生物质气化过程中焦油脱除方法分析

孙书晶

（辽宁省固体废物管理中心，辽宁沈阳110161）

摘要：生物质是重要的清洁可再生能源，生物质气化是生物质能源转换常用的一种途径，焦油是气化过程中不可避免的副产物，具有极大的危害。通过分析生物质气化过程中焦油的产生机理以及生成焦油的组成特性，进一步了解焦油对生产以及环境的危害，论述了目前常用的脱除焦油技术方法的优缺点以及实际应用中的可能性，以便依据需要选取一种或多种联合的脱焦方式进行工业生产使用。

1引言

能源与人类的生存和发展密不可分，随着经济的发展和社会的进步，人们对能源的需求日益增多。目前全世界能源结构主体仍为化石能源，但目前煤、石油、天然气等化石能源已探明的储量的使用年限分别为220，40，60年[1]。随着其储量的减小，经
济的可持续发展将受到严重的影响。此外
，化石能源使用过程中排放的CO_2，NO_x，SO_x
及粉尘等有害物质都直接对环境、人体健康和设备造成危害，如全球气候变暖、生态圈失衡、酸雨和雾霾等，严重威胁着人类的生存。因此，开发利用新能源已经迫在眉睫[2]。

生物质能作为仅次于煤、石油和天然气的第四大能源，具有分布广、储量大、可再生及利用过程污染物排放低等优点，也是唯一一种可储存和运输的代化石资源[3]，因此受到全世界广泛关注，研发清洁高效可再生的能源利用技术已成为各国的能源发展战略重点。生物质经预处理后，性能与普通的化石燃料类似，利用方式也与化石燃料相似，理论上可以在已有的化石能源利用技术上稍加改动后，就可以直接使用。但因生物质种类繁多，因此实际利用比化石燃料要复杂很多。概括来讲，生物质能的转化利用技术主要有生化技术和热化学技术，其中热化学利用又分为生物质燃烧、气化和热解[4]。生物质因富含挥发分，较低温度就具有高反应潘l生，更适合气化反应，因此生物质气化成为最具潜力的热化学转化方式[5]。

生物质气化是利用空气中的氧气或含氧物质作为气化剂，将固体燃料中的碳氧化生成可燃气体的过程。在此过程中，还伴随有碳与水蒸气及碳与氢的反应。生物质气化可将低品位的固态生物质转换成高品位的可燃气体[6]，但在生物质气化过程中不可避免地会产生一些副产物如焦油。焦油在高温时呈气态，与气化产气完全混合，而在低温时（一般200℃以下）凝结为黏稠液态，容易与水、焦炭等结合在一起，堵塞输气管道，使气化设备运行发生困难。另外，焦油在燃烧时易产生炭黑等颗粒，对燃气利用设备，如燃气轮机等损害相当严重，大大降低了气化燃气的利用价值。所以尽量减少和控制气化过程的焦油产生，对发展和推广生物质气化技术具有决定性的意义[7]。

2焦油的定义与分类

焦油是生物质热解气化过程中产生的有机物，是一种大分子多核芳香族碳氢化合物，主要由生物质中的纤维素、半纤维素和木质素热分解生成。当生物质被加热时，其有机物分子键将会发生断裂，产生小的分子为气态，而较大分子就被称为初级焦油。初级焦油一般都是原始生物质原料结构中的一些片断，在气化温度条件下，初级焦油并不稳定，会进一步反应成为二级焦油。如果温度进一步升高，部分焦油还会向三级焦油转化。图1简单展现了焦油的产生过程
。

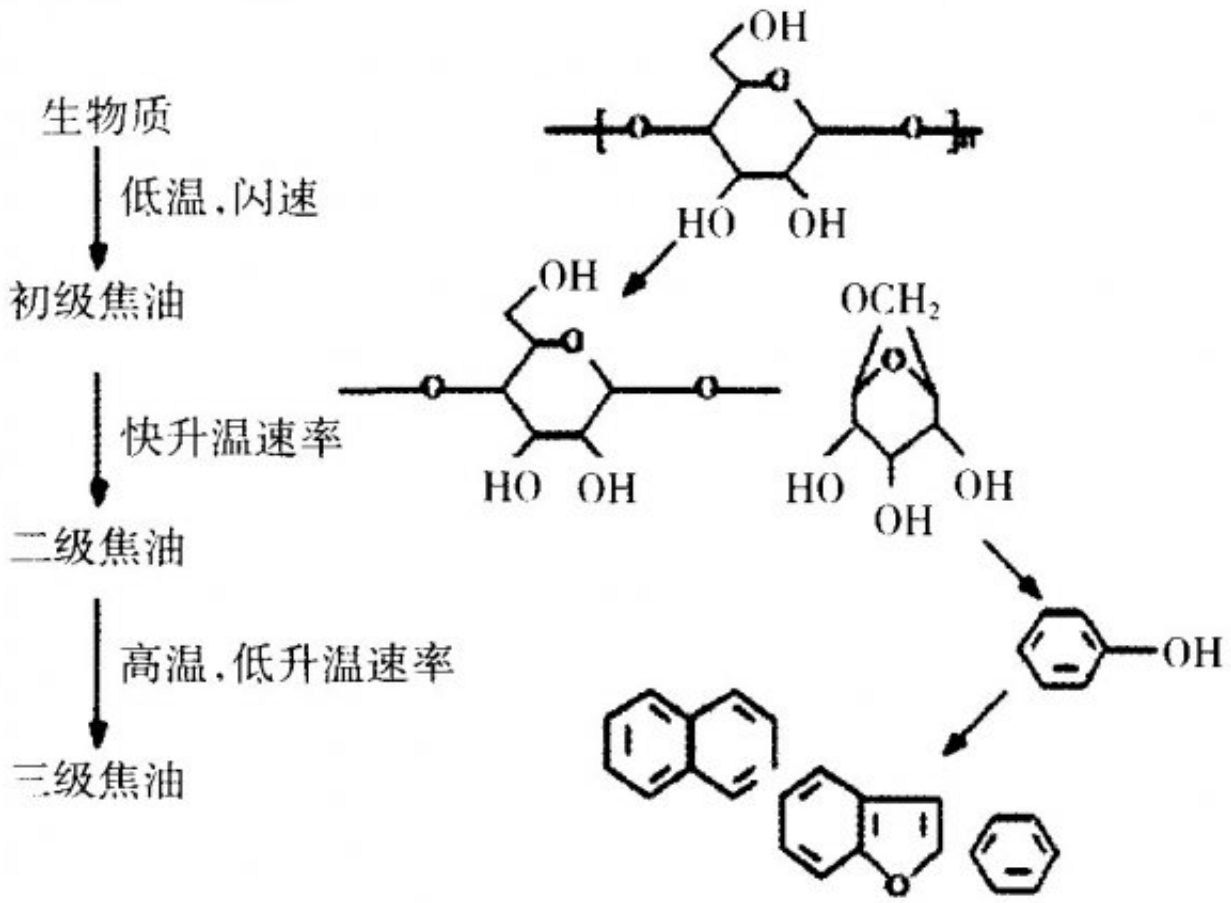

图 1　生物质焦油的形成过程

焦油的成分相当复杂，其中含有的有机物质估计有1000种以上。目前，可检测到的焦油组分达200多种，其中，质量分数大于5%的约有7种，分别是苯、萘、甲苯、二甲苯、苯乙烯、酚和茚。荷兰能源研究中心（ECN）的Bergman等[8]根据分子量和沸程将焦油分为5类：（1）重焦油，气相色谱无法检测到的成分。（2）杂环芳烃类焦油，含有N和O等杂原子，具有高水溶性，通常为吡啶、酚、甲酚、喹啉和异喹啉等。（3）轻芳香烃（1环）类焦油，一般为甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯等。（4）轻多环芳烃（2～3环）类焦油，在非常低的浓度也会凝聚，通常为茚、萘、甲基萘、联苯、苊烯、芴、菲和蒽等。（5）重多环芳烃（4～7环）类焦油，在低浓度和高温条件下即可凝聚。在这5类焦油中，第1类、第2类以及第5类属于重焦油范畴，危害很大，但是易去除；第4类属于中度焦油，不能通过冷却法去除（在室温的情况不凝结），这类物质是焦油净化的重点和难点；第3类属于轻焦油，利用过程危害小，但一般方法无法去除，需深度处理。

3焦油脱除方法

燃气焦油脱除方法包括气化炉内脱除法和气化炉外脱除法[9-12]。炉内脱除法是通过调整气化炉结构和操作条件抑制燃气焦油产生，从原理和经济性上讲更科学、合理，但实际结果并不理想，会产生废气并降低气化效率，导致气化炉结构复杂，降低系统操作弹性，使系统放大难。其一般可作为彻底脱焦的辅助方法[13-16]。炉外脱焦油法是对燃气进行后处理脱焦，不管燃气来源如何，均能独立于气化过程有效实施，更易于复制、移植和放大，因此受到了更多关注[17-32]。根据是否破坏焦油分子，炉外脱焦法分为回收法（机械/物理法）和消除法（催化裂解和热裂解）。

3.1炉内脱除焦油法

炉内脱焦法实质是指改变影响焦油产生的众多参数，从根本上解决焦油问题，又称参数法。生物质的气化过程受多个参数影响，如温度、氧化剂、生物质性质、生物质粒径、操作压力、物料比、催化剂种类和用量以及气化炉类型等，对产品产量和生成气相组分有较大的影响。Sun等[14]以稻壳为原料研究气化过程中温度对生成气体中焦油的含量

的影响，结果发现焦油的含量随气化温度降低—而增加。Matthias等[13]在鼓泡流化床气化炉中研究温度（750～840℃）、蒸汽生物量比（S/B=0.8～1.2）和压力（0.1～0.25MPa）对焦油含量的影响，发现温度上升，焦油含量降低，增加S/B值，焦油含量减少，同时发现压力越大，焦油含量增加。Gai等[15]在不同操作条件下非木本生物质气化实验中发现，ER会降低气体质量和气化效率。如果ER被视为可变函数，最优值的ER范围是0.28～0.32，最优ER下产气低热值为5.39MJ/m^3，燃气的产量为2.86m^3
/kg，气化效率为73.61%，焦油质量浓度为4617mg/m^3
。Huang等[16]在探讨不同气化温度对流化床气化炉中生物质衍生产品的影响过程的研究结果表明，生物质气化受气化温度的影响非常明显，不同气化温度将导致获得不同成分比例的产品。参数法一般配合其他方法在生物质气化的运用越来越广泛，焦油处理效果较好，但仪器条件要求较高，成本较大。

3.2炉外脱除焦油法

3.2.1回收法

回收法也称为物理（机械）方法，该方法不是将焦油分解除去，而是通过物理操作将焦油从气相转移到凝聚相，在脱焦的同时兼有除尘效果。回收的焦油可直接作为产品，或者进一步精炼获取高附加值的芳烃。大量的研究发现回收法能相当有效地去除焦油[17]。目前采用较多的回收法分为湿法（干湿法）和干法两大类。

3.2.1.1湿法（干湿法）

湿法又称为液体（水或油）洗涤法，其原理是利用液体将可燃气中的部分焦油洗涤脱除。因焦油呈酸性，所以脱除过程中加入少量碱可以提高脱除效率。该方法广泛用于生物质燃气焦油中度和深度脱除。

（1）水洗法

水洗法是最常见的湿法脱焦油方式，包括水洗塔和湿静电除尘器。水洗塔主要包括洗涤塔、文丘里塔、冲击鼓泡洗涤塔和填料塔等。Jansen等[18]发现水
洗法可去除大量灰尘，使其降至10-20mg/m^3
，水洗废水可利用微生物法有效净化。水洗塔结构简单，价格低廉，可将所有的重质焦油完全冷凝去除。但轻质焦油液滴和气态/液态烟雾能被气流带走，因此效率也最低。Bhave等[19]在实验中发现水洗填料塔可将焦油和粉尘的量由600mg/m^3降至150mg/m^3
。文丘里塔根据压力突变的原理，可以将气态中的较重物质除去，因此脱焦效率较高，可达到50%～90%，文丘里洗涤塔出口燃气中固体和焦油液滴的体积含量低于10mL/m^3
。冲击鼓泡洗涤塔的脱焦油效率约为70%，设备结构简单，可串联，三塔串联效率高于95%。

湿静电除尘器工作原理是使气态蒸汽通过高压的负电区域，使颗粒带负电，然后再通过一个带有正电的极性板，将带电颗粒从蒸汽中除去。该方法对于去除液体颗粒很有效，焦油呈气态时会失效，因此在应用静电除尘器除焦油之前，气化气体必须先冷却，避免高温。湿静电除尘器对粒度为0.01～1μm的颗粒去除效率达到90%以上，但该方法造价和运行费用高，通常用于大规模气化系统。

水洗法成本低，且操作简单，但大量焦油流失，造成能量的浪[20]；净化过程产生废水会造成二次污染；如果处理废水则后续处理过程繁琐，操作费用较高[21]。所以要使水洗法脱除焦油得到更广泛的应用，必须找到适合的废水处理方法。

（2）油洗法

油洗法脱除焦油机理是利用油类吸收剂和焦油的相容性，即范德华力作用。Thana等[22]分别利用水洗涤器和油洗涤器来吸收生物质气化焦油，结果发现，水洗涤器吸收31.8%的焦油，而蔬菜油洗涤器最高去除率可达到60.4%。Anehan等[23]研究发现，将植物油洗涤器和稻壳炭吸附床结合，气化气中95.4%的焦油可被移除。Phuphuakrat等[24]研究了油基吸收剂对生物质气化焦油的吸收率，发现蔬菜油对重焦油的脱除效率最高，效率是60.4%；对于轻焦油的脱除，吸收效率为柴油>蔬菜油>生物柴油>机油>水；考虑到柴油中轻组分的挥发会在燃气中引入杂质，综合评判，蔬菜油是最好的吸收剂。油基脱焦油方法除了具有水洗法的优点以外，更能避免含酚废水的污染问题，但该方法分离回收难度大，操作过程成本高。

3.2.1.2干法

干法又称吸附（过滤）法，与湿法的区别就是避免湿法净化引起的水污染问题，而是通过过滤技术来净化焦油燃气。其主要是利用吸附剂的多孔特性，让燃气穿过吸附材料，或者使燃气穿过装有滤纸或陶瓷芯的过滤器，把燃气中的焦油吸附去除[25]。可根据生物质燃气中所含较多杂质的特点，采用多级吸附的净化方法。但实际操作净化效果不理想，主要是焦油沉积和沾附，降低脱除效率，同时沾附焦油的滤料也难以处理，所以多与其他净化装置连用。Phuphuakrat等[26]考察了裂解一吸附两步法脱除生物质气焦油效果：在800℃裂解温度下，采用空气或水蒸气作为辅助介质时，重焦油脱除率为77%～92%；发现木屑对轻焦油表现出较好的选择吸附性能；活性炭对所有焦轻油均表现出良好的吸附性能，缺点是也会吸附可燃气体，从而降低气化效率。Paethanom等[27]研究了用蔬菜油和稻壳炭吸附协同作用去除焦油，结果表明，吸收和吸附分别对重焦油和轻焦油脱除有效，能脱除95.4%的焦油；由于多孔碳可直接由生物质气化过程获得，有助于提高脱焦油过程的经济性。Tsyntsarski等[28]研究发现煤基活性炭对萘的吸附量为18.75mg/g，杏壳活性炭的吸附量可达29.95mg/g。总的来说，吸附法用于焦油脱除过程是可行和高效的，但这方面尚处于基础研究探索阶段，未见中试规模的示范系统。

3.2.2热化学法

化学脱除法是指焦油在一定的温度、压力等反应条件下，通过一系列的化学反应，转化成小分子的可利用气体，以提高生物质的转化率和利用率[12]。利用热化学法去除焦油，可消除焦油对设备破坏和环境污染的隐患，同时有效地回收了能量。热化学除焦法主要有热裂解法和催化裂解法2种[29-32]。

3.2.2.1热裂解

焦油热裂解是指在1100℃以上，通过加热断裂化学键，使大分子化合物裂解成小分子气态化合物。大量文献证明，当温度在900℃以下时，焦油的裂解率随着温度的升高而增加，在900℃时焦油的裂解率达到60%左右，只有在温度超过1100℃时，裂解率才能继续升高，最高可达99%，但过高温度对设备的要求很高、裂解能耗大、费用高，同时还容易生成焦炭。所以在实际生产时是通过加入水蒸气和氧化性物质来降低焦油含量，即通过水蒸气或氧化性物质与焦油中的某些组分反应生成CO，H_2和CH_4等可燃气体，从而减少焦炭的生成。

3.2.2.2催化裂解

催化裂解法是目前用于焦油转化最经济有效的方法，原理与石油催化裂解相似，是通过催化剂降低焦油裂解的活化能，使焦
油在700～900℃时
裂解成小分子的碳氢化合物的裂解率
达到90%以上，同时，使小分子化合物与H_2O和CO_2发生重整反应生成合成气体H_2
+CO，提高气化合成气体的产量。生物质焦油裂解催化剂主要分为天然和非天然催化剂两大类，前者主要包括白云石、橄榄石、钛铁矿等一些天然矿石；后者主要是碱、碱土金属催化剂、铁系金属催化剂等。

（1）碱/碱土金属

用于生物质焦油裂解的碱土金属催化剂主要有CaO与MgO，它们都有很好的焦油催化裂解效果，不仅来源广泛，而且价格低廉。Andrea等[29]研究发现，当CaO的质量分数为2%～6%时，焦油的露点降低至37～60℃，焦油去除率达到44%～80%，产气的产量增加17%～37%。Taralas等[30]在800℃下研究纯净的CaO和MgO对焦油的催化裂解效率，分别高达96%和97%。

碱金属中K和Na经常作为生物质气化的催化剂。碱金属离子具有一定的螯合作用。在生物质气化过程中将含碱金属元素的催化剂与生物质混合，不仅可以加快生物质气化反应速率，而且能减少焦油形成，降低气化的能量消耗。

（2）天然矿石催化剂

使用储量大、易获得、价格低廉、直接使用就能裂解生物质焦油的天然矿石作为催化剂，不仅能减轻催化剂制作的耗时、耗能、耗材和污染问题，而且具备大规模商业化应用的可能。矿石催化剂主要有白云石、橄榄石等。白云石钙镁摩尔比率接近1：1，经过煅烧激活后会形成特殊的多孔结构，拥有较大的比表面积，且活性组分（CaO，MgO）发生变化，焦油分解能力变强。Tae-Young等[31]通过在反应堆底部放置白云石，反应堆上部放置煤质活性炭实验发现，焦油的脱除率达到了91.9%。学者研究还发现白云石的催化能力优于橄榄石，但其抗磨损能力却远不如橄榄石。

（3）铁系金属催化剂

铁系金属包括铁、钴、镍3种元素，对生物质焦油都有良好的催化裂解能力。目前该种催化剂主要是将铁系金属负载到碱土金属化合物、天然矿石、离子交换树脂以及分子筛等载体上，提高铁系金属催化剂的比表面积、分散度和抗烧结能力。近年实验证明，可将铁系金属负载到褐煤上，催化效果良好。

通常镍不单独应用，而是将镍合金均匀分布在比表面积较大的载体上，增大与焦油的接触面积，提高镍基催化剂的催化活性。镍基催化剂催化效率高，在较低的温度下（750℃），催化能力高于碱金属和白云石等，但镍基催化剂表面会出现积碳和含硫气体，会使镍基中毒失活，导致其无法长期循环使用，同时镍价格较高，增加了生物质的气化成本，难以大规模工业生产。

Fe通常以单质或Fe_2O_3的形式均匀分布在载体上，一般使用浸渍法、离子交换法和共沉淀法制取催化剂。Thomas等[32]实验发现铁单质状态下拥有比氧化状态下更大的裂解焦油能力。金属状态下催化剂焦油裂解效率超过60%，而氧化态只有18%。如果加入Ni，Cu，Co等催化剂的助剂，能大幅提高催化剂的催化性能。

4结语

生物质气化技术的研究和应用已经趋于成熟，气化焦油所产生的影响愈来愈被重视，已经开发了多种成型可实际应用的脱除方法。经过分析各种除焦油方法优缺点看，目前还是缺少一种更简单稳定、高效廉价的焦油净化技术。当前在最终方法的选择上要根据具体要求合理选取，可以运用一种或多种方法结合来脱除焦油，但生物质热解和气化技术长足发展需要焦油技术的不断成熟。另外，焦油可以提炼出焦油沥青、炭黑等，可以用作沥青油漆、吸附剂、防腐涂料等防水材料或化工原料。因此，焦油的提质也将拥有很好的发展前景。

参考文献

[1]龚媛媛,石金明,林敏,等. 生物质焦油的特性及其净化研究现状[J]. 能源研究与管理,2013,4(6):19-24.

[2]吕红云. 熔融盐催化裂解生物质焦油试验研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2012.

[3]Kirkels A F,Verb ong G P J. Biomass gasification:Still promising A 30-year global overview[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2011,15(1):471-481.

[4]Wu Chuang Zhi, Yin Xiu Li, Yuan Zhen Hong, et al. The development of bioenergy technology in China[J]. Energy, 2010,35(11):4445-4450.

[5]吴创之,马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[6]李永玲,吴占松. 生物质焦油催化裂解过程中二次焦油成分[J]. 工程科学学报,2015,37(9):1206-1211.

[7]鲍振博,靳登超,刘玉乐,等. 生物质气化中焦油的产生及处理方法[J]. 农机化研究,2011(8):172-177.

[8]Rabou L P L M,Zwart R W R,Vreugdenhil B J,et al. Tar in

biomass producer gas, the energy research center of the Netherlands (ECN)experience:An enduring challenge[J]. Energy Fuels,2009,23(12):6189-6198.

[9]韩璞,李大中,刘晓伟. 生物质气化发电燃气焦油脱除方法的探讨[J]. 可再生能源,2008,26(1):40-45.

[10]杨玉琼,梁杰,宣俊. 生物质焦油处理方法的国内研究现状及发展[J]. 化工进展,2011,30(增刊):411-415 .

[11]Han J,Kim H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification pyrolysis:An overview[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2008,12 (2): 397-416.

[12]刘庆玉. 秸秆气化工程技术评估[J]. 新能源产业,2009, 12(3):15-19.

[13]Matthias Mayerhofer,Panagiotis Mitsakis,Xiangmei Meng, et al. Influence of pressure,temperature and steam on tar and gas in all of thermal fluidized bed gasification[J]. Fuel,2012,99(9):204-209.

[14]Sun S,Zhao Y,Ling F,et al. Experimental research on air staged cyclone gasification of rice husk[J]. Fuel Processing Technology,2009,90(4):465-471.

[15]Gai Chao,Dong Yuping.Experimental study on non-woody biomass gasification in a downdraft gasifier[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2012,37(6):4935-4944.

[16]Huang Bing-shun,Chen Hsin-yi,Kuo Jia-hong,et al. Catalytic up-grading of syngas from fluidized bed air gasification of saw dust[J]. Bioresource Technology,2012,110 (4):670-675.

[17]吴娟,陈海军,朱跃钊,等. 基于回收理念的生物质燃气焦油脱除研究进展[J]. 化工进展,2013,32(9):2099-2111.

[18]Jansen J I , Jonsson K , Hagman M. Biological detoxification of tar-water[J]. Water Science and Technology,2002, 46(4-5):59-65.

[19]Bhave A G,Vyas D K,Patel J B. A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling-cleaning system[J]. Renewable Energy,2008,33(7):1716-1720.

[20]郭放. 生物质气化燃气焦油及污染物整体脱除方法应用研究[D]. 北京:华北电力大学,2014.

[21]赵志铎. 生物质气化过程焦油催化裂解脱除方法研究[D]. 北京:华北电力大学,2011.

[22]Thana Phuphuakrat,Tomoaki Namioka,Kunio Yoshikawa. Absorp-tive removal of biomass tar using water and oily materials[J]. Bioresource Technology,2011,102(2):543-549.

[23]Anchan Paethanom,Shota Nakahara,Masataka Kobayashi, et al.Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification[J]. Fuel Processing Technolo-

gy,2012,104(12):144-154.

[24]Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K. Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials[J]. Bioresource Technology,2011,102(2):543-549.

[25]朱跃钊,陈海军,吴娟,等. 生物质燃气耦合吸附深度脱除焦油的工艺及系统:中国,201210037246.7[P]. 2012-07-18.

[26]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.

[27]Paethanom A,Nakahara S,Kobayashi M,et al. Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 104: 144-154.

[28]Tsyntsarski B,Petrova B,Budinova T. Characterization and application of activated carbon from biomass and coal wastes for naphthalene removal[J]. Bulgarian Chemical Communications,2011,43(4):552-557.

[29]Andrea C Jordan,Galip Akay. Effect of CaO on tar production and dew point depression during gasification of fuel cane bagasse in a novel downdraft gasifier[J]. Fuel Processing Technology,2013,9(61)10-16.

[30]Taralas Georgios,Michael G Kontominas.Kinetic modeling of VOC catalytic steam pyrolysis for tar abatement phenomena in gasification / pyrolysis technologies[J]. Fuel,2004, 83(9):1235-1245.

[31]Tae-Young Mun,Jin-Won Kim,Joo-Sik Kim. Air gasification of rail-road wood ties treated with creosote: Effects of additives and their combination on the removal of tar in a two-stage gasifier[J]. Fuel,2012,102(12):326-332.

[32]Thomas Nordgreen, Vera Nemanova, Klas Engvall, et al. Iron-based materials as tar depletion catalysts in biomass gasification: Dependency on oxygen potential[J]. Fuel, 2012,95(5):71-78.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/178448.html