

生物质气化中焦油的产生及其危害性

鲍振博^{1,2}, 靳登超^{1,2}, 刘玉乐^{1,2}, 郭俊旺^{1,2}

(1.天津中日农村环境资源合作研究中心, 天津300084; 2.天津农学院, 天津300084)

摘要：从介绍生物质气化技术原理、装置及流程入手，论述了气化过程中焦油的产生、特点、影响因素及危害性。

随着2009年12月丹麦哥本哈根全球气候变化会议和2010年10月中国天津联合国气候变化会议的召开，地球上矿物能源的迅速消耗、需求日益增长、有限性及其使用

中散发大量CO₂、SO_x、NO_x

等气体而引发大气烟尘、酸雨、全球变暖、臭氧层破坏等环境问题引发人们深层次思考，寻求高效、清洁能源再次成为世界关注的焦点。生物质能具有资源丰富、廉价、可再生、清洁等特点，它的开发与应用又一次引起广泛关注，而生物质气化是一种常用生物质能转换技术。

1 生物质气化技术

1.1 生物质气化技术的原理 生物质气化是一种将固体燃料变成气体燃料的热化学处理技术，在气化反应器中进行干燥、热解、燃烧和还原等反应，生成含有CO、H₂、CH₄、C_nH_m

等可燃气体，可用于炊事、锅炉、采暖、内燃机、燃气轮机等动力装置。气化炉是常用的气化反应器，分为固定床气化炉和流化床气化炉2类，固定床气化炉分为下吸式、上吸式、横吸式和开心式。下吸式气化炉如图1所示：经粉碎及初级除尘的固体生物质从气化炉的上端进入炉体，在外界空气及水蒸气控制供给的条件下，生物质首先在干燥区被干燥；随着物料下移，温度不断升高，当温度升高到200℃以上时，在热解区开始发生热解，生成固体焦炭和包括CO、CO₂、H₂、CH₄

、焦油、木醋酸和热解水等气体挥发

分；高温热解气体产物和焦炭在氧化区与O₂

发生燃烧反应；氧

化区生成的高温气体与高温炭层在还

原区发生非均相的还原反应，生成含有CH₄、C_nH_m

等成分的气化气体。其中氧化燃烧区放出大量的热量，并为干燥、热解及还原3个吸热的物理化学过程提供热量。

1.2 生物质气化技术装置及流程 生物质气化一般包括生物质原料供给装置、气化反应器、净化装置、燃烧装置。如图2所示，包括生物质原料粉碎、初级除尘、生物质原料输送、次级除尘、空气及水蒸气进给、气化反应器、3级除尘、焦油等颗粒物质收集与清除、气体储存等工艺流程，最后经输气管道到燃烧器得以实现能源的转化使用。

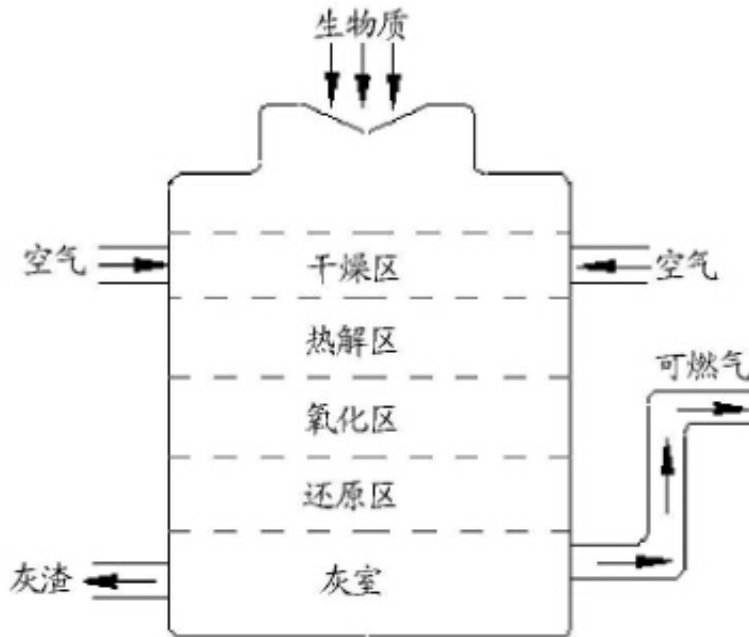


图 1 下吸式生物质气化炉原理

Fig 1 Principle of downdraft biomass gasifier

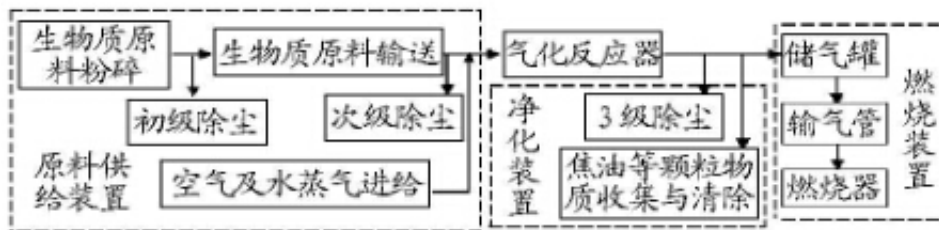


图 2 生物质气化技术装置组成及流程

Fig 2 Device components and processes of biomass gasification

2. 生物质气化焦油

生物质气化的目标是得到尽可能多的可燃性气体，但在气化过程中焦油是不可避免的副产物。生物质气化产生的焦油分为1次焦油、2次焦油、3次焦油等，具有成分复杂、性质可变、影响因素综合、危害性大等特性。

2.1 生物质气化焦油的产生 焦油生成于气化过程中的热解阶段，当生物质被加热到200℃以上时，组成生物质的纤维素、木质素、半纤维素等成分

的分子键将会发生断裂，发生明显热分解，产生CO、CO₂、H₂O、CH₄等小的气态分子，而较大的分子为焦炭、木醋酸、焦油等，此时的焦油称为1次焦油(初级焦油)，其主要成分为左旋葡聚糖，其经验分子式为C₅H₈O₂，被认为是由纤维素C₆H₁₀O₅在急骤热解过程中失去CO₂和H₂O形成的，反应过程如式1所示：



1次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，1次焦油并不稳定，会进一步分解反应(包括裂化反应、重整反应和聚合反应等)成为2级焦油，如果温度进一步升高，一部分焦油还会向3级焦油转化。在生物质气化技术中一般把500℃作为操作的典型温度，在500℃左右产生的焦油产物最多，高于或低于这一温度时焦油都相应减少。

2.2 生物质气化焦油的特点及影响因素

2.2.1 焦油成分复杂性。焦油含有成千上百种不同类型、性质的化合物，其中主要是多核芳香族成分，大部分是苯的衍生物，有苯、萘、甲苯、二甲苯、酚等，目前可分析出的成分有100多种。

2.2.2 焦油成分、性质可变性。在不同气化工艺条件下，焦油产量及成分的含量都是变化的；焦油在高温下可以发生裂解，与气化气一起呈气体状态，但在低于200℃的情况下，就开始凝结为液体；当热解气化温度在600℃以上，1次焦油进行再次分解产生2次焦油，2次焦油的黏度比1次焦油大得多，其成分也比1次焦油复杂；各种不同生物质产生的焦油在燃烧热、黏度、密度、酸碱性等方面也都存在很大差异。Elliott提出焦油的形成有如下的变化路径：混合的含氧物(400℃) 酚乙醚(500℃) 烷基酚类(600℃) 异环醚(700℃) 多环芳烃(PAH, 800℃) 更大的PAH(900℃)。

2.2.3 焦油影响因素的综合性。焦油产量和组成是生物质

原料(种类、大小、湿度)、气化条件(温度、压力、停留时间)、气化反应器(类型、结构、运营状况)、添加剂(种类、添加量、添加方式)等因素综合作用的结果，对生物质气化焦油的分析要依据具体工况条件。采用0.3s气相停留时间，利用分子束质谱(MBMS)对不同气化温度下焦油中3级焦油的分布情况进行分析，1次焦油主要是左旋葡萄糖、羟甲基乙醛、糠醛等纤维素裂解产物、半纤维素裂解产物和木质素裂解产物甲氧基酚等，2次焦油主要是酚类和烯炔类，3次焦油主要为芳香类物质的甲基衍生物(如甲基萘、甲基萘、甲苯和茚等)和浓缩的无取代基的PAH物质(如苯、萘、蒽、葱、芘、菲等)。

2.3 生物质气化焦油的危害性 生物质气化炉出来的气化气中焦油尘为10~200g/m³(城市燃气中焦油和灰尘含量标准GB/T12208-1990规定焦油含量要小于10mg/m³)，焦油含量过高导致能量浪费、气化效率降低、气化设备腐蚀、输气管道堵塞、危害燃气设备、污染环境，对气化设备长期稳定运行产生影响。

2.3.1 能量浪费，降低气化效率。在气化气中的1次焦油、2次焦油等产物的能量一般占生物质总能量的5%~15%，当温度降到200℃以下时，这部分焦油的能量难于与气化气一起被利用。

2.3.2 焦油影响气化设备的稳定、安全运行。随着气化气温度降低而形成的焦油雾含有大量直径小于1m的液滴，对燃气管道和用气设备产生腐蚀；液态焦油易与水、焦炭、灰尘等粘结、冷凝而形成黏稠的液体物质，附着于管道及燃气设备的壁面上，严重时将造成管道堵塞。

2.3.3 焦油对燃气设备易造成危害。焦油在高温时呈气态，与气化气能完全混合，而在低温时(<200℃)凝结为细小液滴的焦油不易燃尽，燃烧时容易产生炭黑等颗粒，对气化气燃烧设备(如内燃机、燃气轮机等)损害严重，影响安全运行，降低了气化气的利用价值。

2.3.4 焦油成分中的有毒物质对人类健康及环境构成威胁。焦油成分中含量很高的一些PAH物质具有较高毒性；凝结为细小液滴的焦油不完全燃烧会引起PAH和焦炭的产生，PAH具有致癌的危险性；对焦油净化处理时产生的焦油废水中含有酚及酚类化合物、苯系物、杂环、芳香族化合物等有机物，COD浓度一般为2000mg/L，可达5000~10000mg/L，散发出强烈的刺激性气味，对环境造成污染，危害人体健康。

3 结语

目前全国已建设500多个生物质气化集中供气工程，在生物质气化技术推广中，焦油的转化、脱除已成为制约生物质气化技术发展的瓶颈。如何控制与优化气化工艺过程，使焦油在气化过程中尽可能热解转化为气化气，同时采取适宜的焦油净化方法，降低和减少焦油在气化气中的组分，提高气化气质量和气化效率，成为生物质气化技术的一个重要研究方向。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/89074.html>