文章编号: 0253-2409(2015)05-0589-09

# 松木粉气流床气化特性实验研究

冯宜鹏1,2,王小波1,曾碧凡3,赵增立1,李海滨1,郑安庆1,黄 振1

(1. 中国科学院广州能源研究所,中国科学院可再生能源重点实验室,广东广州 510640;

- 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
- 3. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

摘 要:在气流床气化实验装置上进行了松木粉气化特性的研究。考察了温度、氧当量比、水蒸气配比对气体产物的成分、气化特性和固体产物的微观形态及成分的影响,结果表明,随着温度的升高,CO与  $H_2$ 浓度显著升高, $CO_2$ 与  $CH_4$ 浓度明显下降,碳转化率、产气率、产气热值有所提高;氧当量比从 0.2 上升至 0.5 时,CO与  $H_2$ 浓度降低超过 10%, $CO_2$ 浓度则上升 100% 以上,碳转化率提高至 92.9%,产气率有所上升,而产气热值则降低超过 20%;水蒸气配比从 0 增大至 0.58 时, $H_2$ /CO 体积比由 0.63 提高为 1.40,碳转化率、产气率和产气热值均呈现先增大后减小趋势。由 SEM 照片可以看出,固体残渣主要由类球状或块状结构与纤维团聚结构两部分组成。温度升高使残渣颗粒由呈现不规则形状逐渐向球形转化,氧当量比的增大使残渣中类球状颗粒表面孔洞与裂缝明显增多直至破碎。

关键词:松木粉;气流床;气化;固体残渣

中图分类号: TK6 文献标识码: A

# Experimental investigation of gasification characteristics of pine powder in an entrained flow gasification reactor

FENG Yi-peng<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-bo<sup>1</sup>,

ZENG Bi-fan<sup>3</sup>, ZHAO Zeng-li<sup>1</sup>, LI Hai-bin<sup>1</sup>, ZHENG An-qing<sup>1</sup>, HUANG Zhen<sup>1</sup>

(1. The Key Laboratory of Renewable Energy of Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

- 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
- 3. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The pine powder gasification was conducted in a bench-scale entrained flow reactor. The influences of temperature, oxygen equivalence ratio and steam/biomass ratio on the composition of the gaseous products, carbon conversion, gas yield, LHV, morphology and composition of solid products were studied. The results show that when the reaction temperature increases gradually, the concentrations of CO and H<sub>2</sub> rise dramatically and the concentrations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> significantly decrease. The carbon conversion, gas yield, and LHV also improve slightly. With a rise of oxygen equivalence ratio from 0.2 to 0.5, the concentrations of CO and H<sub>2</sub> decrease by over 10%, the concentration of CO<sub>2</sub> increases by 100%, and the carbon conversion reaches to 92.9%. Simultaneously, the gas yield also increases slightly, while the LHV exhibits opposite trends. When the steam/biomass ratio increases from 0 to 0.58, the H<sub>2</sub>/CO volume ratio grows gradually from 0.63 to 1.40. At the same time, the carbon conversion, gas yield and LHV first increase slowly then decrease rapidly. The analysis by scanning electron microscopy shows that the solid residue of gasification mainly consists of particles and fiber reunion. With increasing reaction temperature, the shape of particles in the solid residue changes gradually from irregular to spherical, while the higher oxygen equivalence ratio makes the number of pores and slits on particles increase rapidly and leads to the breaking of the particles.

Key words: pine powder; entrained flow reactor; gasification; solid residue

在化石能源逐渐枯竭、环境污染日益严重的今天,生物质能源以其可再生、零碳排放和污染物低等特性被认为是传统化石能源较为合适的替代品<sup>[1~3]</sup>。生物质气化技术是在合适的温度与气氛下,将生物质迅速地转化为以 H<sub>2</sub>、CO、CO。与 CH<sub>4</sub>为

主的合成气,气化合成气可以通过催化、发酵等多种工艺转化为多种生物燃料与化学品,这是一条高效、可持续的绿色生产工艺<sup>[4,5]</sup>。

然而,生物质气化制取合成气也存在一些技术 难题,其中,焦油问题是阻碍其进一步应用的主要问

收稿日期: 2014-10-21; 修回日期: 2014-12-17。 基金项目: 广东省科技计划(2012B05050007)。

联系作者: 赵增立, 男, 研究员, 从事城市废弃物处理与资源化利用技术研究, E-mail: zhaozl@ ms. giec. ac. cn。

题<sup>[6,7]</sup>。气流床的气化温度、转化率高、反应时间短,能够产生高品质、低焦油的合成气,更适用于下一步催化、发酵制取液体燃料<sup>[8,9]</sup>。世界各国关于使用煤作为原料的气流床气化研究较为全面和系统<sup>[10~13]</sup>,而有关生物质气流床气化的研究相对较少。Fletcher等<sup>[14]</sup>、张巍巍等<sup>[15]</sup>进行了温度、O/C等因素对气流床气化过程影响的模拟研究。Karel等<sup>[16]</sup>、Xiao等<sup>[17]</sup>研究了不同预处理方式、条件对原料特性的影响,并进行了初步的气化实验。陈青、赵辉<sup>[18,19]</sup>在一台1kW级生物质气流床装置上进行了气化特性、无机元素气化过程中迁移转换等系列相关实验。但是目前对于生物质气流床水蒸气气化特

性与固体残渣形态成分的研究相对较少,研究在一套生物质气流床实验台上研究了温度(t)、氧当量比(ER)、水蒸气配比(S/B)对产出气体的组分构成、固体产物的微观形态与元素构成的影响以及碳平衡计算分析,对下一步生物质气流床气化提供了理论基础。

# 1 实验部分

### 1.1 实验材料

选用广州本地的松木,粉碎后使用 60~80 目的标准筛筛选,在 105 ℃条件下烘干 12 h,取出装入密封袋备用,原料的元素分析与工业分析见表 1。

表 1 松木粉原料特性

Table 1 Proximate and ultimate analyses of pine powder

	Ultim	ate analysis v	v <sub>d</sub> /%		Proxim	nate analysis	$Q_{LHV}/(MJ \cdot kg^{-1})$		
С	Н	О	N	S	$\overline{V}$	FC A			
44.51	4.83	50.66	0.2	0.01	86.1	12.6	1.3	17.8	

#### 1.2 实验装置

#### 1.2.1 生物质气流床实验台

50 kW 级生物质气流床实验台流程示意图见图 1。

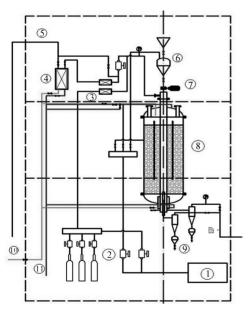


图 1 生物质气流床实验流程示意图 Figure 1 Flowchart of biomass entrained flow gasification system

1: air compressor; 2: mass flowmeters; 3: gas preheater; 4: steam superheater; 5: exhaust pipe of steam; 6: hopper;

7: fuel feeder; 8: main furnace; 9: cyclone;

10: inlet pipes of cooling water;

11: outlet pipes of cooling water

生物质气流床实验台由进料系统、主炉体、温度控制系统、配气系统、气体预热系统、蒸气过热系统、冷却水系统、样品采集系统、计算机控制系统等组成,实验台为立式结构,总高度约为  $6.5\,\mathrm{m}$ ,炉体高温恒温区最高  $1\,300\,^\circ\mathrm{C}$ ,外壳内径  $1.2\,\mathrm{m}$ ,内部反应管长度  $2.4\,\mathrm{m}$ ,内径  $68\,\mathrm{mm}$ ,材质为  $314\,\mathrm{L}$  不锈钢,炉体使用高效硅钼棒电加热装置,径向温差约为  $30\,^\circ\mathrm{C}$ ,轴向温差不超过  $50\,^\circ\mathrm{C}$ ,高温恒温区长度  $1\,000\,\mathrm{mm}$ 。进料系统使用星形进料器,可控稳定进料量为  $0.6\,^\circ\mathrm{C}$ 10 kg/h。

供气系统主要由空气压缩机、钢瓶气、蒸气发生器、气体预热器和蒸气过热器组成,使用质量流量计精确控制各个气体的流量,然后按照实验需求配比混合,再经过电加热气体预热器预热至300~400℃后通入炉体。

实验产气经旋风分离器与布袋除尘器在保温除 尘后部分使用三通旁路引出,经过两级洗气瓶洗气 后收集。

实验为富氧气化,气化剂氧浓度为33%。

#### 1.2.2 样品分析装置

收集的气体样品使用安捷伦 7890A 气相色谱 进行分析,采用 GS-GASPRO 型柱(FID)与 6ft Q + 8ft 5A 及 6ft 5A(TCD)色谱柱,色谱柱 60 ℃下保持 3 min,再 15 ℃/min 升到 250 ℃。进样温度 200 ℃,分流 20:1,柱流量 3 mL/min。主要分析气体有: $CO_{\infty}CO_{2}_{\infty}CH_{4}_{4}_{\infty}H_{2}_{\infty}O_{2}_{\infty}N_{2}_{3}_{3}_{3}$  固相产物使用日本

Hitachi S-4800 型扫描电镜-能谱仪联用分析其表观结构形态,分辨率:1 nm(15 kV)、2 nm(1 kV),加速电压 0.5~30 kV,放大倍率×20~×800 000。使用 Vario EL cube 元素分析仪进行元素分析,OPTIMA 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析其无机元素含量,主要分析元素 Na、Mg、Al、K、Ca。

#### 1.3 实验数据分析

氧当量比(Oxygen equivalence ratio)是指实验所提供的氧化剂量与燃料完全燃烧所需要的氧化剂量之比,研究中缩写为 ER。

水蒸气配比(Steam/Biomass ratio)指实验所通 人水蒸气的质量流量与生物质进料量的比值,研究 中缩写为 S/B。

由于产出的气体温度高,且携带飞灰、半焦等, 无法使用流量计进行直接测量,所以采用氮元素平 衡的方法来进行计算:

$$q = \frac{q_{N_2}}{\varphi_{N_2}} \tag{1}$$

式中,q 为合成气流量, $q_{N_2}$  为进入炉体的氮气流量,其值已知, $\varphi_{N_2}$  为产出合成气体中氮气的体积分数,可由气相色谱测得,原料中氮含量较低,因此,忽略原料氮对氮气含量的影响。

合成气热值( $Q_{LHV}$ )通过公式(2)计算。根据文献<sup>[18,19]</sup>可知,产气中  $C_mH_n(m>1)$ 的含量极少,因此,对产气热值有较小的影响,计算过程中使用  $CH_4$ 来计算  $C_mH_n$  热值。

$$Q_{\rm LHV} = \varphi_{\rm H_2} \times 18.79 + \varphi_{\rm CO} \times 12.64 + \varphi_{\rm CH_4} \times 35$$
 (2)

式中 $, \varphi_{H_2}, \varphi_{CO}, \varphi_{CH_4}$ 为产出气体排除  $N_2$ 后 3 种气体的体积浓度。

研究中碳转化率(Carbon conversion, x)是指实验中原料所含的碳转化成气体( $CH_4$ 、CO、 $CO_2$ )的比例,碳转化率按照公式(3)计算如下:

$$x = \frac{(\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{CH}_4}) \times q/22.4}{w_{\text{C}} \times m_{\text{g}}/12} \times 100\%$$
(3)

式中, $\varphi_{\text{CO}}$ 、 $\varphi_{\text{CO}_2}$ 、 $\varphi_{\text{CH}_4}$ 分别为合成气中 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>的体积分数,q 为合成气流量, $w_{\text{C}}$ 为生物质碳元素含量, $m_{\text{e}}$ 为实验进料量。

根据产出合成气的流量(q)与实验进料量 $(m_g)$ ,按照公式(4)可以计算得出合成气产气率 $(gas\ yield)$ 。

$$y = \frac{q}{m_{\pi}} \tag{4}$$

使用  $C_{in}$ 代表原料中含碳质量, $C_{char}$ 代表固体残渣中含碳质量, $C_{gas}$ 代表产气中含碳质量, $C_{tar}$ 代表焦油中含碳质量, $C_{tar}$ 为计算值。

$$C_{tar} = C_{in} - C_{char} - C_{gas}$$
 (5)

# 2 结果与讨论

# 2.1 气化温度对气流床气化产气特性的影响

气化温度是气流床气化过程中最重要的控制参数之一,对气化过程有显著的影响。在进料量1.2 kg/h左右,气化氧当量比为0.3 条件下,使用电加热装置控制气化温度为1000、1080、1140、1200℃进行实验。气化温度对产气组分比例的影响见图2。

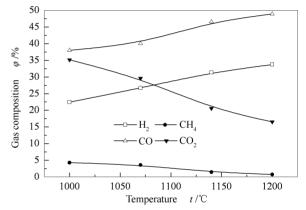


图 2 温度对产气组分的影响 Figure 2 Effect of reaction temperature on the gas composition

由图 2 可知,随着温度的升高,产出气体中 CO 与 H<sub>2</sub>的浓度呈现明显的升高趋势,其中,CO 浓度从 38.0% 上升到 48.9%, H<sub>2</sub> 浓度由 22.5% 上升至 32.8%;而 CO<sub>2</sub>与 CH<sub>4</sub>的浓度则明显下降,其中, CO<sub>2</sub>浓度从 35.2% 显著下降至 16.6%, CH<sub>4</sub>浓度由 4.3%下降至 0.8%。残炭与 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 进行二次反应产生 CO 与 H<sub>2</sub>的反应和 CH<sub>4</sub>裂解产生 H<sub>2</sub>的反应均为吸热反应(反应(6)、(7)、(8)),提高温度有利于这 3 种反应的正向进行<sup>[20,21]</sup>,促使 CO<sub>2</sub>与 CH<sub>4</sub>更多地转化为 CO 与 H<sub>2</sub>,进而导致其 CO、H<sub>2</sub>的浓度上升。

$$C+CO_2 \rightleftharpoons 2CO; \Delta H = +172.5 \text{ kJ/mol}$$
 (6)

$$C+H_2O \rightleftharpoons CO+H_2$$
;  $\Delta H = +131.4 \text{ kJ/mol}$  (7)

(8)

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$
;  $\Delta H = +74.9 \text{ kJ/mol}$ 

图 3 为温度对碳转化率、产气率和产气热值的影响。随着温度的升高,碳转化率明显上升,从84.7%上升至90.9%,这主要是因为温度的提高促进了残炭与 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O 的反应向正向进行,使更多

的残炭转化为气态,进而提高了碳转化率。产气率随温度的升高而提高,从 0.96 L/g 增加至 1.16 L/g,产气热值由 10.58 MJ/m³ 上升至 12.79 MJ/m³。虽然随着升温  $CH_4$  的浓度逐渐下降,但是残炭与  $CO_2$  和  $H_2$  O 的反应产生了较多的  $CO_3$  与  $H_2$ ,弥补了  $CH_4$ 浓度下降造成的热值损失,并使合成气热值有所上升。

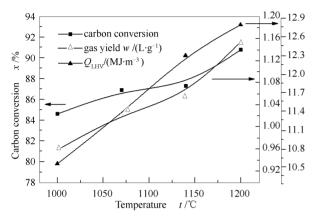


图 3 温度对碳转化率、产气率和产气热值的影响 Figure 3 Effect of reaction temperature on the carbon conversion, gas yield and LHV

### 2.2 氧当量比对气流床气化产气特性的影响

氧当量比(ER)对产气组分浓度、气化参数有着重要的影响。研究在  $1150 \, ^{\circ}$ C,进料量  $1.2 \, \text{kg/h}$ ,不同氧当量比条件下进行气流床气化实验,氧当量比对产气组分的影响见图  $4 \, ^{\circ}$ 

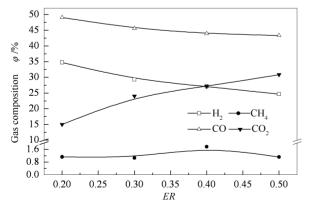


图 4 氧当量比对产出气体组分的影响 Figure 4 Effect of *ER* on the gas composition

由图 4 可知,随着氧当量比的提高, $H_2$ 与 CO 的浓度逐渐减小, $CO_2$ 浓度有所增加。 $CH_4$ 浓度随氧当量比变化不大,稳定在  $1.0\% \sim 1.8\%$ ,与 Qin 等[20]研究结果基本一致。产气组分的变化主要是由于随着氧当量比的提高,进入反应器的氧量增加,部分 $H_2$ 、CO 与氧气反应生成  $CO_2$ 与  $H_2$ O(反应(9)、

(10)),同时, $H_2$ 、CO 浓度的降低使水煤气反应重新构建平衡状态(反应(7)),两者相互作用导致[21,22]。

$$O_2 + 2CO \rightleftharpoons 2C O_2; \Delta H = -134.2 \text{ kJ/mol}$$
 (9)

$$O_2+2H_2 \rightleftharpoons 2H_2O; \Delta H = -119.4 \text{ kJ/mol}$$
 (10)

氧当量比对碳转化率、产气率和产气热值的影响见图 5。由图 5 可知,碳转化率与产气率随氧当量比增大而升高,碳转化率从 78.5% 升高至97.0%,增长速率在氧当量比较低时较快,氧当量比较高时增长速率放缓;产气率略有增加,由1.06 L/g增加至 1.14 L/g。而产气热值降低幅度达到 20%,从 13.14 MJ/m³降低至 10.52 MJ/m³,这主要是因为更多的 O<sub>2</sub>通人,导致 H<sub>2</sub>、CO 浓度减少,CO<sub>2</sub>浓度增大造成的。

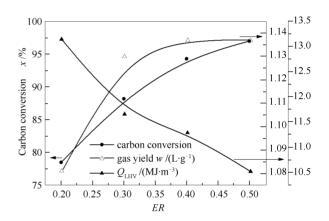


图 5 氧当量比对碳转化率、产气率和产气热值的影响 Figure 5 Effect of *ER* on the carbon conversion, gas yield and LHV

### 2.3 水蒸气配比对气流床气化产气特性的影响

通人水蒸气能够调节产气组分浓度,可以针对不同的后续利用要求得到不同  $H_2/CO$  的气体  $[^{22}]$ 。在温度为  $1\,170\,^{\circ}$  、氧当量比为  $0.3\,$  条件下,研究了 S/B 在  $0\sim0.58$ ,S/B 对气流床气化产气组分及相关气化参数的影响,见图 6。

由图 6 可知, S/B 对产气组分浓度有显著的影响。随着 S/B 的增加,产气中 H<sub>2</sub>从 29.4% 上升至 39.8%,且在 S/B 较低时, H<sub>2</sub>浓度迅速上升,而 S/B 较大时,缓慢上升;CO 浓度则有显著下降,由 46.9% 迅速下降至 28.3%;CO<sub>2</sub>浓度在 S/B 由 0 增大至 0.37 时缓慢上升,而 S/B 进一步增大至 0.58 时,迅速上升;CH<sub>4</sub>浓度则在 2.0% ~ 3.3% 浮动,变化不明显。其中,CO、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>浓度的变化主要是由于水蒸气大量通入,促进了反应(7)、(11)、(12)、(13)的正向进行从而生成较多的 CO<sub>2</sub>与 H<sub>2</sub>,这与 Hernándeza 等<sup>[23]</sup>

研究结果一致。S/B 的增大使 H<sub>2</sub>/CO 体积比由 0.63 提高为 1.40,水蒸气的通人对气流床气化产气 H<sub>2</sub>/CO 的调节与控制起到明显的作用。

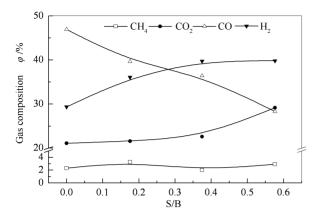


图 6 水蒸气配比对气化产气组分的影响 Figure 6 Effect of S/B ratio on the gas composition

C+2H<sub>2</sub>O
$$\rightleftharpoons$$
CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>;  $\Delta H$ =+90.2 kJ/mol (11)  
CO+H<sub>2</sub>O $\rightleftharpoons$ CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>;  $\Delta H$ =-41.2 kJ/mol (12)  
C H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O $\rightleftharpoons$ CO+3H<sub>2</sub>;  $\Delta H$ =+206.1 kJ/mol (13)

当 S/B 从 0 增加至 0.58 时,碳转化率、产气率和产气热值的变化见图 7。由图 7 可知,三者均呈现先增大后减小的趋势。S/B 由 0 增大为 0.37 时,碳转 化率由 94.9% 提高至 99.3%,产气率从1.12 L/g增大至 1.38 L/g,而 S/B 进一步由 0.37 增大至 0.58 时,碳转化率降低为 93.9%,产气率降低

至1.31 L/g,这是由于在 S/B 较小时,水蒸气的通入促进了残炭与水蒸气反应导致,而在 S/B 较大时,过量水蒸气的通入导致气化反应停留时间缩短,这与文献<sup>[21,23]</sup>研究一致。

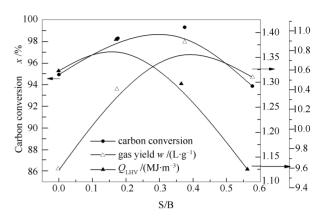


图 7 水蒸气配比对碳转化率、产气率和产气热值的影响 Figure 7 Effect of S/B ratio on the carbon conversion, gas yield and LHV

由图 7 还可知,产气热值先小幅上升,峰值为10.91 MJ/m³,然后下降为9.59 MJ/m³,这是因为H<sub>2</sub>浓度的增大不足以弥补 CO 浓度的减小及产气中不可燃气体 CO<sub>2</sub>增加带来的热值损失。

# 2.4 气化固体残渣微观形态

#### 2.4.1 气化固体残渣微观构成

将 2.1 中温度 1200  $\mathbb{C}$ 、氧当量比为 0.3、S/B 为 0 时气化实验所得到的残渣样品进行 SEM 分析,结果见图 8。

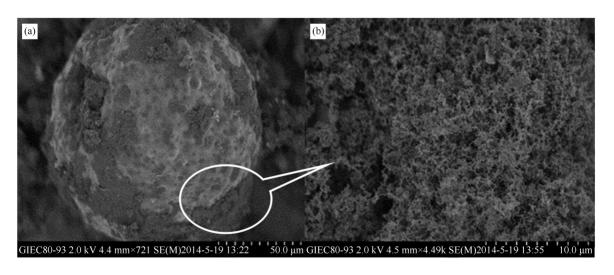


图 8 温度  $1\,200\,$  °C , 氧当量比为  $0.3\,$  时固体残渣 SEM 照片 Figure 8 SEM images of gasified char at  $1\,200\,$  °C ,  $ER=0.3\,$  (a):  $50.0\,$   $\mu$ m; (b):  $10.0\,$   $\mu$ m

由图 8 可知, 气流床气化固体残渣主要由两部 分组成

分组成,一部分为类球状或块状结构,其表面有孔洞

与裂缝出现,根据表 2 能谱分析结果可以看出,此部分物质可能是原料中无机元素高温下熔融后再冷却 所形成的,另外一部分为在放大至50 μm时呈现粉 末形态,直到放大至 10 μm 时,可以看出其为纤维 团聚结构,此部分为未反应完全的纤维状半焦。

表 2 气化残渣球状颗粒表面能谱分析

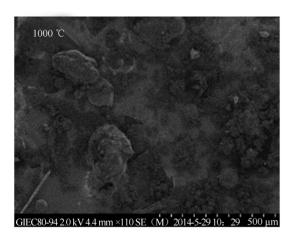
Table 2 EDS analysis of the spherical particle in char

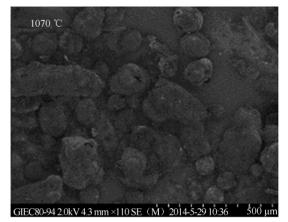
Element	С	0	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn
Weight w%	83.33	13.22	0.46	0.11	0.13	0.08	0.43	1.86	0.38
Atomic w%	88.28	10.52	0.24	0.05	0.06	0.03	0.14	0.59	0.09

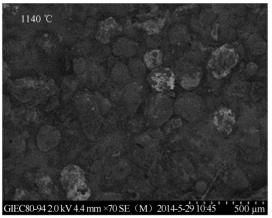
#### 2.4.2 气化温度对气化固体残渣形态的影响

氧当量比为 0.3 时,不同温度下气化固体残渣的照片见图 9。由图 9 可知,当温度较低时,残渣颗粒呈现不规则形状,随着温度的升高其形状逐渐向球形转化,当温度为 1 200 ℃时,大部分颗粒均为球

形或类球形,这是由于温度的增加使原料中无机元素熔融更彻底,经过炉体下端冷却之后,凝结形状也就更接近球形。此外,温度增高还使纤维状团聚结构明显减少,这是由于温度增加使气化反应更加彻底,更多残炭转化为气态。







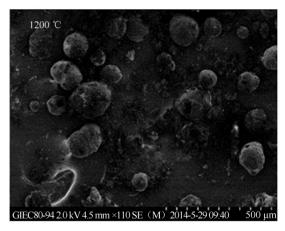


图 9 不同气化温度下气化固体残渣的 SEM 照片

Figure 9 SEM images of gasified char at different temperatures

#### 2.4.3 氧当量比对气化固体残渣形态的影响

图 10 为温度 1 150 ℃,不同氧当量比条件下气 化固体残渣的 SEM 照片。经过对比可以看出,随着 氧当量比的增大,残渣中类球状颗粒表面孔洞与裂 缝明显增多,并且更多类球状颗粒结构破碎,氧当量 比为0.5时,大部分类球状颗粒均已破碎产生大量 的碎片状结构,这可能是由于随着氧当量比的增大, 更多氧气的进入使气化反应更加剧烈导致。

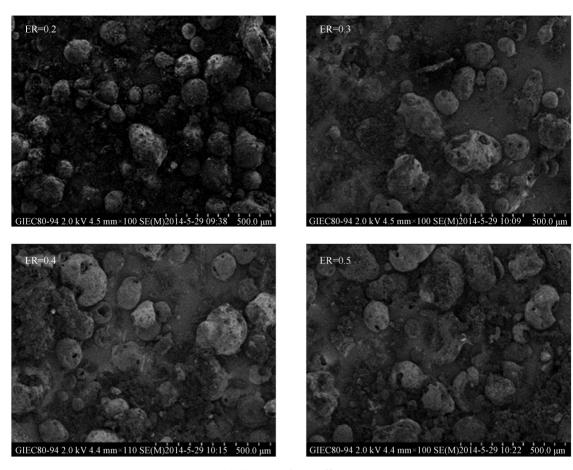


图 10 不同氧当量比下气化固体残渣 SEM 照片 Figure 10 SEM images of gasified char at different ER

# 2.5 气化固体残渣成分分析

将2.1、2.2与2.3中气化实验收集所得残渣,

烘干后进行工业分析、元素分析与灰成分分析得到 结果见表3。

表 3 气化固体残渣成分分析 Table 3 Composition of gasification solid residue

	Proximate analysis $w_d/\%$			T 11.1				Ash composition analysis				
Experiment condition				Ultimate analysis $w_d/\%$				$w/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1})$				
	V	FC	A	N	C	Н	S	Mg	Al	Na	K	Ca
<i>ER</i> = 0. 3 , 1 000 ℃	19.4	77.2	3.4	0.22	81.77	1.72	0.021	1 940	569	265	6 881	13 087
$ER = 0.3, 1080 ^{\circ}\text{C}$	18.3	77.9	3.8	0.14	78.62	1.61	0.010	1 206	1 042	471	5 058	8 580
$ER = 0.3, 1140 ^{\circ}\text{C}$	10.9	83.6	5.5	0.10	90.91	0.93	0.021	554	207	128	1 975	4 032
$ER = 0.3, 1200 ^{\circ}\text{C}$	6.1	87.9	6.0	0.20	69.10	1.14	0.059	140	121	68	553	1 086
1 150 °C, $ER = 0.2$	19.6	78.2	2.2	0.20	82.73	1.71	0.007	1 705	513	800	5 944	12 507
1 150 °C, $ER = 0.3$	12.0	84.2	3.9	0.10	89.61	1.15	0.032	808	392	405	2 440	5 409
1 150 °C, $ER = 0.4$	9.0	83.1	7.8	0.10	88.70	1.96	0.000	691	248	293	2 392	4 799
1 150 °C, $ER = 0.5$	9.7	78.8	11.5	0.11	92.03	1.36	0.043	521	199	316	2 019	3 787
ER = 0.3, 1 170 °C, S/B=0	8.7	86.9	4.4	0.11	69.89	2.63	0.563	1 169	2 200	519	2 014	7 244
ER = 0.3, 1 170 °C, S/B = 0.17	11.0	81.7	7.3	0.06	90.64	0.89	0.019	1 099	1 067	384	2 622	7 038
ER = 0.3, 1 170 °C, S/B = 0.37	11.6	73.5	14.9	0.06	85.30	0.69	0.052	1 281	1 071	636	3 003	7 272
ER = 0.3, 1 170 °C, S/B = 0.58	13.3	79.2	7.4	0.21	73.99	1.25	0.057	1 712	2 893	1 321	5 495	11 306

小,这与碳转化率变化基本一致。灰成分分析结果可以看出,无机元素中 Ca、K、Mg 含量相对较高,其中,Ca元素含量为 5 种元素中最高,而 Al、Na 含量相对较少。K元素含量随着温度与氧当量比的提高而减少,而当 S/B 提高时,K元素含量显著增大。Na元素含量随温度的提高先增大后减少,而随着S/B 的提高迅速增大。Mg、Ca、Al3 种元素含量均随温度与氧当量比的提高出现不同程度的减少趋势,而随 S/B 的提高则显著增加。

#### 2.6 碳平衡计算

根据 2.1~2.3 中气化实验结果,分析可得气体产物、焦油、固体残渣三相产物中含碳量占据原料含碳量的比例,见图 11。

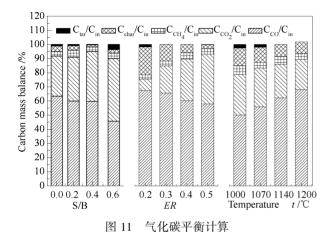


Figure 11 Carbon balance of gasification

由图 11 可知, 气体产物含碳  $C_{gas}$  占据  $C_{in}$  比例 为三相产物中最高, 不同条件下所占比例在85% ~

98%,其中, $C_{co}/C_{in}$ 的值达到 45%以上。与其相反,  $C_{tar}/C_{in}$ 的值最小,在部分实验条件下其值为零。

随着温度的提高,气体产物含碳所占比例逐渐上升, $C_{char}/C_{in}$ 与  $C_{tar}/C_{in}$ 的值均显著下降,其中,当温度达到 1 140 C以上, $C_{tar}/C_{in}$ 值为零,表明当温度达到 1 140 C以上时,基本无焦油产生,原料基本转化为气体与固体残渣。当 ER 由 0.2 提高至 0.5 时, $C_{co}/C_{in}$ 值缓慢减小, $C_{co_2}/C_{in}$ 值则显著增大,而  $C_{char}/C_{in}$ 呈现迅速减少的趋势,表明 ER 的增大促进了气化过程中残炭向气体转化。S/B 值的增大,使  $C_{co}/C_{in}$ 值减小,而  $C_{co_2}/C_{in}$ 值迅速增大,当 S/B 值较小时, $C_{tar}/C_{in}$ 值极小,均在 1.1%以下,而 S/B 达到 0.58 时, $C_{tar}/C_{in}$ 值反而增大,这可能是由于水蒸气的过量通入使反应停留时间过短所造成。

### 3 结 论

气化温度对松木粉气流床气化过程有较为显著的影响。随着气化温度的提高,CO与H₂浓度、碳转化率、产气率和产气热值均有明显上升,CH₄浓度及焦油含量有所降低。温度升高至1140℃以上时,气化产气中几乎不含焦油,CH₄浓度降低到1%以下。提高水蒸气配比可以调节H₂/CO体积比,当S/B提高至0.58时,产气H₂/CO体积比值为1.40。

气化固体残渣主要由类球状或块状结构与纤维 团聚结构两部分组成。氧当量比与温度的改变使残 渣颗粒形态呈现明显的形态变化。残渣所含无机元 素中 Ca、K、Mg 含量较高, Al、Na 含量则相对较少。

#### 参考文献

- [1] HANS W S. WEC energy policy scenarios to 2050[J]. Energy Policy, 2008, 36(7): 2464-2470.
- [2] World Energy Counil. World energy resources: 2013 Survey [EB]. http://www.worldenergy.org/-publications/2013/world-energy-resources-2013-survey, 2013-10.
- [3] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林产化学与工业, 2002, **22**(2): 75-80. (JIANG Jian-chun. Prospect on research and development ofbiomass energy utilization[J]. Chem Ind Forest Prod, 2002, **22**(2): 75-80.)
- [4] REZAIYAN J, CHEREMISINOFF N P. Gasification technologies: A primer for engineersand scientists [M]. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- [5] 王艳, 陈文义, 孙姣, 石海波, 陈晓东. 国内外生物质气化设备研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(8): 1656-1664. (WANG Yan, CHEN Wen-yi, SUN Jiao, SHI Hai-bo, CHEN Xiao-dong. Research progress in biomass gasification equipment[J]. Chem Ind Eng Prog, 2012, 31(8): 1656-1664.)
- [6] 常轩, 齐永锋, 张冬冬, 徐亮. 生物质气化技术研究现状及其发展[J]. 现代化工, 2013, **33**(6): 36-39. (CHANG Xuan, QI Yong-feng, ZHANG Dong-dong, XU Liang. Current status and development of biomass gasification technology [J]. Modern Chem Ind, 2013, **33**(6): 36-39.)
- [7] 田原宇, 乔英云. 生物质气化技术面临的挑战及技术选择[J]. 中外能源, 2013, **8**(22): 27-32. (TIAN Yuan-yu, QIAO Ying-yun. Biomass gasification technology challenges and technical options[J]. Sino Global Energy, 2013, **8**(22): 27-32.)
- [8] HIGMAN C, VANDER B M. Gasification M. 2nd ed. Burlington; Gulf Professional Publishing, 2008.
- 9] HENRICH E, WEIRICH F. Pressurized entrained flow gasifiers for biomass[J]. Environ Eng Sci, 2004, 21(1): 53-64.
- [10] FIORENZO A, ANDREA A, PAOLA B, FRANCESCO S M, FABIO M. Entrained-flow gasification of coal under slagging conditions: Relevance of fuel-wall interaction and char segregation to the properties of solidwastes [J]. Fuel, 2013, 114: 44-55.
- [11] KONG L X, BAI J, BAI Z Q, GUO Z X, LI W. Improvement of ash flow properties of low-rank coal for entrained flow gasifier [J]. Fuel,

- 2014, 120: 122-129.
- [12] BARROSO J, BALLESTER J, FERRER L M, JIMÉNEZ S. Study of coal ash deposition in an entrained flow reactor: Influenceof coal type, blend composition and operating conditions [J]. Fuel Process Technol, 2006, 87(8): 737-752.
- [13] GUO Q H, GONG Y, XU J L, YU G S, WANG F C. Particulate matter properties in a bench-scale entrained-flow coal waterslurry gasifier [J]. Powder Technol, 2014, 254: 125-130.
- [14] FLETCHER D F, HAYNES B S, CHRISTO F C, JOSEPH S D. A CFD based combustion model of an entrained flow biomassgasifier [J]. Appl Math Model, 2000, 24(3): 165-182.
- [15] 张巍巍, 陈雪莉, 王辅臣, 代正华, 于遵宏. 基于 ASPEN PLUS 模拟生物质气流床气化工艺过程[J]. 太阳能学报, 2007, 28(12): 1360-1364.

  (ZHANG Wei-wei, CHEN Xue-li, WANG Fu-chen, DAI Zheng-hua, YU Zun-hong, Process simulation of biomass entrained flow
  - (ZHANG Wei-wei, CHEN Xue-li, WANG Fu-chen, DAI Zheng-hua, YU Zun-hong. Process simulation of biomass entrained flow gasification based on Aspen plus[J]. Act Energy Solar Sinica, 2007, 28(12): 1360-1364.)
- [16] KAREL S, MICHAEL P, MILOSLAV H, JIRÍ M. Pretreatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification [J]. Fuel Process Technol, 2009, 90(5): 629-635.
- [17] XIAO R R, CHEN X L, WANG F C, YU G S. Pyrolysis pretreatment of biomass for entrained-flow gasification [J]. Appl Energy, 2010, 87 (1): 149-155.
- [18] 陈青. 生物质高温气流床气化合成气制备及优化研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2012. (CHEN Qing. Study and optimization of biomass gasification in a high temperature entrained flow gasifer for syngas [D]. Zhejiang University, 2007.)
- [19] 赵辉. 生物质高温气流床气化制取合成气的机理试验研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2007. (ZHAO Hui. Experimental and mechanism research on entrained flow gasification of biomass for syngas[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2007.)
- [20] QIN K, LIN WG, JENSEN PA, JENSEN AD. High-temperature entrained flow gasification of biomass[J]. Fuel, 2012, 93: 589-600.
- [21] 苏德仁,周肇秋,谢建军,朗林,阴秀丽,吴创之. 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 De-ren, ZHOU Zhao-qiu, XIE Jian-jun, LANG Lin, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi. Bioma machinery ss oxygen entrained enrich-steam gasification in an atmospheric fluidized bed for syngas production[J]. Trans Chin Soc Agric Mach, 2011, 42(3): 100-104.)
- [22] SALAH H A, KATSUYA K. Bench-scale gasification of cedar wood-Part II: Effect of operational conditions on contaminant release [J]. Chemosphere, 2013, 90: 1501-1507.
- [23] HERNANDEZA J J, ARANDA G, BARBA J, MENDOZA J M. Effect of steam content in the air-steam flow on biomass entrained flow gasification[J]. Fuel Process Technol, 2012, 99: 43-55.