

气化温度和当量比对玉米秸秆气化多联产产物特性的影响

薛俊杰¹, 蔡伟¹, 马中青^{1*}, 张文标¹, 卢如飞², 袁世震²

(1. 浙江农林大学化学与材料工程学院 国家木质资源综合利用工程技术研究中心, 杭州 311300;

2. 金华宁能热电有限公司, 金华 321000)

摘要: 中国秸秆资源丰富, 通过生物质气化技术对秸秆进行能源化高值利用, 对中国实现“碳中和”和“碳达峰”有重要意义。该文选取玉米秸秆为原料, 采用自制的小型固定床气化炉装置, 开展玉米秸秆气化多联产试验, 研究了当量比和气化温度对玉米秸秆气化性能的影响, 并且对气化产生的气体、固体和液体产物的特性进行了分析。结果表明, 随着气化温度的升高和当量比的增加, 可燃气的质量产率逐渐增加, 而生物质炭的质量产率逐渐下降。较高的气化温度和较低的当量比有利于提升可燃气的热值, 当气化温度为 900℃, 当量比为 0.05 时, 可燃气中可燃气体组分含量最高, H₂、CO、CH₄ 和 C_nH_m 含量分别为 22.00%、25.91%、13.59%和 1.12% (以体积分数计, 下同), 最高热值为 11.26 MJ/Nm³。随着气化温度的升高和当量比的增加, 生物质炭中的 C 元素、H 元素、挥发分含量大幅下降, 而灰分含量大幅上升。随着气化温度的升高, 液体产物中酚类、醇类、酸类和醛类物质含量下降, 而芳烃类和酯类物质含量大幅增加; 随着当量比的增加, 液体产物中芳烃类和酚类物质含量下降, 酯类物质含量大幅增加。基于小试规模的玉米秸秆气化多联产试验研究, 可为大规模的玉米秸秆气化项目设计和投产提供参考依据。

关键词: 生物质; 可燃气; 生物质炭; 玉米秸秆; 气化

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.z.031

中图分类号: TP391

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-Supp.-0265-08

薛俊杰, 蔡伟, 马中青, 等. 气化温度和当量比对玉米秸秆气化多联产产物特性的影响[J]. 农业工程学报, 2022, 38(增刊): 265-272. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.z.031 http://www.tcsae.org

Xue Junjie, Cai Wei, Ma Zhongqing, et al. Effects of gasification temperature and equivalent ratio on the properties of products from maize stover gasification polygeneration[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(Supp.): 265-272. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.z.031 http://www.tcsae.org

0 引言

近年来, 随着全球能源危机、化石燃料资源的枯竭以及二氧化碳排放引起的环境气候问题日益严重, 利用可再生的生物质资源, 通过热化学转化法制备清洁能源和燃料, 对中国实现“碳中和”和“碳达峰”有重要意义^[1]。中国秸秆资源丰富, 可收集资源量占比较高, 理论资源量约为 8.29 亿 t/a, 可收集资源量约为 6.94 亿 t/a^[2]。目前, 秸秆的高值化利用主要围绕肥料化、饲料化、燃料化、基料化和原料化 5 个方面开展利用, 利用生物质气化技术将秸秆转化为可燃气和秸秆炭等清洁燃料和碳材料, 是实现碳减排和碳封存的重要方向^[3]。

生物质气化技术是以固体生物质为原料, 以空气、氧气、水蒸气等气体为气化剂, 在高温限氧条件下发生热解、氧化和还原等热化学反应, 将生物质中的纤维素、半纤维素和木质素组分转化成 CO、H₂、CH₄ 等可燃气体

的过程, 此外还会生成生物质炭和醋液 2 种副产物^[4-6]。可燃气可替代传统的燃煤和天然气, 用于集中供气、内燃机发电和锅炉燃烧供热, 市场发展潜力巨大; 气化炭可用来生产活性炭、工业用炭, 也可生产成炭基肥料, 解决土壤酸化与板结问题、提高农产品的产量和质量与起到碳封存的作用; 生物质醋液主要由有机酸、酚类和酮类等组分组成, 可作为消毒剂和杀菌剂, 通过提取醋液中的活性有机组分而制成的叶面肥, 可改善鲜果的口感及外观品质^[7-8]。

生物质气化炉主要分为上吸式和下吸式固定床气化炉以及流化床气化炉等 3 种炉型^[9-11], 下吸式固定床气化炉结构简单、投资少、运行方便可靠, 适合于小规模的应用^[12-13], 气化的可燃气流方向与生物质物料流动方向相同, 位于气化炉上层的热解区产生的热解气经过底部的高温氧化和还原区, 焦油在高温条件下发生二次裂解, 转化为小分子的可燃气组分, 提升可燃气的热值。目前, 围绕下吸式固定床气化炉, 国内外研究人员主要研究了原料特性、温度和当量比等参数对气化性能的影响。Hoque 等^[14]研究了生物质原料种类(稻壳、锯屑和椰子壳)对气化性能的影响, 结果表明, 与锯屑和稻壳相比, 椰子壳气化可燃气中的 CO、CH₄ 和 H₂ 含量最高, 原因是椰子壳具有更高的 C 和 H 含量。陈雨佳等^[15]研究了当量比对麦秆气化气品质及各项指标的影响, 结果表明, 其最佳当量比为 0.20, 空气当量比的增大会导致作

收稿日期: 2022-09-18 修订日期: 2022-11-01

基金项目: 浙江省“领雁”研发攻关计划项目(2022C03092); 浙江省自然科学基金(LY21E060001); 浙江省属高校基本科研业务费专项资金资助(2020YQ006); 国家林业和草原局科技创新青年拔尖人才项目(2019132617)

作者简介: 薛俊杰, 研究方向为生物质气化技术。

Email: junjiexue1997@163.com

*通信作者: 马中青, 博士, 副教授, 研究方向为生物质热解和气化技术。

Email: mazq@zafu.edu.cn

为气化气热值主要来源的 CO 体积分数先增大后减小, 低位热值及冷煤气效率先升高后降低, 产气率及碳转化率始终升高; Yahaya 等^[16]研究了气化温度 (700、800 和 900°C) 与粒径 (1~3、4~7 和 8~11 mm) 对椰子壳气化性能的影响, 发现随着粒径的不断减小和气化温度的增加, 气体的热值、产气率、碳转化率和冷气效率都逐渐增加。通过以上文献可知, 目前文献主要围绕气化工艺条件对可燃性特性的影响开展研究, 然而较少研究气化工艺条件对气化三相产物 (气、固和液) 基本特性的影响。

本文选取玉米秸秆为原料, 采用自制的小型固定床气化炉装置, 使用氮气与氧气混合而成的空气作为气化剂, 开展玉米秸秆气化多联产试验, 研究了当量比 (ER) 与气化温度对玉米秸秆气化性能的影响, 并且对气化三相产物 (可燃气、生物质炭与生物质醋液) 的特性分别进行了分析。

1 试验材料和方法

1.1 原料

选取玉米秸秆为原料, 取自甘肃省白银市会宁县, 玉米秸秆经自然晾晒后, 用铡草机铡成 1~3 cm 左右长度, 并采用磨粉机碾成粉末状, 筛选出 0.075~0.15 mm 径范围的粉末原料, 在 105°C 烘箱中烘至绝干, 用于生物质气化实验。

1.2 气化装置及试验方案

如图 1 所示, 采用自制的小型固定床气化装置开展玉米秸秆气化实验, 整套气化装置包括固定床气化炉、载气供给系统、送料装置、温控系统、冷却水循环系统、焦油冷凝收集装置与气体收集装置。炉体总高为 800 mm, 宽为 300 mm, 加热段长 200 mm, 石英反应管的有效外径为 40 mm, 长度为 550 mm, 采用电加热, 最高温度可达 1200°C。载气供给系统主要由气体钢瓶、质量流量控制器、流量积算仪、载气预混罐组成。按照不同的当量比计算出所需 N₂ 与 O₂ 的体积, 通过质量流量控制器控制各气体流量, 配置不同当量比的气化剂, 混合均匀后进入气化炉进行气化反应。采用 0.05 mm 孔径的 316 不锈钢平纹编织网自制钢网坩埚, 用于填装玉米秸秆粉末原料, 不仅耐高温, 而且能保证物料不漏出。采用冷却水循环系统对石英管反应器顶部的密封圈进行降温, 防止密封圈因高温损坏导致漏气。将自制的石英 U 型管放置于 -5°C 的冰盐浴中, 用于收集气化焦油, 用于后期的气相色谱和质谱分析。气体收集装置由装有石英棉和变色硅胶的多孔洗气瓶和集气袋组成, 气化燃气依次经过石英棉和变色硅胶进行脱灰和脱水处理, 过滤干净后用铝箔集气袋进行收集, 用于后期的气相色谱分析。

气化试验开始前, 将 5 g 玉米秸秆原料装入自制的钢网坩埚中, 并使用炉钩悬挂于石英反应管顶部的冷却区, 然后通入预混的气化剂, 保持 10 min, 将反应器和链接管路内的其他气体排尽。单位质量原料消耗的空气质量化剂体积 (V_{air}) 如式 (1) 所示, 根据预试验及试验设备, 当量比分别选取 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 和 0.30,

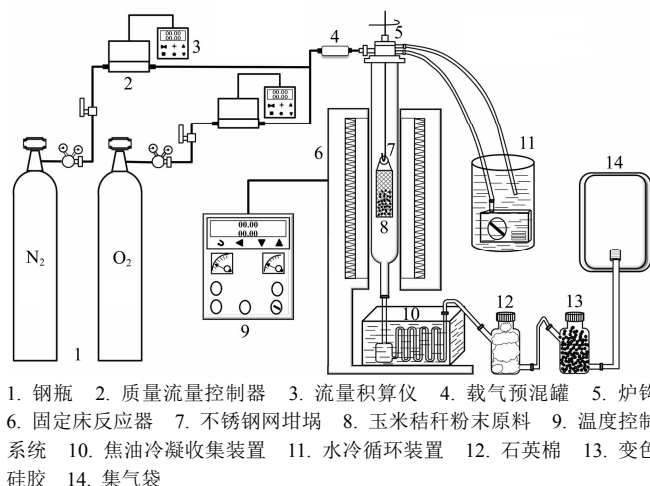
之后将反应器以 20°C/min 的升温速率加热至不同的气化温度 (700、800 和 900°C), 待气化反应器加热至预设的气化温度后, 迅速通过炉钩将坩埚垂直推至中部的反应区进行气化试验, 同时连接好气袋, 准备收集气化反应气体。气化反应结束后, 迅速将钢网坩埚拉至石英反应管的冷却区, 待坩埚内样品冷却后, 取出得到气化炭, 集气袋中收集到气化燃气, 冷凝管中收集到气化液体产物。气化固体和液体产物的产率通过公式 (2) 和 (3) 进行计算, 气体产物的产率通过差减法获得。

$$V_{\text{air}} = \lambda \frac{22.41}{0.21} \left(\frac{W_C}{12} + \frac{W_H}{4} - \frac{W_O}{32} \right) \quad (1)$$

式中 λ 为当量比, W_C 、 W_H 、 W_O 分别为玉米秸秆中 C、H、O 元素质量百分数, %。

$$\text{固体产物的产率}(\%) = \frac{\text{气化炭的质量}(\text{mg})}{\text{原料的质量}(\text{mg})} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{液体产物的产率}(\%) = \frac{\text{焦油的质量}(\text{mg})}{\text{原料的质量}(\text{mg})} \times 100\% \quad (3)$$



1. 钢瓶 2. 质量流量控制器 3. 流量积算仪 4. 载气预混罐 5. 炉钩 6. 固定床反应器 7. 不锈钢网坩埚 8. 玉米秸秆粉末原料 9. 温度控制系统 10. 焦油冷凝收集装置 11. 水冷循环装置 12. 石英棉 13. 变色硅胶 14. 集气袋

图 1 固定床气化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of fixed bed gasification unit

1.3 气化装置及试验方案

采用气相色谱仪 (GC9890B, 南京仁华色谱科技应用开发公司) 对气化燃气的组分进行分析, 可检测的气体组分主要为 CO、H₂、CH₄、CO₂ 及微量的烃类组分 (C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈ 等)。热导检测器 (TCD) 的柱箱温度为 85°C, TCD 检测器温度为 95°C, 高纯氩气 (99.999%) 载气的流量为 30~50 mL/min。氢离子火焰检测器 (FID) 的细管进样器温度为 150°C, FID 的温度为 260°C, 程序升温的初始时间为 13.9 min, 升温速率为 30°C/min, 终止温度为 180°C, 终止时间为 17.94 min。气化气体的低位热值 (LHV) 按照公式 (4) 计算。

$$\text{LHV} = 12.6V_{\text{CO}} + 10.8V_{\text{H}_2} + 35.9V_{\text{CH}_4} + 66.5V_{\text{C}_{\text{nH}_m}} \quad (4)$$

式中 LHV 为可燃气体的低位热值, MJ/Nm³; V_{CO} 、 V_{H_2} 、 V_{CH_4} 、 $V_{\text{C}_{\text{nH}_m}}$ 分别代表各气体成分的体积百分比, %。

采用气相色谱和质谱联用仪 (7890B-5977B, 美国安

捷伦公司)对气化焦油组分进行分析。首先采用色谱级甲醇对焦油组分进行稀释,稀释至淡黄色后,经 $0.45\ \mu\text{L}$ 针式过滤器过滤后注入样品瓶中用于分析。气相色谱色谱柱为 HP-5MS ($30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$), 40°C 柱温保持 3 min,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280°C ,并保持 3 min,高纯氮气流速为 $1\ \text{mL}/\text{min}$,传输线和进样口温度为 300°C ,不分流。质谱的离子源温度为 230°C ,四级杆温度 150°C ,质荷比 (m/z) 为 $50\sim 400$,离子源全扫描模式,溶剂延迟时间为 7.5 min。

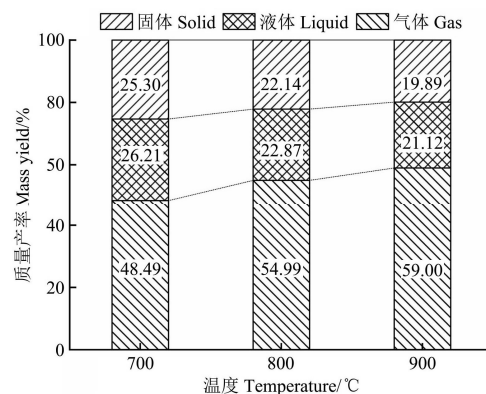
参照 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》对玉米秸秆及其气化炭的工业分析进行测试,采用元素分析仪 (Vario EL,德国 Elementary 公司)和微机全自动量热仪 (ZDHW-300A,鹤壁市科达仪器仪表有限公司)对其元素分析和热值进行测定。

2 结果与讨论

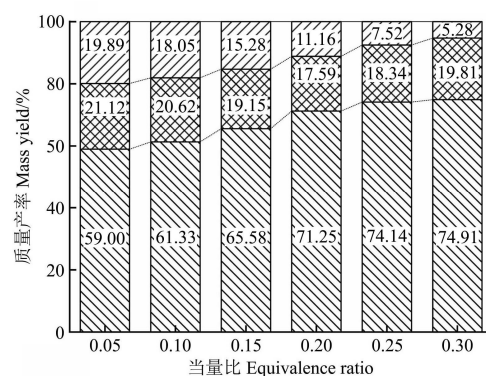
2.1 气化温度和当量比对气化产物质量产率的影响

图 2a 为气化温度对玉米秸秆气化产物产率的影响。由图可知,当量比为 0.05 时,随着气化温度从 700°C 升高到 900°C ,可燃气的质量产率从 48.49% 逐渐增加至 59%,然而液体和固体产物的产率分别从 26.21% 和 25.30% 逐渐降低至 21.12% 和 19.89%。生物质气化过程是由干燥、热解、氧化和还原等 4 个阶段组成,随着气化温度的升高,玉米秸秆在气化过程中的热解和氧化反应增强,消耗更多的固态原料,使其转化为挥发分气体,进而使得燃气的质量产率上升,生物质炭的质量产率下降^[17]。较高的气化温度有利于焦油发生二次降解反应,转化为小分子的可燃气体,使得液体产物的质量产率下降^[18]。Mohammed 等^[19]研究了不同温度对空果串气化产品产率的影响,发现随温度从 700°C 升高到 1000°C ,气体产物总产率从 62.68% 急剧增加到 91.7%,而炭与焦油产率逐渐降低。Gálvez-Pérez 等^[20]研究了气化温度对橄榄饼气化的影响,发现随着反应器内温度升高,气固反应更加充分,加剧了氧化和还原反应的发生,有利于焦油的裂解和重整反应,产气量逐渐增加,焦油产量减小。

图 2b 为当量比对玉米秸秆气化产物产率的影响。由图可知,当气化温度为 900°C 时,随着当量比从 0.05 增加到 0.30,可燃气的质量产率从 59% 逐渐增加至 74.91%,然而固体生物质炭的质量产率从 19.89% 逐渐降低至 5.28%,液体产物含量呈现先减少后增加的趋势。当 $ER > 0.20$ 后,随着当量比继续增加,进入气化反应器内冷空气大幅增多,使得大量热量流失,炉内反应区温度有所降低,同时加速了可燃气体从炉内流出,缩短了焦油二次裂解的反应时间,因此使得焦油含量增加^[21]。涂德浴等^[22]研究发现随当量比超过 0.25 后,反应器内氧化还原区域向上移动,气体停留时间缩短,气化过程不够充分,使液体产物增加。马中青等^[23]研究发现,随着 ER 从 0.155 增加至 0.251,焦油含量从 $1450\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 逐渐减少至 $350\ \text{mg}/\text{Nm}^3$,但此后随着 ER 继续增加,焦油含量逐渐增加到 $1.56\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 。



a. 当量比为 0.05 条件下气化产物质量产率
a. Mass yields of gasified products at equivalence ratio of 0.05

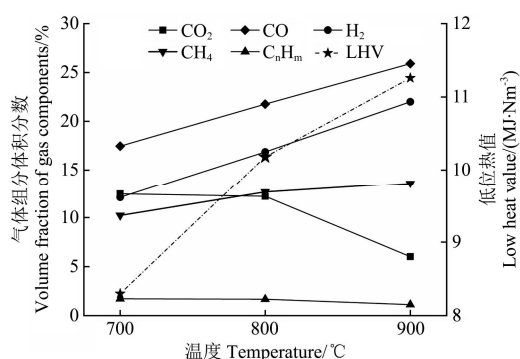
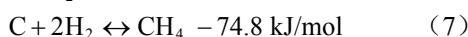
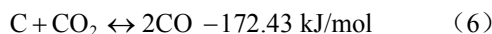
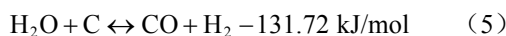


b. 气化温度为 900°C 条件下气化产物质量产率
b. Mass yields of gasified products at gasification temperature of 900°C

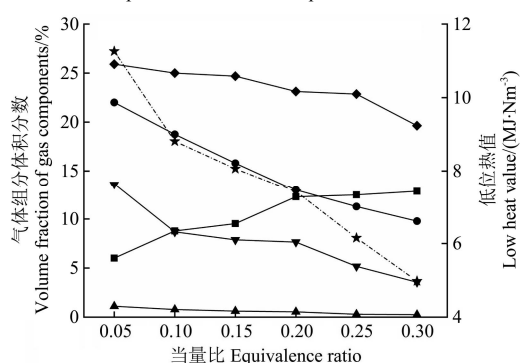
图 2 气化温度和当量比对玉米秸秆气化产物质量产率的影响
Fig.2 Effect of gasification temperature and equivalence ratio on the mass yields of gasification products

2.2 气化温度与当量比对可燃气体组分和低位热值的影响

图 3a 为气化温度对可燃气体组分及热值的影响。由图可知,可燃气的成分为 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 及微量烃类 (C_nH_m) 气体,当量比为 0.05 时,随着气化温度从 700°C 升高到 900°C ,可燃气体中的 H_2 、 CO 和 CH_4 的含量分别从 12.08%、17.46% 和 10.22% 增加至 22%、25.91% 和 13.59%,而 CO_2 和 C_nH_m 含量则从 12.45% 和 1.72% 减少至 6.01% 和 1.12%,低位热值从 $8.30\ \text{MJ}/\text{Nm}^3$ 增加至 $11.26\ \text{MJ}/\text{Nm}^3$ 。主要原因如下:首先,较高的气化反应温度促进了热解和氧化反应的发生,将玉米秸秆中的挥发分更多地转化为 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2 等不可冷凝的气体组分;其次,较高的气化反应温度促进了水煤气转化反应 (反应式 (5)) 和 Boudouard 反应 (反应式 (6)) 等还原反应的发生,导致 CO 和 H_2 等可燃气体组分含量的大幅增加, CO_2 含量显著减少^[24-25]。与 CO 和 H_2 相比, CH_4 的增加较少, CH_4 主要来自于焦油的二次裂解反应和加氢气化反应 (反应式 (7)),高温促进了加氢气化反应的发生,使得 CH_4 含量增加。 C_nH_m 烃类气体 (C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 等) 含量均逐渐下降,原因是较高的气化温度加剧了烃类气体中 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 键的断裂,进而使其转化为其他小分子气体。Hernández 等^[26]研究了温度对葡萄渣空气气化的影响,空气气化过程中随温度从 850°C 升高到 1150°C 时, CO 含量从 10.8% 增加到 15.6%, H_2 含量从 4.7% 增加到 9.6%,而 CO_2 与烃类组分含量逐渐降低,气体低位热值随温度升高而增加。



a. 当量比为 0.05 条件下气态组分及低位热值
a. Gas components and LHV at equivalence ratio of 0.05

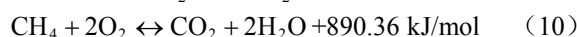
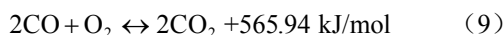
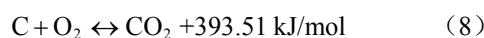


b. 温度为 900 °C 条件下气态组分及低位热值
b. Gas components and LHV at 900 °C

图 3 气化温度和当量比对玉米秸秆气化可燃气组分及低位热值的影响

Fig.3 Effect of gasification temperature and equivalence ratio on the component distribution and LHV of producer gas

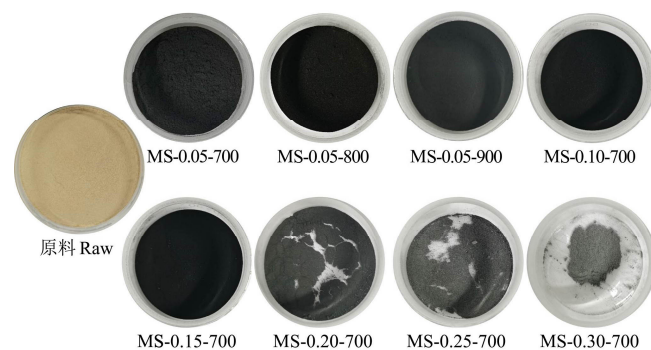
图 3b 为当量比对可燃气组分及热值的影响。由图可知, 气化温度为 900 °C 时, 随着 ER 从 0.05 增加到 0.30, H₂、CO、CH₄ 和 C_nH_m 的含量分别从 22.00%、25.91%、13.59% 和 1.11% 减少至 9.78%、19.63%、3.56% 和 0.25%, 而 CO₂ 含量从 6.01% 逐渐增加至 12.85%, 低位热值从 11.26 MJ/Nm³ 减小至 4.98 MJ/Nm³。主要原因如下: 首先, 随着当量比的增加, 气化反应过程中氧气量增多, 促进了生物质炭和可燃气中可燃组分的燃烧反应 (反应式 (8) - (10)), 进而转化为 H₂O 和 CO₂; 其次, 随着当量比增加, N₂ 在气化燃气中的比例逐渐增加, 当 ER 为 0.30 时, N₂ 含量高达 63.79%, 对可燃气组分稀释作用愈加明显, 使得可燃气组分含量减小, 也显著地降低了可燃气的低位热值。杨建蒙等^[27]研究了当量比对木屑气化可燃气的影响, 发现随着当量比的增加, 可燃气中 H₂、CH₄ 和 CO 等可燃气体组分的含量逐渐减少, 而 CO₂ 含量逐渐增加, 气体热值呈现下降的趋势。



2.3 气化温度与当量比对生物质炭基本特性的影响

图 4 为气化温度和当量比对气化炭表观形貌的影响。由图可知, 随着气化温度的升高, 生物质炭的颜色变化

并不显著。然而, 随着当量比增加至 0.20, 生物质炭颜色明显变白, 且质量产率出现大幅下降, 表明随着当量比增加后, 进氧量大幅增加, 原料的燃烧反应更加剧烈, 生物质炭的有机组分逐步被燃烧完全, 进而转化为灰分。



注: MS 表示玉米秸秆, 其后的数字依次表示当量比与气化温度, 下同。
Note: MS indicates the maize stover, and the following number indicates in turn as equivalence ratio and gasification temperature. Same below.

图 4 气化温度和当量比对气化炭表观形貌的影响

Fig.4 Effect of gasification temperature and equivalence ratio on the morphology of bio-char

表 1 为气化温度与当量比对生物质炭的元素分析、工业分析和热值的影响。由表可知, 随着气化温度的升高, 首先, C 元素含量从 63.74% 增加到 66.25%, 而 H 与 O 元素的含量分别从 1.65% 与 22.24% 减少到 1.06% 与 13.81%; 其次, 挥发分含量逐渐减少, 灰分含量逐渐增加, 固定碳含量小幅减少, 生物质炭的高位热值也略有下降。随着当量比的增加, C 元素和 H 元素含量都显著下降, 在当量比达到 0.30 时, C 元素和 H 元素含量仅剩 5.36% 和 1.01%, 挥发分和固定碳含量也出现急剧下降, 而灰分含量则大幅度增加, 甚至达到了 70.43%, 表明在高当量比时, 生物质炭已经逐步转化为灰分。在当量比为 0.25 和 0.30 时, 由于较高的灰分含量, 其热值已经无法用氧弹法进行测量。

2.4 气化温度与当量比对液体产物组分的影响

图 5 为采用不同温度与当量比时气化所得的液体产物的照片以及总离子色谱图, 解谱结果见表 1, 可将液体产物中的有机组分分为 9 类, 包括酸类、酯类、芳烃类、醛类、酮类、醇类、酚类、呋喃类以及其他脂肪烃类化合物。图 6a 为气化温度对玉米秸秆气化液体产物组分的影响, 随着气化温度从 700 °C 升高到 900 °C, 酸类含量从 4.8% 减少到 0, 酸类物质降低到 0 的原因可能是酸类物质在高温下发生二次裂解反应, 转化为其他有机组分^[28]; 酯类物质含量逐渐增加, 在 900 °C 时达到最高值, 为 30.2%; 醇类物质含量从 14.82% 下降至 3.4%; 酮类物质含量从 2.29% 增加至 8.87%, 而醛类与呋喃类含量呈现减少趋势, 含量分别从 9.60% 与 4.07% 减少至 0 与 0.77%, 酮类、呋喃类和醛类物质的含量变化, 主要受玉米秸秆中半纤维素和纤维素的开环和解聚反应的影响, 随着气化温度的升高, 半纤维素、纤维素反应加剧, 导致酮类含量逐渐增加, 呋喃类与醛类含量有所下降^[29]; 酚类物质含量由 39.29% 下降到 5.26%, 这可能是因为酚类物质在高温下会发生脱氧和芳构化反应, 高温会进一步促进反应的进行^[30]; 芳烃类物质含量随温度升高而

明显增加，含量从 0.32%增加至 50.5%，原因在于玉米秸秆中纤维素和半纤维素发生热分解，气化过程产生的焦油中的含氧化合物逐步脱氧，使得聚合成芳烃的趋势增大，所以该类化合物含量增大^[31]。Feng 等^[32]通过气相色谱

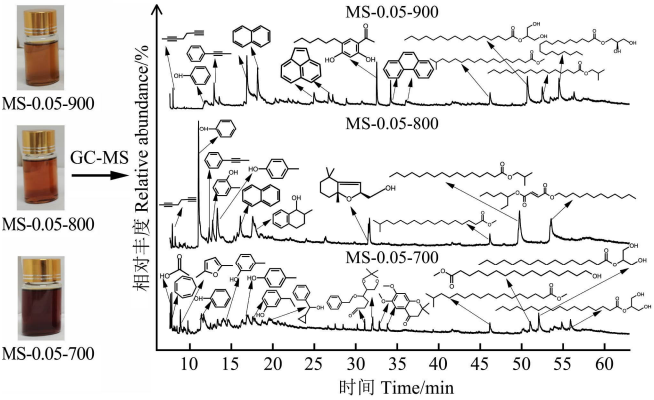
质谱分析研究了气化液体产物组分在 500~900℃ 气化温度范围内的演变规律，发现在较高温 700~900℃ 下，大部分初级热解液体组分逐渐转变为芳香族化合物，如茚和萘等。

表 1 气化温度和当量比对玉米秸秆气化炭基本特性的影响

Table 1 Effect of gasification temperature and equivalence ratio on the basic properties of bio-char

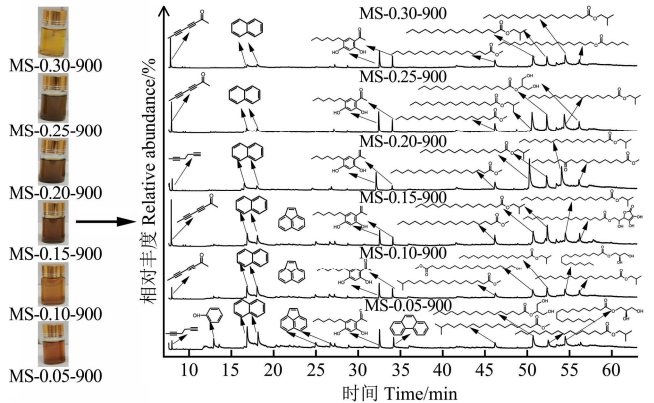
样品 Sample	元素分析 Ultimate analysis/%					工业分析 Proximate analysis/%			高位热值 Higher heating value/(MJ·kg ⁻¹)
	C	H	O*	N	S	挥发分 Volatile	灰分 Ash	固定碳 Fixed carbon	
Raw	45.75	5.80	44.37	0.49	0.21	77.79	3.38	18.83	15.41
CS-0.05-700	63.74	1.65	22.24	0.00	0.33	36.71	12.04	51.25	23.02
CS-0.05-800	65.51	1.35	18.59	0.00	0.15	35.54	14.40	50.06	22.89
CS-0.05-900	66.25	1.06	13.81	0.00	0.15	31.90	18.73	49.37	22.02
CS-0.10-900	54.28	1.07	17.61	0.00	0.35	29.05	26.69	44.26	18.36
CS-0.15-900	40.80	1.34	23.15	0.00	0.05	28.28	34.66	37.06	12.32
CS-0.20-900	28.61	1.21	19.62	0.00	0.11	28.05	50.45	21.50	7.01
CS-0.25-900	14.24	1.09	21.24	0.00	0.13	20.21	63.30	16.49	\
CS-0.30-900	5.36	1.01	22.65	0.00	0.55	16.16	70.43	13.41	\

注：*氧元素的质量百分比 O%=100%-C%-H%-N%-S%-Ash%。
Note: *Oxygen content was obtained by difference O%=100%-C%-H%-N%-S%-Ash%.



a. 当量比为 0.05 条件下液体产物总离子色谱图

a. Total ion chromatograms of liquid product at equivalence ratio of 0.05



b. 温度为 900℃ 条件下液体产物总离子色谱图

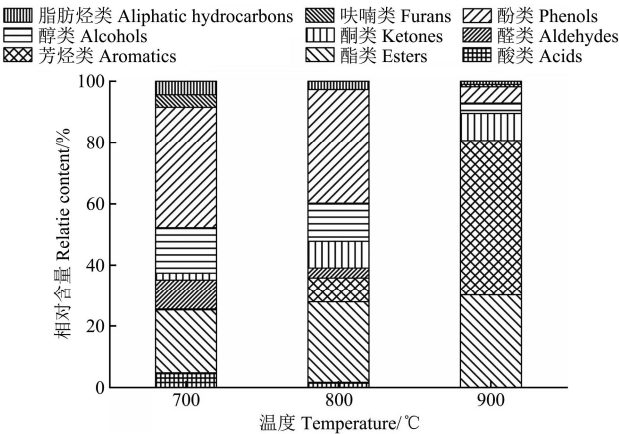
b. Total ion chromatograms of liquid product at 900℃

图 5 不同温度与当量比气化的液体产物照片与总离子色谱图

Fig.5 Photos and GC-MS total ion chromatograms of liquid product at different gasification temperatures and equivalence ratios

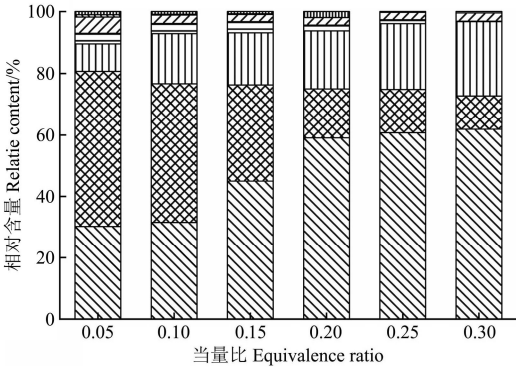
图 6b 为当量比对玉米秸秆气化液体产物组分的影响，随着当量比从 0.05 增加到 0.30，酯类物质的含量从 30.2% 增加到 61.9%，而醇类物质的含量从 3.4% 减少到 0.12%，主要原因是氧浓度的增加抑制了醇类物质的生成^[33]；随着当量比的增加，酮类含量总体呈现增加趋势，从 8.87% 逐渐增加到了 24%，而呋喃类物质含量总体呈减少趋势，并且含量极低，从 0.77% 减少到 0.46%，醛类物质均未检

测出，含量为 0；酚类物质在当量比为 0.05 时含量为 5.26%，此后随着当量比的增加有所减少，含量均在 2% 左右浮动；芳烃物质的含量随着当量比的增加而显著减小，含量从 50.5% 减少到了 10.83%，导致此现象的原因可能是在此条件下随着氧气浓度的增加，也增加了氧化反应的速率，这可能使得芳香族化合物进一步裂解^[34-35]。



a. 当量比为 0.05 条件下气化液体产物组分含量

a. Compound distribution of liquid product at equivalence ratio of 0.05



b. 温度为 900℃ 条件下气化液体产物组分含量

b. Compound distribution of liquid product at 900℃

图 6 气化温度和当量比对玉米秸秆气化液体产物组分的影响
Fig.6 Effect of gasification temperature and equivalence ratio on the compound distribution of the liquid product during maize stover gasification

3 结 论

本文研究了典型的生物质原料—玉米秸秆在自制的小型固定床气化炉气化过程中的气化特性,考察了气化温度与当量比对玉米秸秆气化三相产物(气体、固体和液体产物)特性的影响,主要得出以下几点结论:

1) 气化温度与当量比对气化三相产物质量产率均有显著的影响,随着气化温度的升高与当量比的增加,可燃气的质量产率逐渐增加,而生物质炭的质量产率逐渐下降。

2) 气化温度对玉米秸秆气化可燃气的特性影响明显,气化温度的升高增强了气化效果,气化温度从 700℃ 升高到 900℃,可燃气的低位热值从 8.30 MJ/Nm³ 增加到了 11.26 MJ/Nm³。

3) 当量比对玉米秸秆气化可燃气的特性也有着重要的影响,较低的当量比时气化效果更好,随着当量比从 0.05 增加到 0.30,低位热值从 11.26 MJ/Nm³ 减小到了 4.98 MJ/Nm³。

4) 气化温度的升高与当量比的增加对生物质炭的品质具有抑制作用,生物质炭中的 C 元素、H 元素、挥发分含量大幅下降,而灰分含量大幅上升,气化温度从 700℃ 升高到 900℃ 与当量比从 0.05 增加到 0.30 时,生物质炭高位热值均显著减小。

5) 较高的气化温度可促进玉米秸秆气化液体产物中芳烃类物质的生成,而当量比对芳烃类物质抑制作用明显,随当量比增加,芳烃类物质含量逐渐下降。

参 考 文 献

- [1] 张会岩, 杨海平, 陆强, 等. 生物质定向热解制取高品质液体燃料、化学品和碳材料研究进展[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(12): 3031-3044.
Zhang Huiyan, Yang Haiping, Lu Qiang, et al. Progress of directional pyrolysis of biomass to produce high-quality liquid fuels, chemicals and carbon materials[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2021, 42(12): 3031-3044. (in Chinese with English abstract)
- [2] 姚金楠. 我国生物质能源化利用潜力约 4.6 亿吨标煤[N]. 中国能源报, 2021-09-20.
- [3] 刘银秀, 聂新军, 叶波, 等. 农作物秸秆“五化”综合利用现状与前景展望[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(12): 2660-2665.
Liu Yinxiu, Nie Xinjun, Ye Bo, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of crop straw “five modernizations”[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2020, 61(12): 2660-2665. (in Chinese with English abstract)
- [4] 马中青, 徐佳佳, 任艺玮, 等. 两步进气下吸式固定床气化系统的设计、调试和运行[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(3): 67-74.
Ma Zhongqing, Xu Jiajia, Ren Yiwei, et al. Design and experimental investigation of wood gasification in the double air stage downdraft fixed-bed gasifier[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(3): 67-74. (in Chinese with English abstract)
- [5] 马中青, 吴有龙, 徐佳佳, 等. 两步进气法和水蒸气对竹材下吸式固定床气化性能的影响[J]. 林业工程学报, 2019, 4(3): 93-99.
Ma Zhongqing, Wu Youlong, Xu Jiajia, et al. Experimental investigation of bamboo gasification in the double air stage downdraft fixed-bed gasifier using air and steam agent[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(3): 93-99. (in Chinese with English abstract)
- [6] 薛俊杰, 黄明, 朱亮, 等. 竹材下吸式固定床气化中试试验及其产物的增值应用[J]. 林业工程学报, 2022, 7(2): 111-120.
Xue Junjie, Huang Ming, Zhu Liang, et al. Experimental investigation of bamboo gasification using pilot scale downdraft fixed-bed gasifier and the value-added application of bio-gas and bio-char[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(2): 111-120. (in Chinese with English abstract)
- [7] 张齐生, 马中青, 周建斌. 生物质气化技术的再认识[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2013, 37(1): 10.
Zhang Qisheng, Ma Zhongqing, Zhou Jianbin. History, challenge and solution of biomass gasification: A review[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2013, 37(1): 10. (in Chinese with English abstract)
- [8] 周建斌, 周秉亮, 马欢欢, 等. 生物质气化多联产技术的集成创新与应用[J]. 林业工程学报, 2016, 1(2): 1-8.
Zhou Jianbin, Zhou Bingliang, Ma Huanhuan, et al. Integrated innovation and application of biomass gasification poly-generation technology[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(2): 1-8. (in Chinese with English abstract)
- [9] Sansaniwal S K, Pal K, Rosen M A, et al. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2017, 72: 363-384.
- [10] 高嘉楠, 方小里. 生物质气化原理及设备浅析[J]. 锅炉制造, 2020(02): 36-37, 40.
Gao Jinan, Fang Xiaoli. Principle and Equipment of Biomass Gasification[J]. Boiler Manufacturing, 2020(02): 36-37, 40. (in Chinese with English abstract)
- [11] 郭华, 祝涛, 王吉平. 生物质气化技术的研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(18): 35-37.
Guo Hua, Zhu Tao, Wang Jiping. Review of Biomass Gasification Technology Barriers[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(18): 35-37. (in Chinese with English abstract)
- [12] 马中青, 张齐生, 周建斌, 等. 下吸式生物质固定床气化炉研究进展[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2013, 37(5): 139-145.
Ma Zhongqing, Zhang Qisheng, Zhou Jianbin, et al. Research progress of downdraft biomass fixed-bed gasifier[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2013, 37(5): 139-145. (in Chinese with English abstract)
- [13] Martínez L V, Rubiano J E, Figueredo M, et al. Experimental study on the performance of gasification of corncobs in a downdraft fixed bed gasifier at various conditions[J]. Renewable Energy, 2020, 148: 1216-1226.
- [14] Hoque M E, Rashid F, Aziz M. Gasification and power generation characteristics of rice husk, sawdust, and coconut shell using a fixed-bed downdraft gasifier[J]. Sustainability,

- 2021, 13(4): 2027.
- [15] 陈雨佳, 王勤辉, 王中霞, 等. 秸秆循环流化床空气气化特性的实验研究[J]. 动力工程学报, 2019, 39(10): 847-852. Chen Yujia, Wang Qinhui, Wang Zhongxia, et al. Experimental research on straw gasification characteristics in a circulated fluidized bed[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2019, 39(10): 847-852. (in Chinese with English abstract)
- [16] Yahaya A Z, Somalu M R, Muchtar A, et al. Effect of particle size and temperature on gasification performance of coconut and palm kernel shells in downdraft fixed-bed reactor[J]. Energy, 2019, 175: 931-940.
- [17] Situmorang Y A, Zhao Z, Yoshida A, et al. Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 117: 109486.
- [18] Ren J, Cao J P, Zhao X Y, et al. Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 116: 109426.
- [19] Mohammed M A A, Salmiaton A, Azlina W W, et al. Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor[J]. Energy Conversion and Management, 2011, 52(2): 1555-1561.
- [20] Gálvez-Pérez A, Martín-Lara M A, Calero M, et al. Experimental investigation on the air gasification of olive cake at low temperatures[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 213: 106703.
- [21] Martínez J D, Mahkamov K, Andrade R V, et al. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines[J]. Renewable Energy, 2012, 38(1): 1-9.
- [22] 涂德浴, 董红敏, 丁为民. 当量比对猪粪空气气化效果的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(5): 167-171. Tu Deyu, Dong Hongmin, Ding Weimin. Effect of equivalence ratio on the air-gasification of swine manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(5): 167-171. (in Chinese with English abstract)
- [23] 马中青, 叶结旺, 赵超, 等. 基于下吸式固定床的木片气化试验[J]. 农业工程学报, 2016 (S1): 267-274. Ma Zhongqing, Ye Jiewang, Zhao Chao, et al. Experimental investigation of wood chip gasification using downdraft fixed bed gasifier[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(Supp.1): 267-274. (in Chinese with English abstract)
- [24] Jarunthammachote S, Dutta A. Experimental investigation of a multi-stage air-steam gasification process for hydrogen enriched gas production[J]. International Journal of Energy Research, 2012, 36(3): 335-345.
- [25] 高宁博, 李爱民, 全翠. 生物质高温气化重整制氢实验研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(5): 911-917. Gao Ningbo, Li Aimin, Quan Cui. Experimental Study on Hydrogen Production by High Temperature Gasification Reforming of Biomass[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2014, 35(5): 911-917. (in Chinese with English abstract)
- [26] Hernández J J, Aranda G, Barba J, et al. Effect of steam content in the air-steam flow on biomass entrained flow gasification[J]. Fuel processing technology, 2012, 99: 43-55.
- [27] 杨建蒙, 孙学峰. 生物质鼓泡流化床气化特性的空气当量比影响分析[J]. 应用能源技术, 2009 (7): 1-4. Yang Jianmeng, Sun Xuefeng. Effects of the equivalence ratio on sawdust gasification characteristics in bubbling fluidized bed gasifier[J]. Applied Energy Technology, 2009 (7):1-4. (in Chinese with English abstract)
- [28] Shen D, Zhang L, Xue J, et al. Thermal degradation of xylan-based hemicellulose under oxidative atmosphere[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 127: 363-371.
- [29] Chen D, Gao A, Cen K, et al. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin[J]. Energy conversion and management, 2018, 169: 228-237.
- [30] Cortazar M, Alvarez J, Lopez G, et al. Role of temperature on gasification performance and tar composition in a fountain enhanced conical spouted bed reactor[J]. Energy conversion and management, 2018, 171: 1589-1597.
- [31] 吴正舜, 米铁, 陈义峰, 等. 生物质气化过程中焦油形成机理的研究[J]. 太阳能学报, 2010, 31(2): 233-236. Wu Zhengshun, Mi Tie, Chen Yifeng, et al. The research of tar variation mechanism for biomass gasification[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2010, 31(2): 233-236. (in Chinese with English abstract)
- [32] Feng D, Zhao Y, Zhang Y, et al. Effects of H₂O and CO₂ on the homogeneous conversion and heterogeneous reforming of biomass tar over biochar[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(18): 13070-13084.
- [33] Xu J, Zhang Y, Shen Y, et al. New perspective on wood thermal modification: Relevance between the evolution of chemical structure and physical-mechanical properties, and online analysis of release of VOCs[J]. Polymers, 2019, 11(7): 1145.
- [34] Ledesma E B, Kalish M A, Nelson P F, et al. Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar[J]. Fuel, 2000, 79(14): 1801-1814.
- [35] Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K. Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption[J]. Applied Energy, 2010, 87(7): 2203-2211.

Effects of gasification temperature and equivalent ratio on the properties of products from maize stover gasification polygeneration

Xue Junjie¹, Cai Wei¹, Ma Zhongqing^{1*}, Zhang Wenbiao¹, Lu Rufe², Yuan Shizhen²

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, National Engineering Research Center for Wood-based Resource Comprehensive Utilization, Zhejiang A & F University, Hangzhou, 311300, China;

2. Jinhua Ningneng Thermoelectirc Co. Ltd., Jinhua, 321000, China)

Abstract: Lignocellulosic biomass is a clean and renewable energy source due to its abundance, wide distribution, and CO₂ neutrality. Biomass gasification can convert straw biomass into three different products, namely bio-gas, bio-char, and tar which can be used in different industry fields. The bio-gas can be burned in a boiler or engine for the supply of heat and electricity. The bio-char can be used as a precursor for the production of briquette fuel for heat supply or the activated carbon used in the purification of sewage. Therefore, the comprehensive utilization of straw biomass through biomass gasification technology is of great importance to achieve the goal of “carbon neutrality” and “emission peak” in China. In this work, maize stover (MS) was gasified in a small-scale fixed-bed gasification reactor. The effect of gasification temperature and equivalent ratio on the properties of gasified gaseous, liquid, and solid products were tested. Results showed that with the increase of the gasification temperature from 700°C to 900°C and equivalent ratio from 0.05 to 0.30, the yield of producer gas gradually increased from 48.49% and 59% to 59% and 74.91%, respectively, while the yield of bio-char gradually decreased from 25.30% and 19.89% to 19.89% and 5.28%, respectively. In addition, the lower heating value (LHV) of the producer gas was improved at higher GT and lower ER. The maximum LHV of producer gas was 11.26 MJ/Nm³ with the component distribution of H₂ (22.00%), CO (25.91%), CH₄ (13.59%), and C_nH_m (1.12%) which was obtained at gasification temperature of 900°C and equivalent ratio of 0.05. Furthermore, the contents of C, H, and volatiles remarkably decreased with the increase of gasification temperature and equivalent ratio, while the content of ash remarkably increased. The bio-char gradually transformed into ash at higher gasification temperatures and ER due to the severer combustion reaction between the combustible compound in maize stover and the oxygen in the atmosphere. At last, the component in the gasified liquid product was mainly composed of phenols, alcohols, acids, aldehydes, and aromatics. With the increase in gasification temperature, the contents of phenols, alcohols, acids, and aldehydes in the liquid product decreased from 39.29%, 14.82%, 4.8%, and 9.60% to 5.26%, 3.4%, 0, and 0%, respectively, while that of aromatics and esters increased from 0.32% and 20.45% to 50.5% and 30.2%, respectively. With the increase of the equivalent ratio, the contents of aromatics and phenols in the gasified liquid product decreased, while that of others increased. This work revealed the evolution pattern of basic properties of gasified gaseous, solid, and liquid products at varying gasification temperatures and equivalent ratios which could provide basic data for the design and application of large-scale maize stover gasification.

Keywords: biomass; producer gas; bio-char; maize stover; gasification