃类聚合物转化为小分子气体, 随着温度升高小分子气体更多地参与了燃烧反应, 而其所产生的不可燃气体直接降低了可燃气体的体积分数, 进而导致气体热值降低。

2.2 水蒸汽与生物质的比值 S/B 对气体成分的影响

水蒸汽是调节气化实验中 H₂ 和 CO 含量的主要手段, 通过水蒸汽的加入可以有效地促进重整反应和水煤气反应的进行, 但是水蒸汽的加入导致 S/B 的改变同样会直接降低气化炉内反应温度, 从而影响气体反应的进行^[12-13]。实验保持 ER 为 0.27, 通过调节 S/B 的比值观察其对气体组分的影响, 结果如图 5、图 6 所示。



1—H₂; 2—CO; 3—CO₂; 4—CH₄; 5—C₂

图5 S/B对气体成分的影响

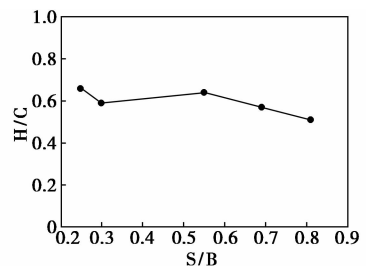


图6 S/B对H/C的影响

在实验中 S/B 由 0.25 逐渐增加至 0.81, 在水蒸汽加入后与图 2 的富氧相比较 H₂ 体积分数上升至 15.11%, 在 S/B 为 0.6 附近达到最大值 16.35%, H₂ 的增加主要原因是水蒸汽的增加有效地促进了水煤气反应的进行, 随着水蒸汽的继续增加反应温度降低, 水煤气反应减弱以及甲烷化反应发生共同导致了 H₂ 的减少。在水蒸汽通入后同时促进了水煤气反应和变换反应的进行, CO 和 CO₂ 呈现平稳增长的趋势, 最大值分别为 27.01% 和 26.88%。在 S/B 为 0.7 时 CO₂ 开始降低, 一是由于水煤气反应

的减弱造成;二是反应器内流化速度过快,单位质量的碳周围氧含量减少,物料燃烧反应不能充分进行,使得产生的 CO 体积分数有所上升,CO₂ 体积分数降低。CH₄ 和 C₂ 的含量均随 S/B 先增加后未有大幅波动。

由图 7 可知,与单纯的富氧气化实验相比较,通过水蒸汽的加入,燃气的热值保持在 10 MJ/m³ 左右,燃气热值的趋势与 CO、CH₄ 和 C₂ 的变化趋势相近,适量的水蒸汽添加有利于气体热值的升高,但随着 S/B 的增加会降低气化效率以及碳转化率,导致反应温度降低、反应速率下降,焦油凝结,对 H/C 比也有不利的影响,由图 6 可知本实验中最优工况出现在 S/B 为 0.55 附近。

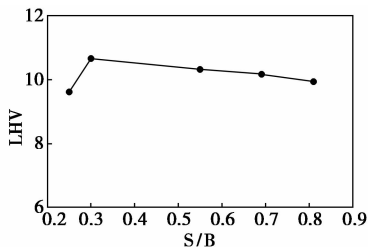
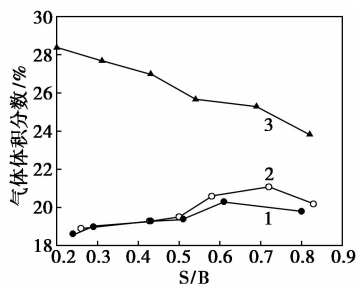


图 7 S/B 对气体热值 LHV 的影响

2.3 流化速度对气体成分的影响

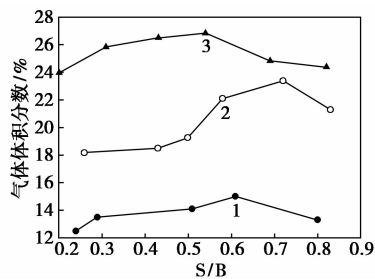
流化速度是生物质流态化操作的速度,是气化反应的重要参数之一^[14]。为了更好地体现流化速度对气体成分的影响,采用固定高当量比 ER 为 0.35 为反应参数,通过调节进气中氧气的体积分数(OC)来改变反应流化速度,同时通入水蒸汽观察不同气体流速下反应器内反应时间对 H₂ 和 CO 的影响。

由图 8、图 9 可知,在相同当量比 ER 下 H₂ 和 CO 的体积分数 OC 100% > OC 65% > OC 40%,三者 H₂ 和 CO 的含量最大值分别为 15%、23.4%、26.8% 和 23.1%、21.1%、28.37%,其中氧气含量的多少影响了流化速度的快慢并直接改变了氧气在燃烧区驻留的时间,较长的驻留时间能够使氧化区



OC 体积分数:1—40%;2—65%;3—100%

图 8 流化速度对 H₂ 的影响



OC 体积分数:1—40%;2—65%;3—100%

图 9 流化速度对 CO 的影响

和还原区得到较高的反应温度,从而促进焦油裂解以及 Boudouard 反应、变换反应的正向进行,过高的流化速度致使单位反应时间减少,导致碳与氧气的接触时间减少进而降低了碳转化率,直接影响了 H₂ 和 CO 的体积分数,在 OC 65%、S/B 为 0.55 的情况下可以达到一个较为理想的工况。

3 结论

(1) ER 的适当升高对气体正向反应有利,可以提高 H₂ 和 CO 的体积分数,过量的 ER 会加剧燃烧反应,降低可燃气含量以及 H/C,低当量比下较理想的 ER 在 0.25 ~ 0.27。

(2) 水蒸汽的通入、S/B 的升高对气化反应中的 H₂ 和 CO 体积分数的提高具有促进作用,但过高的 S/B 会导致反应炉内温度降低反而降低气体品质,当 S/B 在 0.55 附近时可以得到最优的 H/C 和气体热值。

(3) 通过氧气体积分数的变化改变流化速度,氧气体积分数增加能够提高整体反应炉内的反应温度,降低流化速度并促进 C 转化物的生成,同时说明在较高的 ER 下可以得到较高的反应温度,相比低当量比气化高当量比水蒸汽气化更具有优势,需要进一步验证。

参考文献

[1] Priyanka Kaushal, Rakesh Tyagi, Calgary NW, et al. Steam assisted biomass gasification-an overview [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2012, 90: 1043 - 1058.

[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.

[3] 苏德仁,周肇秋,谢建军,等.生物质流化床富氧-水蒸气气化制备合成气研究[J].农业机械学报,2011,42(3):100 - 105.

[4] 赵先国,常杰,吕鹏梅,等.生物质流化床富氧气化的实验研究[J].燃烧化学学报,2005,33(2):199 - 204.

高浓度;为了降低回收乙酸、丁酸的成本,应使沉析后的稀酸中的酸浓度尽可能高,本文中模拟 CAB 生产过程中中和后 CAB 料浆组分,将 CAB381-0.5 分别加入到含有乙酸、丁酸的稀酸水溶液中,选择不同的乙酸浓度、丁酸浓度、温度建立 $L_9(3^4)$ 正交试验,确定 CAB 沉析后沉析酸的最佳乙酸浓度、丁酸浓度及沉析温度。

1.3 CAB 连续沉析造粒机理

CAB 溶于乙酸、丁酸,不溶于浓度较低的稀酸水溶液,CAB 沉析造粒的目的是将溶解在乙酸、丁酸中的 CAB 分离出来,使 CAB 转变为不会黏结的固体颗粒。沉析造粒过程中,随着 CAB 中的残酸含量降低,CAB 逐渐从乙酸、丁酸、CAB 的均相体系逐渐转化为黏稠的 CAB 及稀酸溶液两相,此时的 CAB 容易聚集成一团,而随着 CAB 残酸含量的降低,CAB 转变成一种白色固体。沉析造粒产生的稀酸溶液通过回收装置回收其中的乙酸、丁酸。从减少稀酸乙酸、丁酸回收成本考虑,希望稀酸中的酸含量越高越好。

为此,笔者设计了一种连续沉析造粒设备,使 CAB、乙酸、丁酸溶液从(如图 1 所示)喷嘴喷出,同时在喷嘴和外管间夹套中通入稀酸溶液,利用稀酸溶液带走喷出的 CAB 浆料,在输送过程中,CAB 中的残酸逐渐浸出,残酸含量逐渐降低,然后在进入带搅拌的硬化设备,在硬化设备中,CAB 处于悬浮状态,CAB 逐渐由易黏结的黏稠液体变成固体。

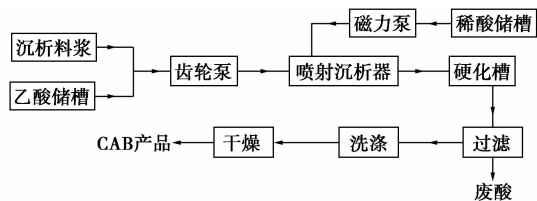


图 1 CAB 连续沉析工艺流程图

1.4 实验工艺流程

按确定的沉析后的沉析酸中的乙酸、丁酸浓度及生产中的 CAB 中和料浆中的乙酸浓度、丁酸浓度,进行相关的物料衡算,确定沉析过程中加入的稀酸的乙酸、丁酸浓度,按图 1 工艺流程进行沉析实验。

2 结果与讨论

2.1 乙酸溶液中乙酸浓度对 CAB381-0.5 形态的影响

通过 $L_9(3^4)$ 正交实验表明,CAB381-0.5 在乙酸质量分数小于 30% 的乙酸溶液中完全为固态,而 CAB381-0.5 在乙酸质量分数大于 40% 的乙酸溶液中,CAB 变软且容易黏结在一起,如果用单一的乙酸溶液作为沉析液,沉析液中的乙酸浓度可以达到 30%。而在 40~60℃ 时,温度对 CAB 的形态影响不大。而温度大于 60℃ 时,CAB 又比较容易黏结。

2.2 丁酸溶液中丁酸浓度对 CAB381-0.5 形态的影响

通过 $L_9(3^4)$ 正交实验表明,CAB381-0.5 在丁酸质量分数小于 10% 的丁酸溶液中完全为固态,而 CAB381-0.5 在丁酸质量分数大于 15% 的丁酸溶液中,CAB 变软且易黏结,如果用单一的丁酸溶液作为沉析液,沉析液中的丁酸质量分数可以达到 10%~15%。同样,在 40~60℃ 时,温度对 CAB 的形态影响不大。而温度大于 60℃,CAB 也比较容易黏结。

2.3 乙酸丁酸混合酸中乙酸、丁酸浓度对 CAB 形态的影响

根据单因素实验结果及 CAB 生产过程中的物料衡算,以沉析酸中的乙酸浓度、丁酸浓度、沉析温度为单因素,每因素均设 3 水平,以 $L_9(3^4)$ 正交试

(上接第 146 页)

[5] Corella J, Toledo J M, Padilla R. Olivine or dolomite as inn-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better? [J]. Energy Fuels, 2004, 18(3): 713-720.

[6] Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification gasification process [J]. Fuel, 2003, (7): 835-842.

[7] 朱清时,郭庆祥,阎立峰,等. 生物质洁净能源 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[8] Li X T, Grace J R, Lim C J, et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, (2): 171-193.

[9] Kentaro Umeki, Kouichi Yamamoto, Tomoakin Namioka, et al. High

temperature steam-only gasification of woody biomass [J]. Applied Energy, 2010, 87: 791-798.

[10] 孙俊威, 阎维平, 赵文娟. 气固鼓泡流化床非稳态升温过程的实验研究 [J]. 华北电力大学学报, 2011, 32(2): 56-60.

[11] 吴创之, 马隆隆. 生物质能现代化利用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[12] 张强, 蒋恩臣, 李柏松, 等. 松木锯屑 CO_2 -水蒸气气化制取富氢气体工艺条件的试验研究 [J]. 太阳能学报, 2011, 32(10): 1494-1499.

[13] 刘嘉鹏, 朱治平, 蒋海波, 等. 循环流化床富氧气化实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 297-302.

[14] 刘宝亮, 蒋剑春, 岳金方, 等. 冷态鼓泡流化床木屑流化速度的研究 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(3): 49-52. ■