

松木屑成型颗粒制备富氢产品气试验研究*

庞贇佶^{1,2} 沈胜强¹ 陈义胜² 马黎军² 王宏坤²

(1. 大连理工大学能源与动力学院, 大连 116023; 2. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010)

摘要: 基于生物质气化技术, 采用下吸式气化炉为反应器, 以高温水蒸气作为气化剂, 选取温度和 S/B (水蒸气流量与生物质气化量比) 作为影响因素, 炉体温度的变化范围 $700 \sim 950^\circ\text{C}$, S/B 取值范围 $0.3 \sim 1.0$, 对产品气的组分变化规律进行分析, 探讨了炉内的气化反应特性。试验结果表明, 下吸式气化炉碳层内的水蒸气气化反应及焦油裂解反应对制取富氢燃气有重要作用, H_2 和 CO 的产率随温度的升高而增加, 在温度增加到一定值后, H_2 体积分数达到峰值, 继续升高温度导致 H_2 的体积分数有所下降。 S/B 的增加有利于产品气中的 H_2 含量的提升, 但吸热反应造成炉内床体的反应温度下降, 抑制 H_2 体积分数的增加。在本试验条件下, H_2 的体积分数最大达到 47.67% , 对应的工况 S/B 为 1.0 , 温度为 900°C 。

关键词: 松木屑成型颗粒 高温蒸汽气化 富氢气体 下吸式气化炉

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)11-0208-06

Experimental Study on Preparation of Hydrogen-rich Gas from Pine Sawdust Pellets

Pang Yunji^{1,2} Shen Shengqiang¹ Chen Yisheng² Ma Lijun² Wang Hongkun²

(1. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China

2. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Experimental results are presented on the gasification of pine sawdust pellets using high temperature steam as the gasification agent. Downdraft gasifier was adopted as reactor, the reactor temperature was varied from 700°C to 950°C , and steam to biomass ratio (S/B) was changed from 0.3 to 1.0 . Based on biomass gasification technology, the gasification characteristics of pine sawdust pellets were deeply discussed. In addition, numerical computation using Gibbs free energy minimization was applied and compared with the experimental results. The results show that hydrogen-rich gas could be effectively produced by high temperature steam in downdraft gasifier, and the carbon layer played an important role in preparation of hydrogen-rich gas, in which steam reforming reaction and tar cracking were taken place. H_2 and CO yields would rise at higher temperature, and H_2 volume fraction would reach the peak when reactor temperature raised some value, H_2 fraction would decline if the temperature was continued to raise. The increase of S/B could develop H_2 content of product gas, temperature of material bed would be dropped by some endothermic reactions, and the increase of H_2 volume fraction was restrained. In the test, the peak value of H_2 volume fraction was 47.67% with S/B of 1.0 and temperature of 900°C . These results also provide the operating law for downdraft gasifier with high temperature steam.

Key words: Pine sawdust pellets High temperature steam gasification Hydrogen-rich gas Downdraft fixed bed gasifier

收稿日期: 2015-06-04 修回日期: 2015-08-11

* 内蒙古自然科学基金资助项目(2015MS0106)和内蒙古科技创新引导奖励计划资助项目(01850401)

作者简介: 庞贇佶, 博士生, 内蒙古科技大学讲师, 主要从事生物质能热化学利用研究, E-mail: pangyunji2008@163.com

通讯作者: 沈胜强, 教授, 博士生导师, 主要从事传热传质理论研究, E-mail: zzbshen@dlut.edu.cn

引言

气化技术是农业废弃物、有机垃圾和森林能源等生物质能高效利用的手段,应用蒸汽作为气化剂制取富氢产品气,是当前生物质制氢领域中重要的技术手段和研究方向^[1-2]。

利用生物质高温水蒸气制氢的探讨,国内外已经做了相当多的基础工作。采用高温蒸汽气化,其本身携带的热量以及部分外加热量就可满足反应热量需求,可大幅度提升产品气中的 H_2 含量和燃料转化效率,并有效降低产品气中焦油含量^[3-10],但此方向的研究基本上限于实验室内的机理探讨和物理化学特性的分析^[11-14]。高温蒸汽气化技术的工业化探讨研究较少,日本东京工业大学采用高温蒸汽为热载体,在日处理量为 1.2 t 的上吸式气化炉中进行了木块气化实验,与传统上吸式气化炉相比,高温蒸汽气化技术对 H_2 产量、气化效率和燃料转化率的提高及焦油的降低具有明显作用^[15]。

下吸式气化炉有产气品质高、焦油含量低的特点,在气化反应区通入高温水蒸气,水蒸气不但参加生物质碳的气化反应,而且热解区产生的热解气在高温水蒸气的作用下发生重整,焦油进一步裂解,同时生物质碳在焦油的裂解过程中起一定的催化作用^[16-17]。本文以下吸式气化炉为气化反应器、松木

屑成型颗粒为气化原料、高温水蒸气为气化剂,对不同温度、 S/B (水蒸气流量与生物质气化量比)条件下的气化制备富氢产品气工艺进行试验研究。

1 试验设计

1.1 试验平台

试验系统构成如图 1a 所示,该系统包括高温蒸汽发生系统、气化炉、燃气收集系统、温控系统和测试设备。反应器采用设有喉口的直立下吸式气化炉,炉体设有 6 支热电偶(编号 T1 ~ T6)监测炉体的轴向温度分布,并设有 2 个压力传感器(P 表示)以监测炉压变化,喉口直径为 60 mm,具体位置和尺寸见图 1b。蒸汽加热装置和反应补偿加热采用硅碳棒辐射加热方式进行加热,炉体内胆采用 06Cr25Ni20 高热钢制作,气化产品气采样通过采样支路用集气袋间歇取气。炉体设有观察孔以观测料线,原料低于料线,则从气化炉上部密闭定时定量加料,单位时间内加入的原料量即为生物质气化量,水蒸气流量与生物质气化量之比即为 S/B 。生物质气化产品气中主要含有 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 等气体,此外还含有少量的 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_3H_8 、 C_3H_6 等气体。本试验采用美国安捷伦公司生产的 Agilent 7890B 型气相色谱仪,对气化气进行分析,以 He 气作载气,利用热导检测器(TCD)分析 H_2 、 CO 、 CO_2 等无机气体和 CH_4 。

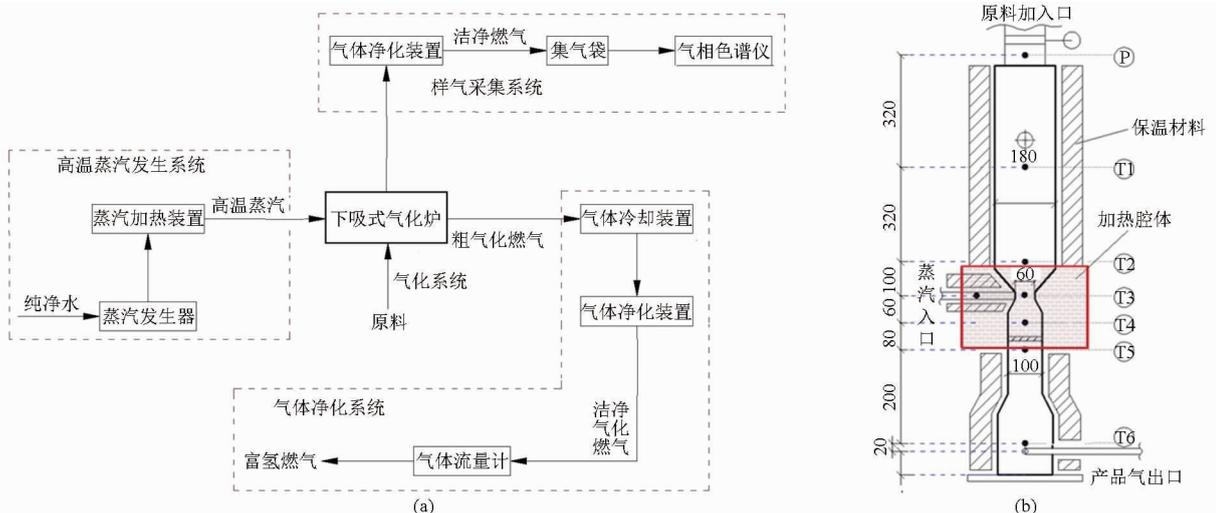


图 1 试验技术路线与炉体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of technical route and furnace body

(a) 试验平台流程示意图 (b) 气化炉尺寸和热电偶布置图

1.2 原料制备

废弃松木屑在气化炉中堆积密度为 170 kg/m^3 ,实际的气化过程中易在气化炉喉口处发生堆积,导致下吸式气化炉不能正常运行。本试验以 10 ~ 20 目松木屑作为制造生物质成型颗粒原料,成型颗粒的

堆积密度为 520 kg/m^3 ,颗粒粒径为 10 mm,见图 2。元素分析见表 1。

1.3 试验条件

考虑到 S/B 和温度是气化过程中的重要影响因素,以 S/B 和控制温度作为试验的影响因素。温

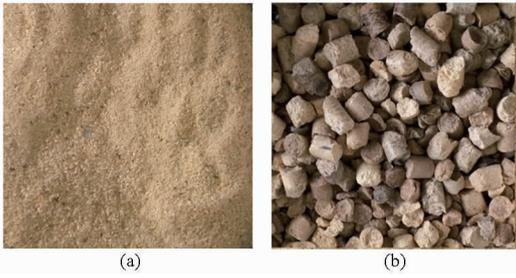


图2 气化原料图

Fig. 2 Photos of raw material

(a) 废弃松木屑 (b) 松木屑成型颗粒

表1 松木的元素分析和工业分析(质量分数)

Tab. 1 Ultimate and proximate analysis of pine %

元素分析				工业分析		
C	H	O	N	固定碳	挥发分	灰分
49.90	5.95	44.05	0.10	17.16	82.29	0.55

度越高、 S/B 越大对松木屑的气化效果越好,但由于能源投入成本和气化炉耐火程度问题,确定合适的反应温度和 S/B 对于实际的气化工艺有重要的价值,具体影响因素的选取见表2。选取产品气体积分数作为试验的评价指标。

表2 试验影响因素与水平

Tab. 2 Experimental influencing factors and levels

水平	影响因素	
	温度/°C	S/B
1	700	0.3
2	750	0.75
3	800	1.0
4	850	
5	900	
6	950	

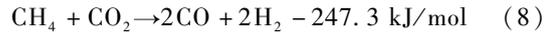
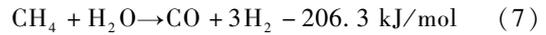
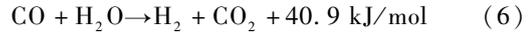
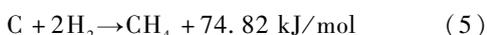
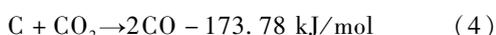
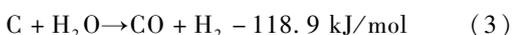
2 试验结果与分析

以水蒸气作为气化剂的下吸式气化炉,从上至下可分为干燥区、热解区和气化区,原料中的挥发分在热解区析出下行,不同的温度和升温速率条件下其析出产物不同,热解过程中发生的反应为



即热解的产物包括气体(Gases)、焦油(Tar)和生物质碳(Char),气体中的主要成分为 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 和 C_nH_m 。

热解气下行穿越生物质碳层,在高温水蒸气的作用下,发生的主要反应有



反应式(2)为焦油的裂解和重整反应,反应式(3)~(5)为发生在气化区的主要气固反应,反应式(6)~(8)为气相反应,在以上反应中,“-”为吸热反应,“+”为放热反应。从以上反应可以看出,下吸式气化炉气化区的气化反应较为复杂,温度的变化对各反应的化学平衡和化学反应速率有重要的影响。

2.1 温度影响

2.1.1 炉内温度分布

炉体内床层的温度分布决定了床层物料所处的反应区域^[18]。炉体采用硅碳棒加热方式,在加热腔体内插入控制热电偶,内胆的热量来自于腔体的高温辐射加热,炉体内胆为钢制材料,整个气化炉炉体沿轴向的温度分布如图3所示。

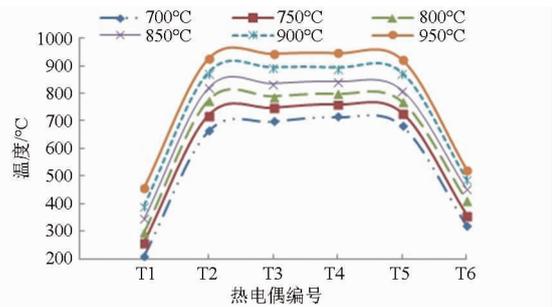


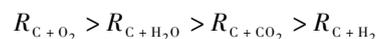
图3 不同控制温度下的炉体轴向温度分布

Fig. 3 Temperature distribution of furnace in axis under different controlling temperatures

2.1.2 温度对燃气组分变化的影响

温度是影响产品气组成的重要因素,其主要影响体现在对各反应的反应速率和反应热力学平衡的影响。一般情况下,温度的增加使反应速率呈指数增加,从而导致产品气组分的变化;温度是影响反应平衡的重要因素,在放热反应中,即反应式(5)和反应式(6),温度的增加能够导致热力学平衡向左移动,同样使产品气的组分发生变化。

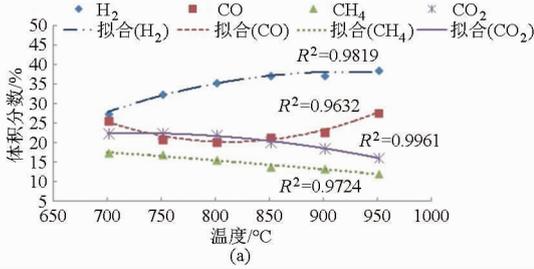
下吸式气化炉生物质碳层内水蒸气重整反应和气化反应对产品气气体组成有重要作用,同时也是限制气化炉气化能力的重要因素,一般条件下,发生在碳层中的气固反应包括 $\text{C} + \text{O}_2$ 、 $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C} + \text{CO}_2$ 和 $\text{C} + \text{H}_2$,其反应速率(用 R 表示)关系为



由上可知,相比于其他气固反应, $\text{C} + \text{H}_2$ 的反应较慢,可认为产品气中的甲烷主要是热解阶段产生。同时,随温度的升高,热解气中的 CH_4 在穿越碳层过程中,发生甲烷水蒸气重整反应($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} +$

3H₂), 正向进行的程度增大, 导致产品气中的 CH₄ 体积分数降低。

同理, C + CO₂ 的反应较慢, 反应式(4)正向进行的程度较小, 增加温度使反应式(6)平衡逆向移动,



导致 CO₂ 体积分数总体随温度的升高而变小。CO 和 H₂ 的体积分数随温度变化的规律有所不同: CO 的体积分数先变小后变大, 而 H₂ 的体积分数呈先变大后变小趋势, 见图 4。

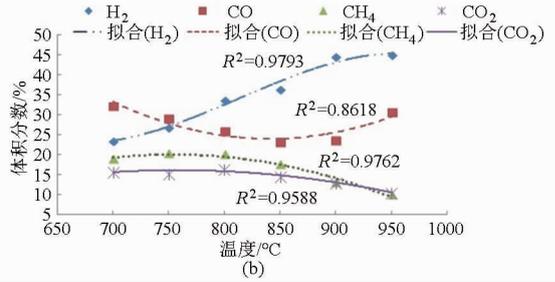


图 4 气体组分随温度变化的关系图

Fig. 4 Diagram of gas composition with temperature changes

(a) $S/B = 0.3$ (b) $S/B = 0.75$

控制温度在 700 ~ 850℃ 区间时, 对应炉内热解区温度为 400 ~ 600℃。在水蒸气气氛条件下, 江程等^[19] 得出了此温度区间内热解气中 H₂ 的体积分数随温度的升高急剧上升, 同时焦油的水蒸气裂解起到主要作用, 导致 H₂ 体积分数提升明显, 致使 CO 的体积分数减少, 但 CO 的产率随温度的升高而增加; 温度进一步提升时, 碳层内的反应速率提升, 气化反应向 CO 增加的方向进行, 反应式(6)的平衡向左侧移动, 导致 H₂ 的体积分数呈下降趋势。在本试验条件下, H₂ 的体积分数最大达到 47.67%, 对应的工况 S/B 为 1.0、温度为 900℃。

由图 5 可以看出, 在各 S/B 下均出现如下变化规律: 温度在 800 ~ 850℃ 范围时, H₂、CO 和 CO₂ 之间的体积分数变化关系决定拟合的 H₂/CO 的体积比曲线出现驻点(极大值), 而 CO/CO₂ 的体积比在该范围内出现驻点(极小值)。

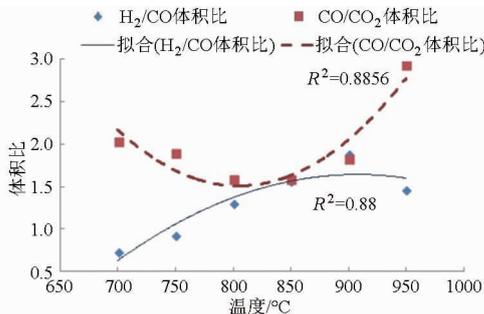


图 5 H₂/CO 体积比和 CO/CO₂ 体积比随温度变化关系图

Fig. 5 Diagram of H₂/CO and CO/CO₂ with temperature changes

2.1.3 燃气组分变化规律分析

从热力学角度分析, 产品气组分变化总体趋势如下: 温度的提升导致产品气中 H₂ 和 CO 含量增加, 而 CH₄ 和 CO₂ 含量降低。基于吉布斯能最小化原理计算可得, 当温度增加到 750℃ 左右时, H₂ 的体

积分数达到峰值, 继续增加温度 H₂ 的体积分数略有下降, 见图 6。气化温度的升高有利于产品气中的可燃成分比例增加, 这与前述的试验研究趋势基本一致, 当 S/B 为 1.0 时, 产品气中 H₂ 的体积分数的水蒸气汽化的理论峰值可达 62%。但在实际的下吸式气化炉气化过程中, H₂ 含量达不到理论峰值, 且对应的温度工况点不同, 其原因为热力学计算过程忽略了实际的反应速率、气化工艺、温度测量误差和反应的传热延迟, 另外热解区内产生的焦油问题是热力学计算过程中的计算难点问题, 因此基于吉布斯自由能最小化原理计算得出的结果与试验过程产生一定偏差, 但总体趋势基本一致, 即高温有利于 CO 和 H₂ 的产生, 从制备富氢产品气角度来说, 存在最优工况点, H₂ 理论峰值对应的反应温度约为 750℃。

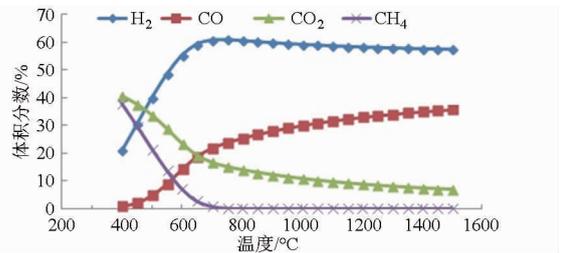


图 6 $S/B = 1.0$ 时气体组分随温度变化的模拟计算图

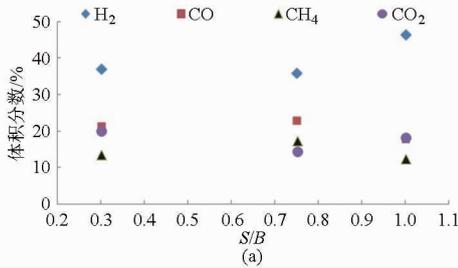
Fig. 6 Diagram of numerical simulation about gas composition with temperature changes ($S/B = 1.0$)

2.2 S/B 影响

在控制温度低于 800℃ 时, S/B 对燃气产量的影响不明显, 而当控制温度超过 850℃ 后, 燃气产量随 S/B 的加大迅速增加, 当温度为 950℃ 时, S/B 从 0.3 增加至 1.0 时, 燃气产率提升了 59.35%。

S/B 的变化对产品气的组分同样有较大的影响, 水蒸气的通入不但带来氢源, 而且带来反应所需的物理热。温度小于 850℃ 时, 产品气各组分变化

趋势如下： H_2 和 CO_2 的体积分数先减小后增加，而 CO 和 CH_4 的体积分数先增加后减小。温度大于 $850^\circ C$ 时， H_2 的体积分数增加， CO 、 CO_2 和 CH_4 的体积分数呈下降趋势。影响 H_2 体积分数减小、 CO 体积分数变大的主要原因与炉体的加热方式和蒸汽带来的物理热有关。本试验的炉体是由硅碳棒加热炉腔，由炉腔的辐射向内部传热，在试验中由于过量水蒸气通入导致反应加速，而高温蒸汽带进的物理热和炉体内的传热没能补充反应所吸收的热量，致使



炉内反应温度降低，从而使 CO 的体积分数增加和氢气的体积分数降低，如图7a所示。当温度高于 $850^\circ C$ 时，随着加热温度的提升和辐射功率增大，能够补充反应所需要的热量，不会导致温度的降低。可见炉体的加热方式对产品气同样有重要的影响，及时补充炉体内反应消耗掉的热量是生产过程中的重要环节。

由 H_2 、 CO 和 CO_2 组分变化规律得出 H_2/CO 和 CO/CO_2 体积比的变化规律如图8所示。

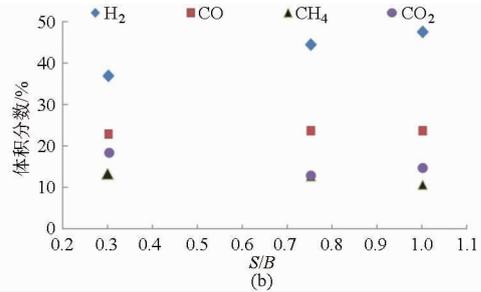


图7 气体组分随 S/B 变化图

Fig. 7 Diagram of gas composition with S/B changes

(a) $850^\circ C$ (b) $900^\circ C$

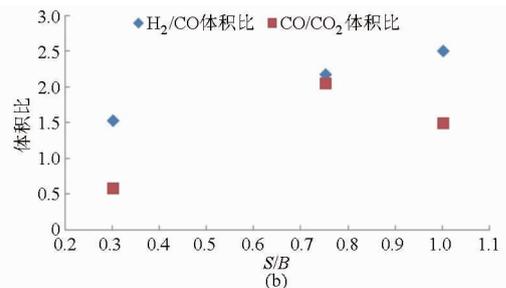
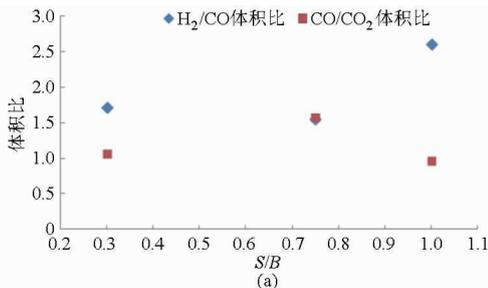


图8 H_2/CO 和 CO/CO_2 的体积比随 S/B 变化关系图

Fig. 8 Diagram of H_2/CO and CO/CO_2 with S/B changes

(a) $850^\circ C$ (b) $900^\circ C$

3 结论

(1)应用下吸式气化炉对生物质成型颗粒进行高温蒸汽气化，可有效制备富氢产品气，在本试验范围内， H_2 的体积分数最大达到47.67%，对应的工况 S/B 为1.0、温度为 $900^\circ C$ 。

(2)下吸式高温水蒸气气化过程中，炭层内同时发生水蒸气气化和热解气重整反应，对提升和调整产品气的品质有重要意义，温度对产品气中 H_2 的

含量有重要影响， H_2 的体积分数在 $900^\circ C$ 左右出现峰值，其峰值大小和对应温度工况点与水蒸气的通入量有关。

(3)补偿炭层内由于吸热反应导致的温降是下吸式气化炉运行的重要环节。增加 S/B 有利于气化反应速率和 H_2 含量的提高，但由于吸热反应导致床体反应温度降低，对 H_2 体积分数的增加起到抑制作用。

参 考 文 献

- 1 Prakash Parthasarathy, K Sheeba Narayanan. Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield—a review[J]. Renewable Energy, 2014, 66:570–579.
- 2 Skoulou V, Zabaniotou A, Stavropoulos G, et al. Syngas production from olive tree cuttings and olive kernels in a downdraft fixed-bed gasifier[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 33(4): 1185–1194.
- 3 Nimit Nipattummakula, Islam I Ahmeda, Ashwani K Gupta. Hydrogen and syngas yield from residual branches of oilpalm tree using steam gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(6):3835–3843.
- 4 Gupta A, Cichonski W. Ultrahigh temperature steam gasification of biomass and solid wastes[J]. Environmental Engineering

- Science, 2007, 24(8): 1179 – 1189.
- 5 Aitziber Erkiaga, Gartzten Lopez, Maider Amutio, et al. Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor[J]. Fuel, 2013, 109: 461 – 469.
 - 6 Xiao Bo, Hu Zhiqian, Liu Shiming, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: influence of temperature and steam on gasification performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(5): 2191 – 2194.
 - 7 Anna Ponzio, Sylwester Kalisz, Włodzimierz Blasia K. Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(3): 223 – 233.
 - 8 王晶博, 张静, 胡超, 等. 城市生活垃圾原位水蒸气气化制氢研究[J]. 可再生能源, 2014, 32(10): 1544 – 1550.
Wang Jingbo, Zhang Jing, Hu Chao, et al. Study on hydrogen production from gasification of municipal solid waste (MSW) with in-situ steam agent[J]. Renewable Energy Resources, 2014, 32(10): 1544 – 1550. (in Chinese)
 - 9 牛永红, 马黎军, 陈义胜, 等. 下吸式气化炉木屑高温蒸汽气化制取富 H₂ 实验[J]. 农业机械学报, 2015, 46(4): 189 – 193.
Niu Yonghong, Ma Lijun, Chen Yisheng, et al. Performance of downdraft gasifier for hydrogen-rich gas by high temperature steam gasification of biomass[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(4): 189 – 193. (in Chinese)
 - 10 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 – 104.
Su Deren, Zhou Zhaoqiu, Xie Jianjun, et al. Biomass oxygen enriched-steam gasification in an atmospheric fluidized bed for syngas production[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(3): 100 – 104. (in Chinese)
 - 11 Umeki K, Son Y, Namioka T, et al. Basic Study on hydrogen-rich gas production by high temperature steam gasification of solid wastes[J]. Journal of Environment and Engineering, 2009, 4(1): 211 – 221.
 - 12 Nipattummakul N, Ahmed II, Kerdsuwan S, et al. Steam gasification of oil palm trunk waste for clean syngas production[J]. Applied Energy, 2012, 92: 778 – 782.
 - 13 高宁博. 高温过热水蒸气的制备及生物质高温气化重整制氢特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
Gao Ningbo. High temperature steam production and studies of hydrogen-rich gas from high temperature steam gasification and reforming of biomass[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009. (in Chinese)
 - 14 应浩, 涂军令, 江俊飞, 等. 木屑高温水蒸气气化制备合成气研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(3): 379 – 383.
Ying Hao, Tu Junling, Jiang Junfei, et al. Production of sunthesis gas by high temperature steam gasification of sawdust[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2014, 35(3): 379 – 383. (in Chinese)
 - 15 Kentaro Umeki, Kouichi Yamamoto, Tomoaki Namio ka, et al. High temperature steam-only gasification of woody biomass[J]. Applied Energy, 2009, 87(3): 791 – 798.
 - 16 李旭, 由世俊, 张欢, 等. 生物质炭催化重整焦油的动力学模型研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(6): 949 – 954.
Li Xu, You Shijun, Zhang Huan, et al. Study on kinetic model of tar catalytic reforming reaction over biomass char[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2014, 35(6): 949 – 954. (in Chinese)
 - 17 尤占平, 由世俊, 李宪莉. 生物质炭催化裂解焦油的实验研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(5): 718 – 723.
You Zhanping, You Shijun, Li Xianli. Experimental research on tar catalytic cracking over biomass char[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2011, 32(5): 718 – 723. (in Chinese)
 - 18 赖艳华, 马春元, 施明恒. 生物质燃料层热解过程的传热传质模型研究[J]. 热科学与技术, 2005, 4(3): 219 – 223.
Lai Yanhua, Ma Chunyuan, Shi Mingheng. Heat and mass transfer in pyrolysis process of biomass fuel bed[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2005, 4(3): 219 – 223. (in Chinese)
 - 19 江程程, 肖波, 胡智泉, 等. 不同气氛下生物质焦油气化制备合成气[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(24): 14775 – 14777.
Jiang Chengcheng, Xiao Bo, Hu Zhiqian, et al. Gasification of tar from biomass pyrolysis for syngas under different atmospheres[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(24): 14775 – 14777. (in Chinese)