

糠醛渣的上吸式气化反应过程研究

张睿智¹, 罗永浩¹, 殷仁豪¹, 奚儒伟², 唐国梁²

(1. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240; 2. 上海毅知实业有限公司, 上海 200434)

摘 要: 以糠醛生产残渣的资源化转化为目的,利用多个实验台和分析仪器对其上吸式气化反应过程开展系统研究。糠醛渣挥发分的析出主要集中于250~350℃,500℃低温下就可完成焦炭的氧化;焦油产物主要包括糠醛、酚类和左旋葡聚糖等,其中左旋葡聚糖占焦油总生成量的29%;原料中较高含量的硫主要在250~500℃范围内以SO₂的形态析出;气化灰渣在800℃以上观察到进一步失重,950℃以上出现明显的相变吸热,同时观察到结渣现象;基于糠醛渣转化温度低、易结渣等特点,针对性设计床层参数,并研究空气流量和床层高度的影响规律,实现糠醛渣向可燃气体的连续稳定转化。

关键词: 糠醛; 气化; 焦油; 硫; 结渣

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

糠醛又名呋喃甲醛,是一种重要的化工原料,广泛应用于石油化工、食品医药等行业。玉米芯的水解^[1]是目前糠醛生产的主要途径之一,原料中的半纤维素被提取后,剩余的残渣仍保留了较高的热值,通过热化学转化过程可实现糠醛渣(furfural residue, FR)的能源化利用。水解制糠醛的工艺过程使糠醛渣的水分含量较高,并含有一定H₂SO₄。若直接通过焚烧过程转化将面临着火困难、换热面腐蚀等问题,且糠醛渣灰分高、碱金属含量高的特点也会带来灰结渣的问题。气化-燃烧工艺较好地解决了这些问题,上吸式气化过程可适应高含水量的原料,较低的反应温度可有效避免结渣问题。同时,气化和气化气燃烧的分步进行有利于对均相燃烧过程的精确控制,以抑制污染物的生成。目前该工艺已被国外诸多机构应用于生物质的资源化利用中^[2-4]。

通过气化-燃烧工艺实现糠醛渣的能源化利用,需掌握原料的理化特性、热转化特性以及产物和污染物的生成规律,从而针对性地设计反应过程。然而,目前针对糠醛渣气化的研究鲜有报道,反应过程的设计无据可依。据此,本文针对糠醛渣的上吸

式气化反应过程,在热失重过程、焦油生成规律、灰分结渣特性和产气变化规律方面开展研究,并关注糠醛渣特有的H₂SO₄,掌握硫的迁移过程和产物分布规律。旨在论证糠醛渣气化转化的可行性,探索反应过程的关键控制参数,指导气化工艺的设计和优化。

1 实验原料

研究所用的糠醛渣原料由上海毅知实业有限公司提供,已制备成粉末和成型颗粒(元素与工业分析结果见表1)。粉末状原料经过120目和150目的筛网筛分,选用粒径范围为100~125 μm;颗粒状原料的直径约为5 mm,长度控制在5~8 mm。

表1 糠醛渣元素与工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analyses of FR

元素分析/% , wt, ad					工业分析/% , wt, ad			
[C]	[H]	[O]	[N]	[S]	水分	挥发分	固定碳	灰分
46.51	4.94	35.09	0.51	2.09	30.61	23.31	39.13	6.95

2 实验仪器与方法

2.1 实验仪器与台架

2.1.1 热重质谱仪

糠醛渣原料的失重特性和灰渣的相变吸热过

收稿日期: 2017-03-23

基金项目: 上海市科委科研计划(15DZ1201102); 中国博士后科学基金(2016M601594)

通信作者: 张睿智(1985—), 男, 博士, 主要从事固体废弃物清洁气化技术方面的研究。zhang.ruizhi@sjtu.edu.cn.

程等方面的研究,主要在德国 NETZSCH 热重-质谱联用仪(TGMS,STA409PC-QMS403C)上开展。仪器可同步完成热失重分析和差示扫描量热分析,温度最高可达 1500 °C,控温精度<1 K;利用恒温在 200 °C的毛细管连接质谱仪,可实时监测气相产物的析出。针对颗粒原料,利用搭建的大颗粒热重实验台对其灰渣的转变规律开展研究。

2.1.2 热棒式固定床反应器

糠醛渣气化过程中焦油的生成情况,主要借助自行搭建的热棒式固定床反应器(Hot-rod)开展研究,如图 1 所示。反应器由大电阻不锈钢材料制成,长 250 mm,内径为 10 mm。在金属管两端安装铜电极,通过施加一定的电压,依靠金属本身的热阻发热来加热反应器。用电偶测量反应器内部和管壁外侧温度,通过温控仪实现对反应温度和升温速率的控制。气相反应物由高压钢瓶供给,通过质量流量计精确控制流量,从反应器顶部进入反应器。固体原料由孔径为 80 μm 的不锈钢丝网承托,置于反应器中的高温位置。反应器下端出口连接洗气瓶,通过异丙醇捕集焦油产物。焦油组分利用美国 Agilent 气相色谱质谱联用仪(GCMS, 6890N-5975C)进行检测。

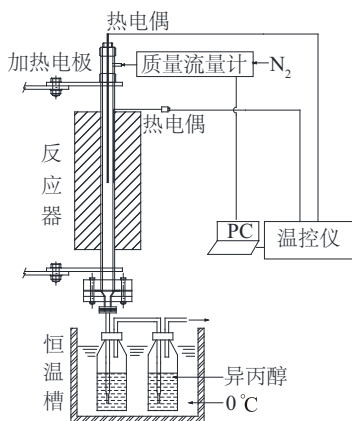


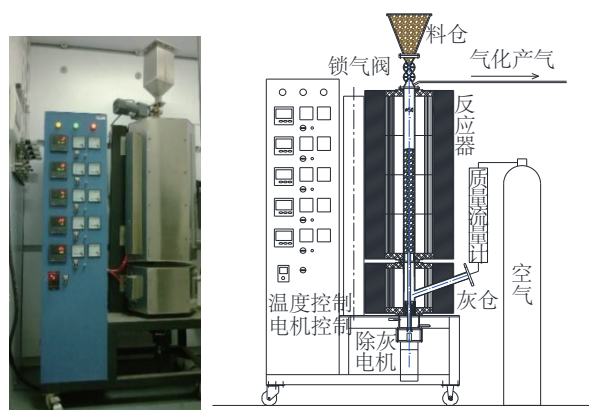
图1 热棒式固定床反应器

Fig. 1 Hot-rod fixed-bed reactor

2.1.3 上吸式气化实验台

利用搭建的上吸式气化实验台对糠醛渣的连续气化过程开展研究,如图 2 所示。反应器主体是一根不锈钢直管,两端分别用法兰与上方的进料系统以及下方的除灰系统密封连接。糠醛渣在实验开始前加入顶部料仓并密封,通过两级锁气阀进入反应器,调节锁气阀转速来控制进料速率;高压气

瓶供给的高纯空气由反应器底部进入;灰渣则被反应器底部的旋转刮板刮入灰仓中。为了使实验结果更好地体现气化反应过程本身的变化规律,实验台的设计尽可能使反应过程接近一维情况,控制径向梯度并减弱返混,最终确定内径为 50 mm、长 900 mm^[5]。此外,反应器底部布置电加热,为起炉阶段的氧化区提供初始热量。气化产气的组成由气体分析仪在线监测。



a. 上吸式气化实验台

b. 实验台结构框图

图2 上吸式气化实验台

Fig. 2 Updraft gasification test rig

2.2 实验方法

糠醛渣失重特性的研究分别在惰性(N_2)和氧化(O_2 在 N_2 中的体积分数为 20.8%)气氛下开展,每次取 5 mg 样品粉末平铺于 Al_2O_3 样品盘底部,从室温以 50 °C/min 的升温速率加热至 1000 °C,观察挥发分析出、焦炭燃烧等主要转化过程。

糠醛渣气化焦油产物的研究在惰性(N_2)气氛下开展,200 mg 的样品粉末置于金属丝网上,从室温以 50 °C/min 的升温速率加热至 600 °C,以保障焦油充分析出。产物流动通过 0 °C 恒温槽中的洗气瓶,焦油组分被瓶中的异丙醇溶剂捕集,进入 GCMS 分析。

GCMS 参数设置:进样量为 1 μL ,进样温度为 300 °C,分流比 10:1,载气为 99.999% 的高纯氦气;色谱柱为 HP-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),柱流量 1 mL/min,柱温先在 35 °C 保持 5 min,随后以 20 °C/min 的升温速率升至 300 °C;质谱方面,接口温度 300 °C,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,电离方式为 $\text{EI}^+(70 \text{ eV})$,检测器电压 1812 V,扫描质量范围 10~550,参照 NIST 标准谱库。

糠醛渣转化过程中硫的迁移及其析出形态的研究主要利用质谱仪和元素分析仪开展。在质谱仪上同步观察糠醛渣失重过程中含硫产物的析出过程,同时利用元素分析仪检测固相中残余硫的含量,掌握产物中硫的分布规律及赋存形态。

糠醛渣的灰熔融特性方面,考虑到灰渣在燃烧反应中生成,实验中选用空气气氛。利用热重分析仪研究灰渣粉末在升温至 1200 °C 过程中的失重和吸放热情况;针对颗粒原料,则使用大颗粒热重实验台,观察 500~875 °C 内燃烧灰渣的变化规律。

糠醛渣气化实验使用颗粒原料,以 2.46 g/min 的速率加入气化炉,通过两级锁气器密封。研究不同氧化区温度、床层高度和空气量下的气化反应过程,观察产气组成的变化规律。

3 结果与分析

3.1 失重过程

惰性和氧化气氛下,糠醛渣失重过程如图 3 所示,图中均为质量分数。失重在低温下就已开始,250~350 °C 是挥发分析出的主要温度区间。惰性气氛下,400 °C 后样品重量下降速率明显减慢,进入缓慢炭化阶段,至 1000 °C 仍保留了一定的失重率;氧化气氛下,焦炭在约 500 °C 就完成了完全转化,后续不再发生失重。

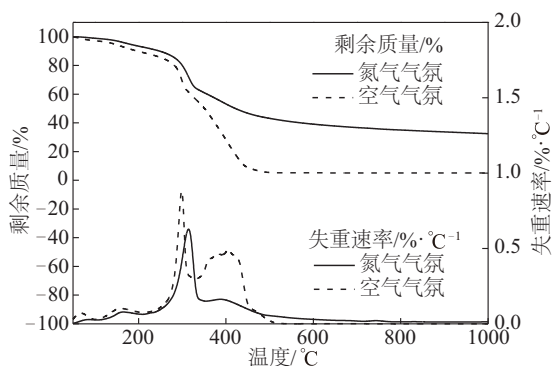


图3 糠醛渣失重曲线

Fig. 3 TG curves of FR

图 4 中将糠醛渣的失重曲线与 2 种典型的生物质(秸秆和木片)进行对比。糠醛渣失重起始温度更低;燃尽温度与木片接近,明显低于秸秆;灰分含量明显低于秸秆,相对木片也有明显优势。从本征转化特性方面分析,糠醛渣是一种优秀的原料。

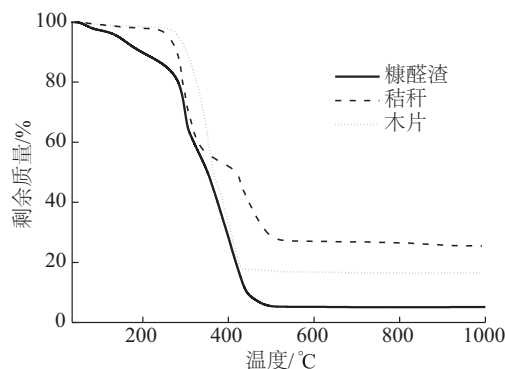


图4 不同生物质燃烧失重曲线的对比

Fig. 4 Comparison of combustion TG curves of biomasses

3.2 焦油产物

在上吸式气化过程中,焦油的生成集中于热解阶段,表 2 列出糠醛渣热解过程的主要焦油产物,比重 5% 峰面积以上的包括糠醛、2,3-二氢苯并呋喃、5-羟甲基糠醛、对乙烯基愈疮木酚和左旋葡聚糖,其中常见于纤维素裂解产物^[6-8]的左旋葡聚糖比重高达 29.36%。图 5 所示为上述主要组分的结构式。在气化产物的输运过程中,需设计恒温管路避免这些组分的冷凝。

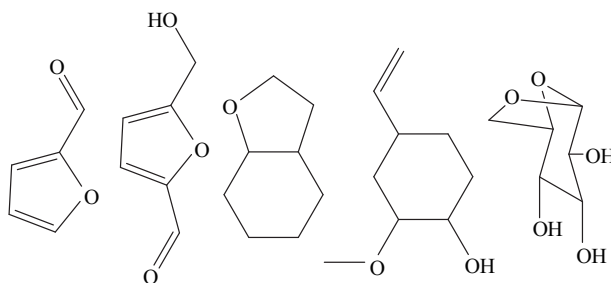


图5 糠醛渣热解焦油主要组分

Fig. 5 Main tar compounds from pyrolysis of FR

3.3 硫的迁移

考虑到糠醛渣中特有的 H_2SO_4 , 利用质谱仪在线监测惰性和氧化气氛下原料升温过程中 H_2SO_4 及其相关含硫产物的析出过程,见图 6。结果显示糠醛渣中的硫基本以 SO_2 的形态析出,并未观察到其他含硫产物的生成。惰性气氛下, SO_2 的析出集中于 250~500 °C 内,与失重温度区间相近;而氧化气氛下, SO_2 的析出温度更低,析出速率也更快,这也与失重的变化趋势一致,400 °C 以上的高温区域内并未观察到 SO_2 的进一步析出。

表2 糠醛渣热解过程的主要焦油产物
Table 2 Main tar products from pyrolysis of FR

保留时间/min	焦油组分名称	峰面积	比重/%峰面积
4.847	2-己醇	3270038	1.85
5.600	丙酮酸甲酯	5058220	2.86
5.797	2,3-二氢-4-甲基呋喃	2404412	1.36
6.813	糠醛	11231071	6.35
7.086	2,2'-二丙氧基乙烷	3315327	1.87
7.561	呋喃甲醇	7508012	4.24
9.439	2(5H)-呋喃酮	6550869	3.70
9.761	1,3-环戊二酮	3925995	2.22
11.114	5-甲基呋喃醛	6004843	3.39
11.802	苯酚	6209295	3.51
15.239	愈创木酚	6885377	3.89
15.337	(+/-)- β -羟基- γ -丁内酯	3786341	2.14
15.969	左旋葡萄糖酮	5975095	3.38
17.643	4-乙基苯酚	3124383	1.77
18.169	4-甲基庚烷	4008150	2.27
18.405	4-甲基愈创木酚	3388490	1.92
18.873	1,4:3,6-二脱水- α -d-吡喃葡萄糖	5552075	3.14
19.165	2,3-二氢苯并呋喃	13235771	7.48
19.502	5-羟甲基糠醛	10837399	6.13
20.894	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2752888	1.56
21.852	对乙烯基愈疮木酚	9959961	5.63
26.642	左旋葡聚糖	51947958	29.36

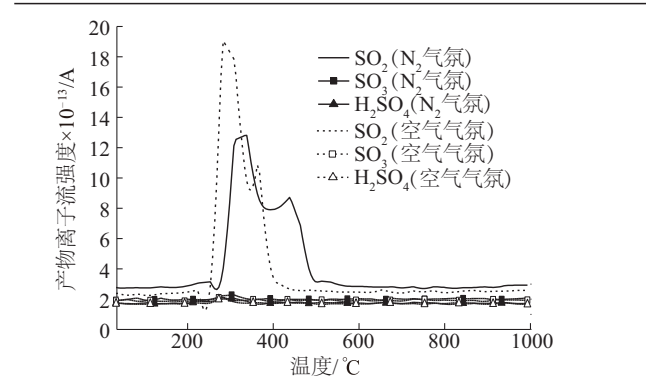


图6 糠醛渣转化过程中的气相含硫产物
Fig. 6 Sulfur products in gas phase during FR conversion

通过元素分析对固相中残余硫含量进行测定,如图7所示。200℃时,硫含量与原料相比并未发生明显变化,对应温度下的质谱结果也显示SO₂仍

未开始析出;SO₂析出结束于450℃附近,此时固相中硫含量大幅降低至0.36%;随后,进一步升温至600℃以使糠醛渣完全氧化,此时灰渣中硫含量为0.24%,下降并不明显。可见,在糠醛渣的热转化

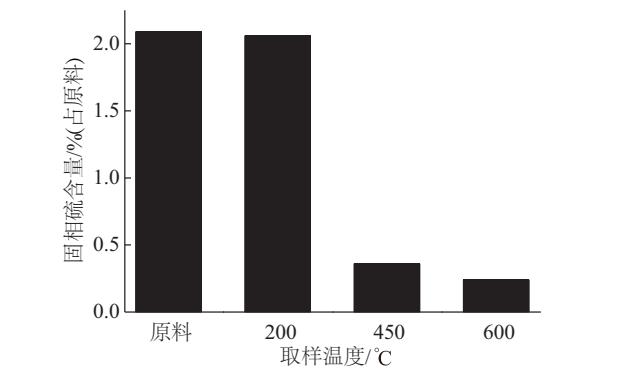


图7 糠醛渣转化过程中的固相硫含量
Fig. 7 Sulfur content in solid phase during FR conversion

过程中,气体产物 SO_2 是主要的析出形态,同时可能有少量的硫以硫酸盐等形态保留于灰渣中。

3.4 结渣特性

气化灰渣在氧化区的燃烧反应过程中生成,根据糠醛渣的热失重实验结果,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备燃烧灰渣,利用热重分析仪对灰渣在空气气氛下的进一步失重进行研究,结果如图 8 所示。在灰渣第 1 次升温过程中, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 开始出现较明显的失重,吸热量也逐渐增大,可能是低沸点的金属化合物开始析出,同时灰渣的相变也是吸热过程。随后进行的灰渣第 2 次升温过程中,失重现象并不明显,表明初次升温过程中金属化合物的析出已较为充分。需要注意的是, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以上出现了吸热量的激增,推测是灰渣熔融导致的相变吸热,应控制气化过程低于该温度,避免发生灰渣熔融。

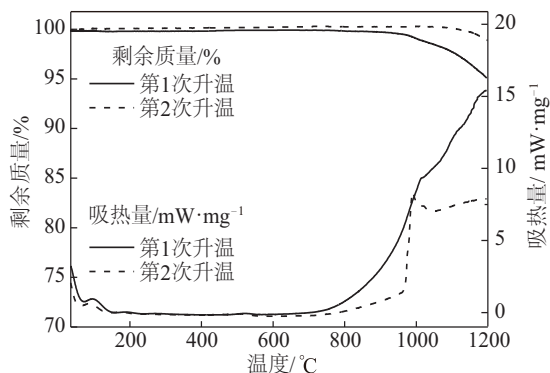


图 8 糠醛渣燃烧灰渣的失重曲线

Fig. 8 TG curves of FR combustion ash

图 9 所示为不同终温下糠醛渣颗粒的燃烧产物形态。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下糠醛渣的氧化过程已基本完成,这与热重实验结果一致。当 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时灰渣颜色发生变化,可能是灰渣中的低沸点组分开始析出,这与上节中灰渣粉末转化实验的结论也吻合。随后,笔者在上吸式气化实验台上的研究中也观察到结渣现象,如图 10 所示。当氧化区温度设置在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,经过几小时的连续运行后出现除灰困难的情况,使得气化反应无法继续进行。这可能是由于料床内外的温差使得氧化区部分区域已达到较高温,导致结渣问题。针对该问题,考虑到热重实验中糠醛渣的转化在约 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时就已经完成,笔者将氧化区温度调整至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,之后并未再观察到结渣问题。

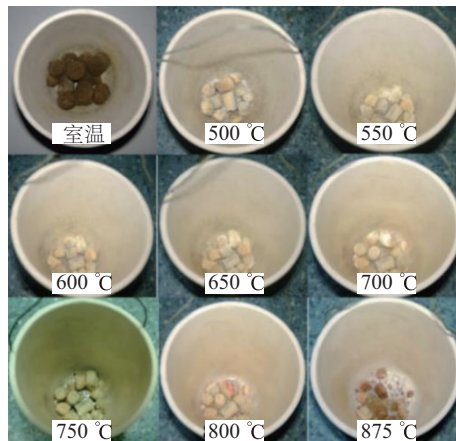


图 9 不同温度下的糠醛渣燃烧灰渣

Fig. 9 Ashes from FR combustion at different temperatures



图 10 气化过程中的结渣现象

Fig. 10 Ash slagging during FR gasification

3.5 气化过程

经过几次摸底实验后,分别在 $3, 6\text{ L/min}$ 的空气流量和 $50, 60, 70\text{ cm}$ 的床层高度下开展糠醛渣的连续气化实验。图 11 为各工况下产气热值随运行时间的变化规律。取样间隔 2 min , 产气热值用 H_2 、 CO 和 CH_4 的低位热值之和来表征。

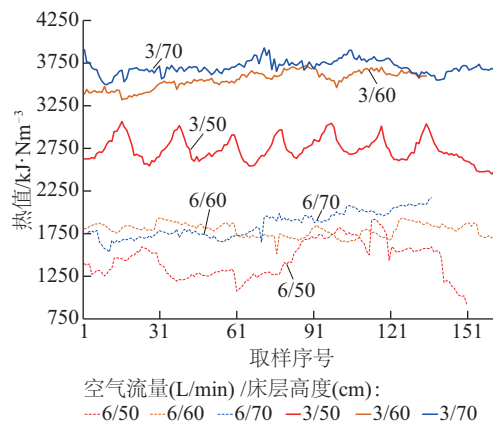


图 11 糠醛渣气化气热值

Fig. 11 Heat value of syngas from FR gasification

6 L/min 的空气量下,更多的可燃组分消耗在氧化反应中,热值总体水平较低,并且大空气量下氧化层厚度增加,使得热解层厚度不稳定,导致热值波动较大。随着床层高度的增加,热解层厚度增加,热值上升且波动幅度减小。3 L/min 的空气量下,产气热值明显提高。气化介质流量较低的情况下,可保障稳定的热解层厚度,3种床层下热值波动都较小。在70 cm床高的实验中获得最高的热值,产气也很稳定。

图12所示为3 L/min空气流量、70 cm床层高度下气化产气随时间的变化情况(取样间隔为2 min)。在长时间的连续气化过程中,产气组成一直较为稳定,其中CO浓度最高,达到20%以上, H_2 和 CH_4 亦有较明显的生成。

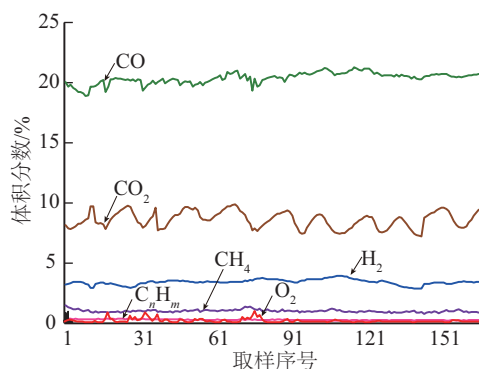


图12 糠醛渣气化产气

Fig. 12 Gas products from FR gasification

4 结 论

利用热重分析仪和搭建的热棒式固定床反应器、大颗粒热重实验台、上吸式气化实验台对糠醛渣的气化反应过程开展系统研究,得到以下主要结论:

1)糠醛渣挥发分析出主要集中于250~350℃,500℃低温下就可完成焦炭的充分氧化。

2)气化过程的焦油主要包括糠醛、酚类和左旋葡聚糖,其中左旋葡聚糖比重达焦油总量的29%,在气化产物向燃烧器的输运过程中需避免冷凝。

3)糠醛渣热转化过程中,硫主要在250~500℃以内以气相产物 SO_2 的形态析出,固相中硫的残余量占原料质量的0.24%。

4)800℃以上的高温下灰渣不再稳定,950℃以上观察到明显的相变吸热过程。因此,将气化过程氧化层的温度控制在600℃,可在实现原料完全转

化的同时较好地避免结渣问题。

5)气化试验中,在3 L/min空气流量和70 cm床层高度条件下可获得最佳气化气品质,将糠醛渣连续转化为热值稳定的可燃气态。

[参考文献]

- [1] 李凭力,肖文平,常贺英,等.糠醛生产工艺的发展[J].林产工业,2006,33(2):13—16.
- [1] Li Pingli, Xiao Wenping, Chang Heying, et al. Development of furfural production processes[J]. China Forest Products Industry, 2006, 33(2): 13—16.
- [2] Kurkela E. Review of finnish biomass gasification technologies[R]. Technical Research Centre of Finland, 2002: 10—13.
- [3] Jensen N, Werling J, Carlsen H, et al. CHP from updraft gasifier and Stirling engine[A]. Proceedings of 12th European biomass conference [C], Amsterdam, 2002: 131—149.
- [4] Lombardi L, Carnevale E A, Corti A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste[J]. Waste Management, 2015, 37: 26—44.
- [5] 张睿智,罗永浩,殷仁豪.垃圾气化过程中 H_2 对二恶英抑制作用的实验研究[J].中国电机工程学报,2016,36(8):2195—2201.
- [5] Zhang Ruizhi, Luo Yonghao, Yin Renhao. Experimental study on the inhibition effect of H_2 on dioxin emission in MSW gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(8): 2195—2201.
- [6] Shafizadeh F, Furneaux R H, Cochran T G, et al. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 23(12): 3525—3539.
- [7] Wang Junqi, Wei Qin, Zheng Jilu, et al. Effect of pyrolysis conditions on levoglucosan yield from cotton straw and optimization of levoglucosan extraction from bio-oil[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2016, 122: 294—303.
- [8] 黄金保,刘朝,魏顺安,等.纤维素热解形成左旋葡聚糖机理的理论研究[J].燃料化学学报,2011,39(8):590—594.
- [8] Huang Jinbao, Liu Chao, Wei Shun'an, et al. A theoretical study on the mechanism of levoglucosan formation in cellulose pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(8): 590—594.

STUDY ON UPDRAFT GASIFICATION PROCESS OF FURFURAL RESIDUE

Zhang Ruizhi¹, Luo Yonghao¹, Yin Renhao¹, Xi Ruwei², Tang Guoliang²

(1. *School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;*

2. *Shanghai Yizhi Industrial Co., Ltd., Shanghai 200434, China*)

Abstract: For the sake of energy recovery from furfural residue (FR), experiments of its updraft gasification process were carried out on different reactors and instruments. The volatile in FR releases in the range of 250-350 °C, and a complete oxidation of char can be achieved at around 500 °C. The tar produced mainly consists of furfural, phenols and levoglucosan, in which levoglucosan accounts for 29%. The sulfur in FR is mainly released in the form of SO₂ in the temperature range of 250-500 °C. The ash starts to transfer at 800 °C, and decalescence increases rapidly at 950 °C. Ash slagging was observed. Considering the low conversion temperature and easy slagging properties of FR, the parameters of the fixed-bed gasification process was particularly designed, and gasification tests were carried out under different air flow rates and bed heights. A continuous and stable conversion of FR into syngas was realized.

Keywords: furfural; gasification; tar; sulfur; slag