

燃煤与生物质气化耦合发电技术——生物质气化焦油研究现状

王树才¹, 张万辉¹, 刁诗清¹, 佟瑶³, 孙洋^{2, 3}

(1.大唐长山热电厂, 吉林松原138000; 2.天津大学环境科学与工程学院, 天津津南区300350; 3.沈阳航空航天大学能源与环境学院, 辽宁沈阳110136)

摘要:针对生物质气化副产物焦油对其商业化应用的阻碍, 本文综合阐述焦油形成机理及其影响因素, 分析不同焦油处理方式的优缺点, 研究焦油处理技术的发展趋势。分析得出: 利用气化炉内、炉外两种技术手段共同实现焦油量的降低及燃气焦油的脱除, 是行之有效的焦油脱除技术。

引言

化石燃料的短缺及其对环境造成的严重污染引发了学者对清洁绿色可再生能源的研究, 如风能、太阳能和生物质能。生物质能由于是碳中和型能源, 具有更好的运输和储存性能, 成为研究热点^[1]。在众多生物质利用技术中, 气化技术由于可以产生高性能可燃气耦合燃煤发电被认为是的未来主要应用技术。但生物质气化转化过程中, 除目标高品位燃气外, 还会生成焦油等副产品^[2]。焦油是一种粘稠液体, 含有重芳基碳, 通常含有大量金属, 在高温时呈气态, 与气化燃气完全混合, 但低温时易与水、炭粒等物质结合, 引起管道堵塞, 严重影响燃气的进一步利用, 降低生物质原料利用效率^[3]。一般气化炉气化燃气含焦油在 $1\text{g}/\text{m}^3$ 以上, 远超我国规定的燃气设备允许容量。因此, 降低或消除生物质气化焦油产量对生物质气化技术的推广应用至关重要。本文旨在对气化焦油的形成机理、影响因素以及去除方法进行综述, 以期寻求生物质气化过程中焦油脱除的最佳路径。

1 焦油特性及产生机理

焦油是生物质三组分在气化过程中分子键断裂而生成的^[4], 焦油成分十分复杂, 主要成分是苯的衍生物及多环芳烃^[1], 其黏度大, 含有少量的氮、硫元素。根据焦油组分构成分为气相色谱测不到的焦油、杂环化合物、芳香族成分、轻聚芳基碳和重聚芳香族碳氢化合物等五类^[5]。根据生成阶段分为初级焦油、二级焦油和三级焦油。生物质被加热, 化学键开始断裂形成较大分子化合物称为初级焦油, 包含绝大部分纤维素化合物的碎片或单体, 初级焦油不稳定, 在温度和压力的作用下, 进一步生成二级、三级焦油, 二级焦油酚类及烯烃类化合物为主, 三级焦油包含芳香烃及其衍生物。

焦油形成机理: 生物质原料+气化剂 $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{焦炭}+\text{焦油}+\dots$

焦油裂解机理: $\text{Tars}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{C}_m\text{H}_n+\text{CO}+\text{H}_2+\text{CH}_4+\dots$

2 气化焦油产生影响因素

影响生物质气化焦油产生的主要因素有生物质原料物性(原料种类、粒径和含水率)、反应条件(温度、停留时间、当量比(ER)、催化剂、气化剂和反应压力)及反应炉型种类等。

2.1 生物质物性的影响

原料物性是影响生物质气化焦油组成及含量的最主要因素之一。已有研究发现生物质含水率是影响碳转化、冷气和产气热值的最重要因素。同时发现, 生物质中纤维素、半纤维素和木质素形成焦油的特性不同, 如Y_u等^[6]

对富含木质素的木屑和富含纤维素的秸秆在喷流式焙烧炉进行了气化研究，发现温度 <800 时，木屑的焦油产率高于秸秆，温度 >800 时，结果相反。

2.2 反应条件的影响

(1) 温度。温度对生物质气化焦油的产生有重要影响，其影响又与停留时间有耦合作用。通常温度 500 左右时，焦油产量最高^[7]

。低于此温度，气化反应不完全焦油生成量少。当温度高于 600 时，一次焦油会发生二次裂解、重整和聚合等反应，生成二次焦油，焦油产量减少，且温度越高，焦油分解程更加彻底^[8]。

(2) 气化剂。气化燃气组成及焦油量随气化剂不同有差异。目前常用的生物质气化剂有空气、水蒸气、空气-水蒸气、水蒸气-氧气等。徐洪东等^[12]

通过热力学平衡模型计算出空气中氧气浓度的增加能够显著提高气化指标，降低焦油含量；同时氧气浓度、蒸汽/空气比与反应温度近似成线性关系，有利于降低焦油产量。

(3) 当量比 (ER)。当量比是指气化过程实际供给空气量与理论燃烧空气量的比值，是由生物质燃料特性决定的。E

R值越

大，反应越剧

烈，反应器内温度越高，有

利于焦油二次裂解，生成大量可燃气。但ER值增大带

入大量 N_2 ，降低可燃气的热值。Yu等^[9]

实验证明纤维素、半纤维素和木质素三种组分的焦油产率均会随ER的提高而有所下降。

2.3 反应炉型的影响

生物质气化设备分为固定床气化炉（上吸式、下吸式、横吸式、开心式）和流化床气化炉（鼓泡流化床和循环流化床）两种形式。由于挥发分中的焦油在氧化层和还原层进一步氧化裂解，所以下吸式固定床气化焦油量低于上吸式固定床气化。横吸式固定床由于温度高、气化强度大，燃气热值较高且几乎不含焦油。鼓泡流化床焦油产量高于循环流化床气化炉。

3 焦油处理技术

焦油处理技术根据处理位置不同可分为气化炉内处理和炉外处理两种形式。炉内处理技术是通过优化反应条件，调整气化炉结构进而抑制焦油的形成。炉外处理技术则是对燃气进行洁净处理脱除焦油。根据反应原理不同，炉外处理技术又可分为物理法和热化学法两种形式。

3.1 炉内处理技术

炉内处理技术主要是根据影响焦油形成的因素，对反应条件、操作条件进行优化，防止或转化生物质在气化炉中形成的焦油，以实现是在源头上控制或降低焦油产生的含量。

3.1.1 生物质原料预处理

生物质是由多种有机化合物复合构成的大分子化合物，含水率高。气化过程中，大部分焦油是由生物质挥发性物质在气

化的初始

阶段形成的。因此

，对生物质进行预处理，去除挥发分

，可降低生物质气化焦油量。Dudy ski等^[10]

对焙烧生物质与未处理生物质气化进行对比分析，发现焙烧生物质气化速率和焦油收集率更低。

3.1.2 反应温度

反应温度影响产物的组分及焦油产量。Berruenco等^[11]

在恒压和催化剂（白云石）的促进下，考察750 和850 对热解特性的影响，发现高温能促进焦油分解，燃气产量增加。陈汉平等^[12]在空气当量比为0.15，白云石为催化剂时得出相同结论。

3.1.3 催化剂

催化剂添

加会促进焦油碳氢化合

物键的断裂，促进焦油的二次裂解减少生物质

气化焦油的产量。Xie等^[13]

研究了钙基催化剂对循环喷流床反应器中生物质气化的影响，发现催化剂促进生物质气化提高气体产品质量，促进焦油的转化。

3.1.4 气化炉型

气化炉型主要影响温度场分布和停留时

间进而影响气化反应过程。赖艳华^[6]

采用两段供风装置，将热解区与还原区分离，可燃气中焦油仅为一段式通风的10%，大幅度降低焦油含量。

3.2 炉外处理技术

3.2.1 热化学法

热化学法除焦就是利用热使焦油发生一系列的化学反应，生成小分子气体。热化学法包括热裂解法和催化裂解法。

(1) 热裂解法

热裂解法是利用较高温度促使大分子焦油裂解成小分子气体，其所需温度较高。温度及载气对焦油的热裂解效果影响显著。江程程^[7]等通过比较在氮气、水蒸气、二氧化碳3种气氛对焦油裂解影响，发现高温和水蒸汽均可明显促进焦油的裂解，而CO₂浓度过高会对焦油裂解产生抑制作用。

(2) 催化裂解法

催化裂解是在特定催化剂的作用下，对焦油进行深度处理实现组分转化，生成小分子气体，以降低燃气中焦油的含量。利用催化剂降低了焦油组分转化所需活化能，从而降低了反应温度，减少反应能耗。所利用的催化剂应满足：对于焦油的裂解有效，平价易得，有较好性能等条件。研究表明提高催化裂解温度和延长气体在裂解反应器中停留时间促进焦油的裂解反应，降低其含量^[14]。

表 1 不同类型催化剂优缺点对比

类型	特点	优点	缺点
镍基催化剂		催化剂活性高	易因结焦而失活
贵金属为基体的催化剂		催化活性高、长期稳定性好、碳沉积电阻高	价格昂贵
碱金属催化剂		较高的催化活性	易挥发,难再生,气化炉排灰量增加
天然催化剂		廉价、丰富	催化活性低、机械强度低

3.2.2 物理法除焦

物理法又称机械法，实质是将焦油从气相转移到冷凝相，并不能真正去除焦油，这会降低生物质原料的利用率及能量回收率。物理法除焦包括湿法（干湿一体法）、干法2种，前者包括文丘里洗涤器、静电除尘器等；后者包括旋风除尘器、吸附等。

(1) 湿法或干湿法除焦

湿法即利用水清洗燃气使其迅速降温使焦油冷凝，从而得以去除。湿法（干湿法）焦油去除效果好，且其结构简单、操作方便、成本低，但会产生大量废水，造成二次污染，也有学者利用油作为洗涤剂，但成本昂贵，无法满足大规模工业需求。

Parihar等^[16]

设计了一种新型管式湿式静电预压器，可除 $<1\ \mu\text{m}$ 的细颗粒物和焦油，最大颗粒物去除率为83%，焦油去除率为62%。

Bhoi等^[16]

设计了一种以植物油的湿式填充床洗涤系统，对焦油的模型化合物具有很好的去除效果，可使气化气中焦油浓度降低到理想值。

(2) 干法除焦

干法除焦则是利用外力的方法使焦油从气化气流中分离出来，或使燃气通过多孔滤料孔隙来分离杂质。干法可有效避免废水处理问题，但其结构复杂、成本高、使用寿命短、焦油沉积问题严重，而且会造成焦油能源的浪费。吸附法是利用具有较大的比表面积固体吸附剂吸附气化焦油的一种方法。吸附结果随实验选用吸附剂种类的不同，存在较大差异。

Tarnpradab等^[4]

利用废弃食用油去除焦油，实现

1L废弃食用油吸收14.4J油，去除率分80%。付双成等^[17]

设计将旋风分离器和冷却器结合为一体，集合了干法除焦油的优点，最高分离效率可达78%。

3.2.3 等离子体法

等离子气化技术是利用等离子体获得高温热源、经过一系列的化学反应使非气态物质转化为气体的一种技术，包括冷等离子体法和热等离子体法两种形式。通过对焦油的分解实现焦油能量的回收利用，发展潜力巨大。

热等离子体

具有高温、高焓、高电子密

度的特点，可在短时间内获得很高的焦油裂解效率。韩

建涛等^[18]

采用热等离子体热解装置，利用氩气和氢气混合气对焦油残渣进行热解，确定最适的比焓为18.00MJ/kg、氢气含量为60%（准），油残渣的转化率可达54.3%，炔产率达13.6%，气体产率达35%。

4 展望

生物质气化燃气焦油的存在制约了生物质气化与燃煤耦合发电技术的推进，一种清洁高效、经济的焦油脱除技术是国内外学者共同探索的目标。现阶段生物质气化焦油净化技术都存在其各自优缺点，利用气化炉内、炉外两种技术手段共同实现焦油量的降低及燃气焦油的脱除，是行之有效的焦油脱除技术。同时，等离子体去除技术由于其低污染、高效率、发展潜力巨大，也将成为未来焦油脱除技术的主要研究方向。

参考文献

- [1]刘玉环,朱普琪,王允圃.生物质气化焦油处理技术的最新研究进展[J].现代化工,2013,33(11):24~27+29.
- [2]常圣强,李望良,张晓宇.生物质气化发电技术研究进展[J].化工学报,2018,69(08):3318~3330.
- [3]孙书晶.生物质气化过程中焦油脱除方法分析[J].环境保护与循环经济,2017,37(02):41~45+49.
- [4]Thanyawan Tarnpradab,Siriwat Unyaphan,Fumitake Takahashi.Tar removal capacity of waste cooking oil absorption and waste char adsorption for rice husk gasification[J].Biofuels,7(4):1~12.
- [5]Yu Hong Qin,Adam Campen,Tomasz Wiltowski.The influence of different chemical compositions in biomass on gasification tar formation[J].Biomass and Bioenergy,83:77~84.
- [6]赖艳华,吕明新,马春元.两段气化对降低生物质气化过程焦油生成量的影响[J].燃烧科学与技术,2002(05):478~481.
- [7]江程程.生物质焦油的热裂解特性研究[D].华中科技大学,2011.
- [8]Haimiao Yu,Ze Zhang,Zeshen Li.Characteristics of tar formation during cellulose,hemicellulose and lignin gasification [J].Fuel,2014,118:250~256.

- [9]Marek Dudyński, Johan C.van Dyk, Kamil Kwiatkowski. Biomass gasification influence of torrefaction on syngas production and tar formation [J].Fuel Processing Technology, 2015, 131: 203~212.
- [10]C.Berrueco, D.Montané, B.Matas Güell.Effect of temperature and dolomite on tar formation during gasification of torrefied biomass in a pressurized fluidized bed[J].Energy, 2014, 66: 849~859.
- [11]陈汉平, 杨海平, 李 斌.生物质流化床气化焦油析出特性的研究[J].燃料化学学报, 2009, 37(04): 433~437.
- [12]Yurong Xie, Jun Xiao, Laihong Shen. Effects of Ca-Based Catalysts on Biomass Gasification with Steam in a Circulating Spout-Fluid Bed Reactor[J].Energy Fuels, 2010, 24: 3256~3261.
- [13]周劲松, 王铁柱, 骆仲泱.生物质焦油的催化裂解研究[J].燃料化学学报, 2003(02): 144~148.
- [14]Yafei Shen, Kunio Yoshikawa. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis – A review[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 21: 371~392.
- [15]Amit Kumar Singh Parihar, Thomas Hammer, G.Sridhar.Development and testing of plate type wet ESP for removal of particulate matter and tar from producer gas[J].Renewable Energy, 2015, 74: 875~883.
- [16]Prakashbhai R.Bhoi, Raymond L.Huhnke, Ajay Kumar.Design and development of a bench scale vegetable oil based wet packed bed scrubbing system for removing producer gas tar compounds [J].Fuel Processing Technology, 2015, 134: 243~250.
- [17]付双成, 赵予兵, 袁惠新.一种新型生物质气化焦油分离器的实验研究[J].现代化工, 2012, 32(06): 74~76.
- [18]韩建涛, 黄 峰, 李 轩.热等离子体热解焦油残渣制乙炔的研究[J].石油化工, 2015, 44(08): 996~1001.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/142405.html>