

生物质热解气化技术

王华¹，罗东晓^{1、2}

(1.滨海投资(天津)有限公司，天津300300；2.中山大学，广东广州510275)

摘要：介绍生物质热解气化技术的分类，以上气式逆流固定床气化反应器及循环流化床气化反应器为例，介绍其主要特点和工作过程。分析生物质热解气化气的组成、粉尘和焦油的脱除方法。

1 生物质热解气化技术的分类

完整的热解气化反应过程可分为干燥、热解、氧化和还原等环节^[1-2]

^[3]¹⁶¹，只有干馏气化不需要使用气化剂。

1.1 干馏气化

干馏气化是指在完全无氧或少量氧条件下，对生物质进行有限气化但气化又不是大量发生，即生物质的部分气化。在一定温度作用下，生物质的挥发分得以热解挥发，生成固体碳、木焦油和木醋液(可凝挥发物)与气化气(不可凝挥发物)等4种产物，气化气只是其中的副产品。此过程是吸热反应，需提供外部热能反应才能连续进行。

1.2 空气气化

以空气作为气化剂，空气中的氧气与生物质中的可燃组分发生氧化反应，产生气化气，反应过程所放出的热量为气化反应的其他过程(干燥、热解与还原)提供所需的热能，整个气化过程是一个自供热系统。

空气气化的优点是气化剂来源方便、成本低。局限是气化气中氮气含量高，使用受限。

1.3 氧气气化

氧气气化是借助于气化剂——氧气，与生物质进行氧化还原反应产生可燃气体，气化气中主要是一氧化碳、氢气及甲烷等，基本上不含N₂组分。氧气气化的局限是气化剂(氧气)获取成本较高。与空气气化比较，其优势在于：反应温度高、反应速率快、反应器容积减小、热效率提高。

控制氧气供给量，可以间接控制反应过程，避免生物质与过量的氧反应生成过多的二氧化碳。也可以采用富氧(非纯氧)作为气化剂，产品气中含有部分N₂组分。

1.4 水蒸气气化

水蒸气气化是以水蒸气作为气化剂，在高温条件下，生物质与水蒸气发生化学反应，既有碳与水蒸气进行还原反应生成CO和水，也有CO与水蒸气进行变换反应生成CO₂和氢气，此外还伴随着生物质热解反应，反应产物以甲烷组分为主。

此气化反应是一种吸热反应过程，技术相对复杂一些。

1.5 “水蒸气+氧气”混合气化

“水蒸气+氧气”混合气化是指以“水蒸气+氧气”作为气化剂所进行的气化过程，吸收了水蒸气气化和氧气气化这两种气化技术的优势。如果添加催化剂，可使CO变成CO₂，以此降低CO含量，降低气化气的毒性。

2 生物质热解气化技术的关键设备

2.1 固定床气化反应器

2.1.1 固定床气化反应器分类

固定床是指以恒定高度保持在两个固定界面之间由颗粒或块状物料组成的床层。固定床气化反应器是一种传统的反应器，设置有炉膛和炉栅。按原料与气化剂流向划分，可分为逆流式和并流式两种类型。逆流式是指气化原料与气化剂在床中的流动方向相反，并流式是指气化原料与气化剂在床中的流动方向相同。固定床气化反应器按照燃气离开固定床气化反应器的位置和方向，一般分为上气式、下气式两种结构，上气式即燃气从反应器的上部出口离开反应器，下气式即燃气从反应器的下部出口离开反应器。

2.1.2 固定床气化反应器的特点和工作过程

以上气式逆流固定床气化反应器为例，其特点是结构简单，操作便利，运行模式灵活，但不适合大规模生产。其主要工作过程如下：

固态生物质原料从固定床气化反应器上部进入，空气作为气化剂从下侧进入后经炉排缝隙均匀分布并渗入料层底部区域的灰渣层，与灰渣进行热交换后温度升高，灰渣被冷却后通过炉排缝隙落入反应器下部。

预热后的空气随后上升至燃烧层，与高温的碳发生氧化反应，生成以CO、CO₂、H₂O为主要组分的混合气体，同时放出热量，为还原、热解、干燥提供了热源。燃烧层温度在1000~1300℃。

氧化反应后的CO、CO₂、H₂O等高温气体自燃烧层上升至还原层，在无氧条件下与碳进行反应，还原成CO及H₂，CO及H₂为高温还原气体。

还原层得到的CO及H₂，继续上升至热解层，将生物质加热，使生物质发生热解反应，生成CO、H₂、N₂、CH₄及一些高分子碳氢化合物的混合气体，其中CH₄为主要组分。挥发分脱除后，生成的固态产物落入还原层。

热解层得到的400℃以上的CO、H₂、N₂、CH₄及一些高分子碳氢化合物的混合气体继续上升，将刚入炉的生物质原料预热、干燥后，在反应器上部出口引出，得到降温后的气化气，即燃气，送入下一道工序进行净化处理。

2.2 流化床气化反应器

2.2.1 流化床气化反应器分类

流化床气化反应器要求反应物料在反应器内形成流化态。流化态是指气体(例如气化剂)以一定速率通过反应颗粒物料层，使颗粒物料悬浮起来并保持连续随机运动的状态，其特征是气固之间有很高的传热速率和传质速率，固体颗粒在流化床床层中的混合状态接近于理想混合反应器中的状态。与固定床相比，流化床气化反应器没有炉栅，气化剂一般通过布风板进入反应器内。

按气固流动特性不同，流化床气化反应器分为鼓泡流化床气化反应器、循环流化床气化反应器和双流化床气化反应器3种类型。鼓泡流化床气化反应器中流化速度相对较低，几乎没有固体颗粒从中逸出。循环流化床气化反应器由于流化速度相对较高，气化反应器出口存在大量未反应完全的颗粒物，一般须设置旋风分离器进行收集后送回反应器内再进行气化反应。双流化床气化反应器采用两个流化床，一个用于燃烧，一个用于气化，其碳转化率较高。

2.2.2 流化床气化反应器的特点和工作过程

流化床气化反应器的特点是较适合于工业化，其设备复杂，造价较高。以循环流化床气化反应器为例，其主要工作过程如下：

先加热循环流化床气化反应器，使其达到所需要的运行温度，循环流化床气化反应器中床料吸收并储存热量。

鼓入适量气化剂(例如空气)，经布风板均匀分布后将床料流化并形成湍流流动和混合，使整个流化床保持一个恒定的温度。

合适粒度的生物质原料进入流化床内与高温床料快速混合，在反应器内一定空间内剧烈翻滚，迅速完成干燥、热解、氧化及还原等过程，产出含有多种组分的可燃气体，使固体生物质变成气体燃料。

2.2.3 注意事项

循环流化床气化反应器床料的选择很重要，其必须具有热容高的特点。这样，即使水分含量较高、热值低、着火困难的生物质，进入循环流化床气化反应器后，也可以被气化。由于循环流化床床料热容高，流化床反应器很容易实现热备和快速启动，停炉6~10h，一般不用再加热即可重新开车。

此外，对运行参数进行合理控制，可在一定范围内调整热解气化气的组成与热值。

2.3 气流床气化反应器

该类反应器对气化原料粒度要求较高(一般要求粒度小于0.4mm)，对于生物质而言，要满足此粒度要求目前还存在许多技术及经济难题，这种气流床气化反应器还较少见^[4]。

3 生物质热解气化气的净化

3.1 生物质热解气化气组成与热值

生物质热解气化气组成与生物质原料种类，特别是原料挥发分密切相关。原料的挥发分越高，热解气化就越容易，热解气化温度可以低一些，相同工艺条件下热解气化气热值相对高一些^[5]。常见生物质原料工业分析见表^{[3]37、53}。

表 1 常见生物质原料工业分析

种类	水分 /%	挥发分 /%	固定碳 /%	灰分 /%	低位热值/ (MJ·kg ⁻¹)
杂草	5.43	68.77	16.40	9.40	16.19
豆秸	5.10	74.65	17.12	3.13	16.15
稻草	4.97	65.11	16.06	13.86	13.97
麦秸	4.39	67.36	19.35	8.90	15.36
玉米秸	4.87	71.45	17.75	5.93	15.45
玉米芯	15.00	76.60	7.00	1.40	14.41
棉秸	6.78	68.54	20.71	3.97	16.00

热解气化气组成还取决于气化工艺(气化剂)的选择以及气化反应器类型(固定床、流化床)的选取。还与具体操作条件有一定关系。

采用富氧、水蒸气作为气化剂的流化床生产工艺，适当提高操作温度，热解气化气中甲烷与重烃含量就高一些，含

氮量低，热值通常较高。表2为典型反应器及
气化工艺的热解气化气组成^{[3]186}
，分别给出了上气式固定床、空气循环流化床、气化剂中氧体积分数为90%的富氧循环流化床的数据。表3为不同气
化工艺的热解气化气热值范围^{[3]161}。

表 2 典型反应器及气化工艺的热解气化气组成

反应器类型	上气式固定床	空气循环流化床	富氧循环流化床
CO 体积分数 / %	28.00	19.00	32.00
CO ₂ 体积分数 / %	4.00	11.00	23.00
H ₂ 体积分数 / %	8.60	6.10	24.00
CH ₄ 体积分数 / %	4.80	7.20	10.00
C _m H _n 体积分数 / %	0.50	1.70	1.60
N ₂ 体积分数 / %	52.30	53.60	8.00
O ₂ 体积分数 / %	1.80	1.40	1.40
热解气化气低热值 / (MJ · m ⁻³)	6.98	6.74	11.25
热解气化气密度 / (kg · m ⁻³)	1.16	1.23	1.09

表 3 不同气化工艺的热解气化气热值范围

气化工艺	热解气化气低热值 / (MJ · m ⁻³)
空气气化	5.4 ~ 7.3
氧气气化	10.8 ~ 18.2
氢气气化	22.3 ~ 26.0
水蒸气气化	10.9 ~ 18.9

3.2 热解气化气净化

无论采用何种工艺技术，生物质热解气化气中的焦油和粉尘都是主要杂质，须依据后续用能设备的具体要求，采取合适的净化工艺将其脱除或部分脱除[6]。

3.2.1 粉尘的脱除

一般情况下，先采用旋风分离器除去生物质热解气化气中粒度为 $5\mu\text{m}$ 以上的粉尘，之后再采用诸如袋式分离器的除尘设备除去粒度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上的细小尘粒。也可以采用洗涤式净化设备同时除去粉尘和焦油。

3.2.2 焦油的脱除

由于生物质热解气化的温度一般为 400°C ，因此生物质热解气化气中不可避免地含有一定量的焦油，主要组分包括苯、甲苯、二甲苯、萘、苯乙烯、酚等，会影响后续设备的正常运行。

依据气化工艺、气化设备、热解温度、操作条件的差异，特别是热解气化气流经路线中的温度，生物质热解气化气中焦油含量差异很大。上气式固定床反应器中，温度 600°C 以下的热解气化气未经过高温氧化层直接析出，因此，其焦油含量较高，达到 $100\text{g}/\text{m}^3$

以上。流化床气化反应器操作温度高一些，热解温度达到了 800°C 左右，所含焦油同样没能得到充分裂解，焦油含量在 $10\text{g}/\text{m}^3$

以上。下气式固定床反应器，热解气化气会流经高温的氧化层(1200°C 以上)，其间焦油经过了高温裂解，含量降至 $2\text{g}/\text{m}^3$ 左右^{[3]246}。

脱除生物质热解气化气中焦油的方法主要有湿法、干法及裂解法3种^[7]。

湿法：包括水洗法(喷淋法、吹泡法)和水滤法两类工艺。水对热解气化气进行清洗，热解气化气快速降温，焦油被冷凝后与热解气化气分离。以目前国内的情况，普遍采取水喷淋法去除生物质热解气化气中的焦油。

干法：采用过滤设备脱除焦油。热解气化气通过吸附性强的材料(如活性炭等)时，焦油被过滤吸附，从而达到净化目的。

裂解法：分为热裂解法和催化裂解法两种。热裂解法一般是在高温的热解气化气中再加入少量的空气进行部分燃烧，使其温度升高至 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ ，热解气化气中的焦油

转变成 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4

等轻质气体、多环芳烃以及水蒸气。催化裂解法是让热解气化气在一定温度条件下流经镍基或白云石等类别的催化剂表面，焦油分子分裂成轻质气体，同时产生一定量的炭黑。

4 结语

国内可再生的植物类生物质资源相当丰富，采用生物质热化学转换方式对其加以利用是一种很有前景的利用方式。因此，有必要尽快开发出高效的生物质热解气化技术及其装备。

现实情况下，空气作为气化剂的生物质热解气化工工艺适应范围广，对应的技术相对成熟，也有部分工程应用实例。但基于热解气化的经济可行的生物质综合利用项目还不多，工程经验有限，技术方案仍需优化完善。

综合考虑项目造价、运营、产能规模等多种因素，流化床生物质气化反应比固定床生物质气化反应更具经济性，是生物质气化技术研究的主要方向之一。

气化工艺技术路线的选择以及关键设备选型是决定生物质利用项目成败的关键因素。工程实际中，应依据产品气的用途及用户用能设施的技术特征与要求，并结合生物质原料来源与特征以及项目规模等具体情况，综合考虑设备造价、运营成本、工艺操作及运行维护等多种因素，进行全面的经济技术比选，优选合适的工艺及设备。

操作人员的技术水平是直接影响生物质热解气化项目经济性的因素。

采用经济合理的方法脱除生物质热解气化气中的焦油是一个不容忽视的问题。

参考文献：

[1]罗东晓，刘宏波，肖金华.生物燃气生产技术的研究与应用[J].煤气与热力，2014，34(7)：B22-B28.

[2]钟浩, 谢建, 杨宗涛.生物质热解气化技术的研究现状及其发展[J].云南师范大学学报(自然科学版), 2001(1): 19-21.

[3]孙立, 张晓东.生物质热解气化原理与技术[M].北京: 化学工业出版社, 2013.

[4]董玉平, 郭飞强, 董磊.生物质热解气化技术[J].中国工程科学, 2011(2): 45-47.

[5]应浩, 蒋剑春.生物质能源转化技术与应用[J].生物质化学工程, 2007(6): 36-39.

[6]齐国利, 董芑, 徐艳英.生物质热解气化技术的现状、应用和前景[J].节能技术, 2004(5): 23-25.

[7]罗东晓.利用沼气生产城镇燃气的工艺及技术方案[J].天然气工业, 2011, 31(5): 107-110.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/153748.html>