

喷动流化床在生物质快速热解技术中的应用

摘要: 生物质快速热解技术是国内外生物质资源高效利用的重点研究课题。介绍了目前快速热解反应器的主要类型,并对生物质快速热解技术进行了归纳,重点总结了喷动流化床快速热解反应器的特点和在生物质快速热解方面的应用状况,指出喷动流化床快速热解反应器具有操作灵活、工作稳定、环隙区无死区、介质间传热效果好、易于工业放大等优点,在快速热解领域具有广阔的发展前景。

随着石油、天然气等不可再生资源的逐渐枯竭以及过度利用所带来的日益严重的环境污染问题的出现,开发利用可再生的生物质资源,实现人类社会可持续发展已经成为世界各国的重要发展战略。绿色能源、绿色化工原料、生态环境材料、生物资源高效利用技术已经成为全世界所关注的研究课题。

生物质快速热解技术是开发利用生物质能源的有效途径。快速热解是指在中温(500 左右)、高加热速率(可达1000 /s)和极短的气体停留时间(约2s)的条件下发生的热解反应。生成的气体经快速冷却后可获得热解油,所得到的热解油基本上不含硫、氮和金属成分,是1种绿色能源。其生产过程在常压和中温下进行,工艺简单,成本低,装置容易小型化,产品便于运输、存储。因此,获得高品质热解油将是生物质快速热解技术发展方向。

在生物质快速热解过程中,目标产品——热解油的产率和质量主要取决于反应器类型和传热方法。目前,用于生物质快速热解的反应器有很多种,包括载流床、旋转炉、真空移动床、旋转锥、流化床以及喷动流化床等。传热方法主要有:气体热载体、气体热载体结合壁传热、壁加热、固体热载体、气体热载体结合固体热载体等。其中,喷动流化床反应器以其简单的结构、良好的传热传质性能及易操作、易于工业放大等特点将会越来越受到众多研究者的关注。

1 快速热解技术研究进展

由于矿物燃料资源的逐渐减少,以热解油为主要产物的快速热解技术研究在国际上引起了高度重视。20世纪80年代初期,加拿大滑铁卢大学研制出了流化床快速热解反应器,随后,美国国家可再生能源研究室开发出涡动烧蚀热解反应器,对快速热解技术的研究起到了推动作用。80年代后期,加拿大Ensyn公司将开发出循环流化床反应器用于生产食品调味剂。从此,欧洲对生物质快速热解技术的研究产生了浓厚的兴趣,发展较快。

在过去的20a里,用于生产热解油的热解反应器有多种类型,有些反应器已达到中试规模(10kg/h)或示范规模(100kg/h)。比如荷兰Twente大学于1989~1993年研制出的旋转锥反应器;西班牙的UnionFenosa电力公司(1993年)建立的生物质进料率为200kg/h的热解示范厂是基于加拿大滑铁卢大学流化床反应器技术;意大利ENEL(1996年)引进了加拿大Ensyn公司循环流化床反应器快速热解设备建成了500kg/h的示范装置;荷兰Twente大学的生物质技术集团(BTG)(2000年)研制出进料量为200kg/h的改进型旋转锥反应器;在北美,一些规模达到200kg/h的快速热解商业与示范工厂正在运行。实现商业化,已成为当今世界生物质快速热解技术的发展趋势。

我国关于生物质快速热解技术研究较为薄弱,近几年,已有不少科研院所在这方面开展了工作,但大多数研究都集中在快速热解技术的探索和反应器类型上。国内的研究主要以接触式和混合式反应器为主,其中沈阳农业大学于1995年从荷兰BTG集团引进了1套规模为10kg/h的装置,以德国松木粉为原料,在反应温度600 ,进料速率34.8kg/h的条件下,出油率为58.6%;浙江大学、中国科学院化工冶金研究所、河北省环境科学院等单位近年来进行了生物质流化床快速热解实验;中国科学院广州能源研究所(GIEC)戴先文等对循环流化床热解反应器的流体力学性能进行了研究,考察了循环量与气速、储料量、吹风量、吹风口位置及物料间的关系;上海理工大学曾忠等设计了1套小型旋转锥式闪速热解液化系统,并以松木屑为原料,对生产热解油相关工艺参数进行了研究;安徽理工大学的陈明强等对喷动流化床生物质热解反应器进行了研究,建立了1个内径为150mm的有机玻璃冷模实验装置,进行了生物质(木屑)和石英砂混合物在喷动流化床内的流动特性研究;北京林业大学2004年开始对喷动流化床进行了热解实验研究,并将所得到的热解油用于制备热解油酚醛树脂胶粘剂。

2 快速热解反应器主要类型及分析比较

2.1 快速热解反应器主要类型

2.1.1 携带床反应器

该反应器由美国佐治亚理工学院研发。工作原理:空气与丙烷按化学计量比引入反应管的下部燃烧。把0.3~0.4m的生物质颗粒带入到反应器中,最后得到液体产物。当进料量为15kg/h,停留时间1~2s,745 时,可得最大产油

率为58%。该工艺的缺点是需要大量的热烟气，且会造成不可冷凝气体热值低，这一缺点限制了它的使用。

2.1.2 循环流化床反应器

该反应器出自加拿大Ensyn工程协会。工作原理:生物质颗粒与沙子先混合预热，然后被循环的产物气体吹进反应器中，其产物经过旋风分离器过滤出沙子和焦炭。气体产物进入冷凝器中冷凝成热解油，不可冷凝气体作为载气循环使用。该工艺主反应器设计处理能力为625kg/h，热解油原料为硬渣木，出油率70%左右，物料最大粒度6mm。该工艺的优点是采用了沙子作为载热体，设备小巧，难点是如何使生物质和沙子良好混合。

2.1.3 真空热解磨

该反应器由加拿大拉瓦尔大学研发。工作原理:木屑在顶部加入，依靠重力和每层刮板的作用逐渐下落。顶层床开始的温度是200℃，逐渐加热到底层床的400℃。整个反应过程中压力很小，热解气体的停留时间短，有效地阻止了二次裂解，这时产油率最高。当入料量为30kg/h时，热解油得率是65%左右。真空热解磨反应器需要大功率的真空泵，使这1设备的扩大化比较困难，并且这种泵的价格高，运转时能量消耗大。

2.1.4 涡旋反应器

该反应器是由美国太阳能研究所研发的。工作原理:生物质颗粒用速度400m/s的氮气或热蒸汽引射，沿切线方向进入反应器。由于离心力的作用，物料在反应器壁上发生烧灼，留在反应器壁上的生物燃油膜迅速蒸发，经过滤器、旋风分离器后冷凝得到热解油，产油率为55%。该工艺的缺点是油中氧的含量较高，并且实现工业化生产比较困难。

2.1.5 旋转锥反应器

该反应器是由荷兰Twente大学化学反应工程系研发的。工作原理:生物质颗粒和热载体喂入反应锥的底部，在此两者充分混合。由于转锥的旋转使生物质颗粒和热载体沿螺旋曲线上升，并迅速热解经导出管进入旋风分离器过滤，在经过冷凝后得到热解油。

表1 5种热解液化装置性能对比
Tab.1 Performances of five pyrolysis liquefaction equipments

反应器	GIT	Ensyn	Laval	SERI	Twente
温度 $\theta / ^\circ\text{C}$	500	550	450	625	600
压力 P / Pa	1.0	1.0	0.01	1.0	1.0
入料量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	50	50	30	30	12
颗粒直径 d / mm	0.5	0.2	10	5	2
蒸汽停留时间 t / s	1.0	0.4	3	1	2
固体停留时间 t / s	1.0	0.4	100	-	0.5
产气率/ %	30	25	14	35	20
产油率/ %	60	65	65	55	70
产炭率/ %	10	10	10	10	10

5种热解液化装置性能对比见表1。

2.2 快速热解反应器性能分析比较

快速热解反应器的类型和传热传质的方法直接影响热解产物中的热解油成分及得率。经过分析比较，携带流动式反应器和涡旋反应器在工作过程中都需要大量的载气，这就导致其设备庞大，加大了随后的热解油收集系统的体积和成本，并且涡旋反应器产出的热解油中氧的含量高，只能产出低质燃油。循环流化床反应器设备结构紧凑，采用沙子作为热载体，具有很好的传热性能，反应器中的温度升高较快，热解气在反应器中的停留时间较短，可有效地抑制二次裂解，使液相产物增加，但很难使生物质和沙子良好混合。真空热解磨反应器在运行中，整个装置的真空度需要性能优良的真空泵及很好的密封性来保证，这就加大了制造成本和运行的难度。

综上所述，生物质热解反应器的类型多样，大部分热解工艺能够达到55%~70%的产油率，但至今还没有普遍公认为比较理想的热解反应器。近几年，一些学者对喷动流化床快速热解反应器进行了研究，该反应器具有环隙区无死区、可避免易粘颗粒在环隙区团聚、传热传质效果好、介质循环速度快、操作灵活、易于工业放大等特点，从研究初步结果可以看出，喷动流化床快速热解反应器是1种很有发展前途的热解设备。

3 喷动流化床特性及应用

喷动流化床是集喷动床和流化床为一体的新型流态化反应器,该反应器产物蒸汽可连续流出,而固体粒子则在床内循环,直到热解完全。这种反应器使粒子的停留时间脱离了蒸汽停留时间的制约,大粒子将获得足够的停留时间,显然这对提高生物质的快速热解效率是十分有利的。

20世纪50年代以来,喷动床技术有了长足的进步,近年来随着喷动床应用范围的不断扩大,出现了多种改进形式的喷动床,最为成功的改进是开发了喷动流化床。它是通过平板或倒锥分布器向喷动床环隙区通入气体,经喷管喷入床中的喷动气和由分布板进入床中的流化气两股气体共同作用,使环隙区颗粒流态化,形成喷动流化床。因此,喷动流化床既克服了流化床分层或节涌的缺点,又能避免在喷动床的环隙区内气、固两相接触差和高床层下喷动不稳定的缺点,基本消除了环隙区底部“死区”的出现及易粘结颗粒的团聚。另外,该反应器内喷动气和流化气需在一定的配比范围内才能形成良好的喷动流化现象,随着喷动气流量 U_s 和流化气流量 U_f 的不断加大,喷动流化床要经过5个变化区,即固定床、流化床、喷动流化床、腾涌床和喷动床,可以根据不同需求,选择合适的流化状态。

喷动流化床技术作为流态化技术的1个新应用,具有如下特征:

- 1)有1个明显的临界(最小)喷动速度 U_{ms} ,当流速达到 U_{ms} 时,颗粒床层开始喷动;
- 2)形成了稳定的流化状态,压降将不再随气速变化而变化,保持不变;
- 3)喷动流化床具有稀相喷射区、密相环隙区、喷泉区3区流动结构,颗粒大部分存在于环隙区;
- 4)如果物料直径分布过广或床层高度过高(如大于最大喷动流化床高),将产生环隙区的流化和喷射区的窒息,致使喷动流化变得不稳定,喷射速度足够高时甚至出现喷动流化床变聚式流化床或腾涌现象;
- 5)作为化学反应器,具有物料可流动、相对均匀的温度分布及较好的传热等特性;
- 6)喷动流化床能够处理大颗粒物料,克服了流化床只能处理小颗粒物料的局限,同时,具有比传统喷动床更有效的气、固接触和混合,并且不会出现平底喷动床底部存在的局部“死区”现象。

目前,尽管国内外研究者对喷动流化床技术进行了研究,取得了很多研究成果,但对该技术的研究主要侧重于基础理论研究,应用研究尚处于起步阶段,并且应用主要集中在谷物及浆状物的干燥、离子交换吸附、无机颗粒的烧结、石油裂解、煤的热裂解和气化等方面。

由于能源与环境问题的日益突出,生物质快速热解技术的发展,以及喷动流化床反应器应用领域的拓展,国内外一些科研单位开展了喷动流化床生物质快速热解反应器的研究,并取得了很好成效。在国外对流化床生物质快速热解反应器的研究较多,并且已达到商业和示范规模,但对喷动流化床生物质快速热解反应器研究的相关报道并不多见。近年来,国外许多国家,如加拿大、美国、日本等科研单位对喷动流化床应用进行了较深入研究,并且在煤的热裂解和气化等方面取得了很好效果。

在我国,安徽理工大学、中国科学院、华东理工大学和北京林业大学等科研单位,近几年对喷动流化床快速热解技术进行了研究。安徽理工大学为了开发喷动流化床生物质热解反应器,建立了1套内径为150mm的有机玻璃冷模实验装置,在室温下考察了喷动气和流化气在不同流速时,床锥底角对床层流动特性的影响;2004年,华东理工大学在冷模试验基础上,研制了1套生物质最大处理量为5kg/h的导向管喷动流化床生物质快速热解反应器。该研究以木屑为生物质原料,二氧化碳和氮气为喷动气或流化气,沙子为流化介质。结果表明,在400~480℃,液体产率随温度增加而上升,高于480℃时,二次反应的加剧导致液体产品产率下降,固体和气体的产率随温度的升高而减少,喷动气和流化气流量的增加均强化了反应器内的传热,使生物质初始热解产物的停留时间减少,二次反应进行程度减弱。最高的热解液体产率可达73.2%,此时气体和炭产率分别为12.8%和14.0%。与流化床相比,喷动流化床作为生物质快速热解反应器可明显提高液体产率;2005年,安徽理工大学在华东理工大学喷动流化床快速热解反应器研究的基础上进行了深入研究,并对获得的液体产物进行了组成和燃烧特性的分析;华东理工大学郭晓亚等对生物质喷动流化床快速裂解油进行催化裂解精制进行了研究,结果表明:精制后的油,降低了燃烧所需的活化能,提高了油的可燃性;中国科学院杨昌炎等利用喷动流化床快速热解试验装置,考察了热解温度对麦秸热解气、液、固3种产品的产率和热解气成分的影响,并采用色质谱联用仪分析了热解液成分。结果表明,热解温度为460~520℃时热解油产率最大;2004年,北京林业大学开展了国家林业局“948”项目——生物质快速热解技术的研究,于2005年建成了进料量为5kg/h喷动流化床快速热解反应器,并对木屑、石英砂、木屑和石英砂混合在喷动流化床内流化特性进行了研究,采用电脑自动控制系

统，电加热的加热方式，通过调整不同进料高度，不同加热温度，不同循环流量等快速热解参数，以期找到高品质、高产量热解油最佳生物质快速热解工艺，目前正处在试验阶段。

喷动流化床作为生物质快速热解反应器，可以较好地满足生物质快速裂解的3个基本原则，即高加热速率、500 左右的中等反应温度和短的气相停留时间的要求，与传统流化床相比，喷动流化床作为生物质快速热解反应器具有更广阔的发展前景。

4小结

近几年，生物质快速热解技术得到了前所未有的发展，出现了各种类型的热解反应器，但由于喷动流化床具有环隙区无死区、可避免易粘颗粒在环隙区团聚、介质之间传热传质效果好、介质循环速度快及相对均匀的反应温度、操作灵活、工作稳定、易于工业放大等特点，将成为快速热解的理想设备。目前，此技术在生物质快速热解方面的应用还处于初步研究阶段，有一些关键技术问题有待进一步探索。随着研究的深入，相信喷动流化床在生物质快速热解方面的应用将得到快速发展。王鹏起 常建民 杜洪双 郑凯

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/44439.html>