

生物质焦油气化再燃无焦油瓶颈技术的分析

张宝文 史学友

(长春市鲲鹏节能环保科技有限公司, 吉林长春 130000)

摘要：生物质能是一种可再生能源，从长远来看，燃用生物质燃料可以实现CO₂净排放为零，减少温室气体排放，因此利用生物质能符合实现可持续发展的要求。但是生物质气化技术遇到了焦油脱除这一瓶颈，限制了它的发展和應用。本文就这一技术进行了分析与阐述。

1 前言

生物质能是一种可再生能源，从长远来看，燃用生物质燃料可以实现CO₂净排放为零，减少温室气体排放，因此利用生物质能符合实现可持续发展的要求。我国于2006年实施《中华人民共和国可再生能源法》，将生物质能等可再生能源的科学研究和产业化发展列为国家科技发展与高技术产业发展的优先领域。我国生物质资源丰富，开发和應用生物质能技术对国家可持续发展和能源安全都具有积极意义。

生物质气化技术是一种主要的生物质能利用方式。生物质气化对原料的尺寸和种类没有严格要求，气化气的应用也很广泛，可用于供燃气、发电、制造合成气和氢气等。

但是生物质气化技术遇到了焦油脱除这一瓶颈，限制了它的发展和應用。焦油是在生物质气化过程中产生的复杂的可凝结烃类物质的混合物。焦油遇冷凝结，造成生物质气化气输送管道的沾污、堵塞；焦油在内燃机、燃气轮机等设备中燃烧时，形成焦油烟雾、聚合成更复杂的物质，对这些动力设备造成腐蚀、磨蚀等损害。在输送、利用生物质气化气之前都需要脱除焦油，避免发生以上危害。研究人员开展了大量的相关研究，脱除焦油的技术研究也有所进展，但是与高效地、经济地脱除焦油还有一定距离，从而限制了生物质气化技术商业化应用。

针对焦油问题，已解决了含焦油的生物质气化气在燃煤锅炉中进行再燃的方法。焦油的热解和氧化研究表明，焦油可以转化为烃类物质；烃类物质具有还原NO的能力。因而可以利用焦油还原燃煤锅炉产生的NO。但是目前有关生物质气化再燃的研究关注了生物质气化气中CO、H₂、CH₄等不凝结气体的作用，焦油的影响还未考虑。

根据对含和不含焦油的煤气化再燃实验结果表明，煤焦油对还原NO具有十分明显的效果，这一重要的发现，使得生物质气化气中含焦油问题有望得以积极的解决。受此启发，采用含焦油的生物质气化再燃方法，将生物质气化炉就近配置在燃煤锅炉旁边，不脱除焦油的生物质气化气被短距离地输送到锅炉的大炉膛进行再燃，既可避免长途输送导致焦油冷凝，又可将焦油作为再燃燃料加以高效清洁利用，此外由于不要脱除焦油，对生物质气化炉设计的要求降低，气化炉可以更简单。

2 生物质快速热解与气化

生物质快速热解和气化都是具有发展前景的、主要的生物质热化学转化技术，分别以制取液态燃料油(又称生物油)、燃气为目的。快速热解过程中，生物质在缺氧的条件下，以大于10³

/s升温速率被加热，停留时间小于1s，反应温度约500℃，产物快速冷凝。在最佳反应条件下，秸秆热解生物油的产率一般不低于50%、木屑热解生物油的产率一般不低于60%，生物油热值16~17MJ/kg。生物油含有大量不饱和的烃类含氧衍生物，甲醇(CH₃OH)、苯酚(C₆H₅OH)等。由于生物油不仅可作为燃料使用，而且也是一些重要化工产品的原料，所以生物质快速热解是生物质能利用的一条重要途径。

我国的多个研究单位也对生物质快速热解进行了研究。沈阳农业大学与荷兰大学合作，引进了50kg/h的旋转锥型生物质热解反应器，浙江大学、中科院化工冶金研究所、河北环境科学院等进行了生物质流化床实验研究，取得了一定的成果。山东工程学院采用等离子体快速加热方法，研究了以玉米秸秆为原料的制取生物油技术。目前，生物质快速热解反应系统优化，以及提高生物油的产率是生物质快速热解制油研究的重点。生物质气化是在高温(800~900℃)下，将生物质部分氧化，产生燃气，其热值约4~6MJ/Nm³。

以空气为气化介质时，气化产气组分主要包括CO、H₂、O₂、CH₄、N₂，少量烃类，焦油，及无机组分。生物质气化炉主要有2种基本型式，即固定床和流化床。固定床气化炉比较适合于小型、间歇性运行的气化发电系统，其最大优点是原料不用预处理，设备结构简单紧凑，燃气中灰分含量较低，净化可采用简单的过滤方式；各种流化床气化技术，包括鼓泡床、循环流化床、双流化床等，比较适合于连续气化发电工艺。在这两种气化炉基本型式上，研究人员还发展了两段式、多段式气化炉，以加强焦油的裂解。此外，研究人员开发了机械方法、热裂解法、催化裂解法、部分氧化法和等离子法等脱除焦油的方法，但是仍不能实现高效、经济地脱除焦油。

3 生物质焦油定义

生物质在气化、热解过程中，其主要化学成分纤维素、半纤维素和木质素发生热化学反应，释放出多种有机可凝结分子，即为焦油。关于焦油的定义很多：

- (1) 气化气中所产生的芳香烃及多环芳香烃。
- (2) 在热解过程或者部分氧化(气化)过程中所产生的有机物，都称为焦油，通常认为是较大芳香烃。
- (3) 所有分子量大于苯的有机物。
- (4) 可凝结的芳烃及多环芳烃，及其含取代基的衍生物。

焦油的生成与气化炉有关。通常认为上吸式气化炉产气最脏，焦油含量量级为1g/Nm³；流化床气化炉产气中等，焦油含量量级为10g/Nm³。

因此，生物质气化气需经净化后才能供内燃机利用。

4 焦油热化转化

焦油的热化学转化方法可分为依靠外部加热的热解方法和不需要外部加热的部分氧化方法。

由于工艺条件不同，热解又可分为不使用催化剂的非催化热解和使用催化剂的催化热解。

4.1 热解方法

4.1.1 非催化热解

气化温度对焦油生成总量和组成成分都有影响。通过将鼓泡流化床床温从700℃升高到850℃，焦油含量从700℃时的19g/m³下降到800℃的5g/m³。锯木屑在固定床内气化时，焦油随着温度升高而减少，温度越高，生成的不含取代基的芳烃焦油组分越少。在自由沉降反应器进行的桦木气化实验表明，温度从700℃升高到900℃，至少可以减少焦油含量40%；随着温度升高，焦油中含氧烃量急剧减少。

4.1.2 催化热解

生物质气化过程中采用的催化剂，根据催化反应器在气化系统中的位置，可分为两类。第一类催化剂，又称初级催化剂，在气化前直接添加到生物质燃料中，对以下反应有催化作用：

催化裂解方法可以高效脱除焦油，但是催化剂的成本较高，催化剂使用过程中失活等问题，限制了催化剂裂解方法的推广应用。

4.2 部分氧化方法

部分氧化法是在过量空气系数小于1的条件下，在含焦油生物质气化气中喷入适量氧气，发生燃烧反应，脱除生物质气化气中的焦油。首先，部分生物质气化气燃烧放热，而后利用高温和氧化后生成的自由基来脱除焦油。

采用部分氧化方法时，既发生可燃性永久气体的燃烧，又发生焦油组分的燃烧。燃烧过程提高了气体温度，有利于焦油裂解；焦油氧化使焦油分子发生开环反应，向小分子转化。

在焦油的热化学反应过程中，焦油可转化为化学结构更简单的烃类和非烃类分子和自由基，如C1-2烃类分子，CO、H等非烃类分子和自由基，这些物质均可以还原NO。

4.3 生物质再燃

我国生物质资源量非常大，但由于生物质资源供应具有季节性，分散分布，能量密度小，运输、储存成本较高，从而限制了生物质能在大型电站的利用规模。在燃煤锅炉上采用生物质燃料再燃方式，对原有锅炉系统改造少，可以利用现有设备；在生物质资源供应旺季时采用生物质再燃方式，生物质资源供应缺乏时锅炉仍以煤为燃料；而且可以再燃方式降低燃煤锅炉NO_x排放，如果采用生物质气化再燃方法还可以将生物质灰与锅炉煤灰分离，可以实现这两种灰的综合利用。

4.4 生物质直接再燃

再燃可以降低燃煤锅炉NO_x排放，而且生物质挥发分含量比煤高、容易着火，因此研究人员考虑采用生物质作为再燃燃料。对生物质直接再燃开展了研究。生物质直接再燃是指采用经破碎处理的生物质燃料作为二次燃料的再燃方式。

生物质燃料再燃能降低NO_x排放。生物质、

细煤粉、水煤浆、碳化废物衍生

燃料和沥青乳液等，这些再燃燃料都能有效减少NO_x

排放，其中高挥发分、高碱金属、低氮的生物质燃料，在较短的停留时间内，天然气再燃效果较好，因为天然气无须再析出挥发分，所有燃料再燃效果相同。

多种生物质燃料都可用于再燃，其中采用木柴作为再燃燃料的研究较多。木柴中氮含量低，不含硫，木片向炉膛内喷射时具有弹道特性，可与烟气较好混合。

但是，由于生物质灰中碱金属含量高，容易导致锅炉沾污、腐蚀、破坏飞灰品质等问题，限制了生物质直接再燃技术的发展。生物质燃料，尤其是农业废弃物中钠、钾等碱金属含量高，容易导致灰熔点降低。采用生物质燃料直接再燃，容易导致受热面积灰、沾污等问题，尤其在安装了高温过热器的锅炉内受热面积灰、沾污十分严重。此外，生物质灰和煤灰的掺混不可避免，导致飞灰很难再加以利用，降低了锅炉运行经济性。

4.5 生物质气化再燃

由于生物质直接再燃存在锅炉沾污、腐蚀、破坏飞灰品质等问题，研究人员开始转向生物质气化再燃。生物质气化再燃方法将生物质灰留着锅炉外，因而可避免生物质气化后焦油脱油带水排出，处理无奈的现象。

5 结论

采用含焦油的生物质气化再燃方法，有利于实现焦油的资源化综合利用。化学反应动力学机理模型研究为辅，对焦油还原NO_x、含焦油的生物质气化再燃进行了深入地基础研究，所得到的结论可以为含焦油的生物质气化再燃提供理论指导。

主要结论如下：

5.1 开展了含焦油的生物质气化再燃特性的实验研究，得出以下结论

在含焦油后，生物质气化气还原NO_x的效率明显地比不含焦油时有所提高。在生物质气化再燃的研究和应用中，需要考虑焦油的影响。当量比和温度是影响含焦油的生物质气化再燃的重要因素。在工程应用这一再燃方法时，应控制再燃区有适当的氧气浓度，控制焦油聚合、甚至生成碳黑，以便实现含焦油的生物质气化再燃还原NO_x能力的最大化。

5.2针对生物质气化中存在的焦油问题，提出含焦油的生物质气化再燃方法，并通过实验证实了焦油对提高生物质气化再燃效率有促进作用

为了揭示焦油还原NO的内在反应机理，得到了一种典型的焦油模型化合物——甲苯还原NO的化学反应动力学机理模型(NRT机理模型)。专门搭建一套停流动方法与紫外联用实验系统，对甲苯还原NO的反应过程进行在线检测，验证NRT机理模型。针对焦油的

化学特性，分析指出在焦油再燃过程中，HCCO、C₂

H自由基与NO的反应对降低NO排放的影响突出，证实了C₂H自由基在再燃过程中的积极作用。

5.3对典型的焦油模型化合物还原NO的特性和含焦油的生物质气化再燃还原NO的特性进行了实验研究

得到了再燃过程中的变化规律，发现含烷基取代基的甲苯、苯乙烯还原NO的效率可以超过乙炔。研究结果对工程应用具有指导意义。

5.4达到产品使用过程无焦油、增加热能

6展望与建议

实际的含焦油生物质气化再燃方法包含了生物质气化、生物质气化气再燃以及二者的耦合等复杂过程，仅对生物质气化气再燃的反应机理和变化规律进行了研究。建议在以后的科技发展过程中，将生物质气化和再燃结合起来考虑，对焦油与生物质气化气中不凝结气体协同还原NO的机制进行更深入的研究，使得研究与实际结合得更紧密，研究成果对实际应用具有直接的指导作用。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/84834.html>