

生物质油应用技术

唐汝江，陈汉平，王贤华，辛芬，刘德昌

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室，武汉 430074)

摘要：介绍了

国外生物质油的各种应用技术研

究成果。作为燃料，与煤混合用于锅炉可以减少SO₂

排放，与矿物柴油共同乳化可驱动柴油机，也可直接用于燃气轮机中，但是生物质油有一定的腐蚀性。生物质油可以用于制氢，但目前成本较高，必须结合高附加值的副产品联合生产。生物质油还可以成为一种纤维素气化工艺的中间产品，生产合成气；作为脱硫脱硝剂使用也很有前途。

1 生物质油的特性

生物质油是生物质热解的主要产物。生物质热解是指在无空气(氧气)参与的情况下，用加热的方式将生物质分解，生成固体(焦炭)、液体(生物质油)和气体(合成气)产物的过程。与气化相比，生物质热解能够直接得到液体产物，特别是在500℃左右、快速加热、快速冷凝的条件下，生物质油的产率最大，可以达到70%以上；而且能量密度高、易储存、便于运输，既可用作锅炉、燃气轮机或内燃机的燃料，又可从其中提取具有商业价值的化工原料。目前生物质快速热解液化技术的发展正方兴未艾，一系列实验和半商业化装置已在欧洲和北美建成。

生物质油的一般性质和组成见表1和表2。

表1 生物质油性质^[1]

pH 值	密度,kg/m ³	高热值(无水基),MJ/kg	粘度(40℃),cp
2.5	1200	22.5	30~200

表2 生物质油的化分和元素组成^[2] 质量分数/%

组分		元素组成				
水分	灰分	C	H	O	N	S
25	0.1	56.4	6.2	37.1	0.2	<0.01

与矿物油相比，生物质油中氧元素、水分和固体杂质含量较多，而且热值低、pH值小、有腐蚀性，性能也不够稳定。这是因为生物质油中的主要成分是酸、醇、醛、酮和酚类等有机物，它们之间可能发生化学反应，特别是在长时间存放或受热后，生物质油的物理化学特性会迅速朝着不利于其应用的方向改变。因此生物质油在应用时会遇到一系列的问题，这也制约了它的推广化和商业化进程。

2 应用技术

2.1 作为石油制品的替代燃料

生物质油可以作为锅炉、柴油发动机和燃气轮机的燃料，这比直接燃烧生物质要高效、清洁得多。

(1) 锅炉

芬兰VTT能源公司和美国可再生能源实验室NREL分别在工业锅炉上进行了生物质油的燃烧测试。由于生物质油含水量高，不易点燃，所以点火时需要辅助燃料引燃；生物质油的粘度较高，燃料输送系统和喷雾燃烧器也需要进行改造；另外也可以采用添加甲醇的方法改善生物质油的燃烧特性。测试结果表明，较小容量的工业锅炉经一定改造后可以稳定地燃烧生物质油，而且采用一定措施后CO和NO_x的排放量能够控制在规定的范围内；但如果不采取热蒸汽过滤等措施降低生物质油中固体杂质的含量，颗粒物的排放

量将是燃轻质油的两倍。

美国威斯康星州某电厂对一台20MW的燃煤锅炉进行了生物质油与煤混烧的实验，原料来自于附近Ensyn公司50t/d木屑热解装置所生产的生物质油经提取化工原料后的残油。试验采用炉上雾化燃烧的方式与煤混烧，生物质油提供锅炉输入能量的5%。混烧实验进行了一个月(约370h)，监测结果表明混烧生物质油对锅炉的运行和设备都没有任何的不利影响，由于生物质油不含硫烟气中SO_x的排放量减少了5%，烟灰没有明显变化无需改变除尘系统。另外荷兰也有一台350MW的燃天然气锅炉也成功地进行混烧生物质油的实验。由此看来，通过旧锅炉改造减少污染物排放无论纯烧还是混烧生物质油都是可行的而且很有前途的。

(2)柴油发动机

柴油发动机除了热效率高和经济性能好外，还具有燃料适用性广等优点，特别是中型低速柴油发动机甚至可以使用质量较差的燃料。但生物质油较难点燃，用在柴油机中表现为点火延迟时间太长，即使添加目前价格较贵的酒精作为十六烷值增进剂，着火性能也得不到太大的改善。Solantausta等人研究发现生物质油一旦被点燃可以稳定燃烧，而且比较完全，提出采用双燃料喷射系统改造柴油机。

由于生物质油有腐蚀性、含较多固体杂质和炭化沉积，燃用时会对柴油机的喷嘴、排气阀等部件产生较大的损坏作用，因此很难长期稳定运转。Ikura等人提出用表面活性剂将生物质油与柴油乳化，制成乳状液用于现有的或稍许改动的柴油发动机，可以缓解生物油的酸性和粘度带来的问题，同时乳状液的物理性质也优于原始生物质油；由于柴油的稀释作用，生物质油中的焦炭燃烧时释放的颗粒物浓度也会减小。

Ikura等人还进一步指出，表面活化剂的浓度，以及乳化时输入的能量越大，得到的乳化也越稳定。Chiamonti等人也指出乳化剂的含量越高，得到的乳状液粘度越高氧化越稳定；在允许粘度范围内的最佳的乳化剂质量分数含量是0.5%~2%；某些添加剂(如n-辛醇)可以降低乳状液的粘度；他还指出，乳化要采用新鲜的生物质油，老化的生物质油乳化困难而且得到的乳状液不稳定。相反乳状液中生物质油的含量越高，它的粘度就越高、热值越低，也越不稳定，生物质油的含量太高甚至导致乳状液粘度大到无法应用的程度。一般生物质油的含量在50%以内。混合乳液仍然具有酸性，即使是在室温条件下，乳化液对喷嘴和燃料泵等部件也会造成严重的腐蚀。采用不锈钢或其他耐腐蚀材料后，喷嘴和燃料泵的使用寿命应当会大大延长，但还没有进行长期运行的检验。

目前，乳化所用的表面活化剂价格较贵，占生物质油柴油乳状液制造成本中的比例较高，所以找到一种价廉的能够得到较稳定乳状液表面活性剂是该技术今后应用和推广的关键。

(3)燃气轮机

采用燃气轮机燃烧生物质油发电一直都是业内人士希望实现的目标，目前这一技术已取得重大突破。由Magellan航空设备公司制造的OGTS2500型2.5WM燃气轮机已完成最后测试，即将用于世界上第一个以生物质油为燃料的联合发电厂发电。该项目的原料来自木材废弃物，并采用加拿大Wa - terloo大学专利技术——鼓泡床热解反应器转化为生物质油，处理量100t/d，生产生物质油70t/d。其中50t作为燃气轮机燃料发电，可满足2500个家庭的需要，多余的热量每小时还可以产生5t蒸汽。项目计划2004年夏季建成投产。

影响生物质油在燃气轮机中应用的主要参数包括生物质油中的碱金属、灰和固体含量，以及它的粘度、热值和表面张力。Boucher等人研究了加入甲醇和生物质热解含水相，对改善生物质油性能、提高生物质油稳定性的影响。研究表明含水相的加入对改善生物质油的物性参数有一定的帮助，但有可能导致相分离，所以含量要控制在15%以内。Juste等人在工业燃气轮机上进行了生物质油与乙醇混合燃烧的初步测试。测试结果表明相对于原始生物质油，这种混合燃料预热到80℃，运动粘度仍在 $1.0 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 内，可以满足雾化、燃烧的要求。

为了使燃气轮机能直接燃用生物质油，燃气轮机必须进行相应的改造。OGTS2500型燃气轮机主要进行了以下几个方面的改造：由于生物质油的能量密度只有柴油的一半，为了到同样的输出功率燃料流量就需要翻番，燃料系统特别是喷嘴必须满足高流量的要求；同时为了适应生物质油的高粘度，除采取增压、预热等措施外，喷嘴的结构也是关键，因此必需重新设计适合于生物质油的喷嘴，提高雾化效果；由于生物质油具有较强的腐蚀性，燃气轮机中凡是与生物质油接触的部位都采用了耐腐蚀的不锈钢或高密度聚乙烯塑料材料；由于生物质油不易点燃，启动时先用柴油预热、引燃；由于生物质油中含有较多的固体杂质，燃烧产生的灰沉积在燃气通道上会降低燃气轮机的效率，因此在运行期间必须经常清洗除灰。清洁分为在线清洗和离线清洗两种，在线清洗是指运行时加入研磨料用物理方法清洗沉淀物；离线清洗是指停机时用清洗液浸泡后除去沉淀。

2.2作为制氢原料

氢是一种清洁、高效的能源,目前的制氢主要采用天然气、石油和煤等化石燃料作原料,在制氢过程中会释放出 CO_2 。采用可再生能源制氢可以避免 CO_2

的排放。正在研究中的利用再生资源生产氢的技术,包括利用太阳能、风能、水电和地热等发电然后电解水生产氢,也包括从生物质获取氢。生物质制氢的方法很多,主要有生物化学、光化学和热化学等手段,特别是生物质气化制氢技术;但是由于生物质中氢含量只有6%左右(天然气中的含量是25%),生物质制氢技术在成本上还无法与技术相对成熟的天然气蒸汽重整相比。较有前途的生物质制氢方法是在生产氢气的同时能够生产其他具有高附加值的产品,以提高整个工艺的经济性。美国国家可再生能源实验室提出了分两阶段的生物质制氢工艺,并进行了相关研究。

该工艺首先将生物质快速热解生产生物质油,随后将生物质油或其中含水组分用蒸汽催化重整-水煤气转化的方法制氢,制氢剩下的木质素组分还可以用来生产酚醛树脂,燃料添加剂和粘合剂等产品。

生物质快速热解液化技术已发展到接近商业化的水平,与生物质直接气化制氢相比用生物质油制氢有以下优势:比固体生物质原料或氢气更便于运输,热解制油和催化重整制氢的加工厂可以根据原料产地和处理规模灵活布局;在制取生物质油的过程中可以获取高附加值的副产品,用以改善整个工艺过程的经济性。另外,采用这种工艺原材料来源丰富,除了废弃木材外,还可以是造纸厂、酒精厂及食品加工厂的废弃物,变废为宝有利降低成本。

与天然气蒸汽催化重整一样,最初生物质油重整制氢也采用固定床反应器和商业镍基催化剂,但由于生物质热解产物不稳定,催化剂因表面积炭严重导致迅速失活,一般只能使用2~3h甚至更短。以后改用流化床反应器,同时改变催化剂组成,提高载体强度,催化剂的使用时间明显延长。目前,该工艺的氢产率已达到理论值(以全部氢转化为氢气为标准)的80%以上,按每天生产35.5t氢气计算,考虑购买生物质原料的支出和卖出苯酚类副产品的收入,制氢成本为7.7美元/GJ,是较低的。

2.3作为合成气的原料

与生物质热解液化技术相比,生物质气化技术发展相对较快,并且目前已经进入商业化应用阶段。但是对于在生物质中占有相当比例的农业废弃物,特别是农作物秸秆来说,由于灰、钾、氯的含量较高,在气化过程中钾会降低灰熔点(一般低于气化温度)导致反应器内结渣,而且含钾化合物的蒸发和凝结还会腐蚀和堵塞反应器和管路系统。另外,氯以HCl的形式释放,会腐蚀设备、毒化催化剂,还会促进有毒的多氯化物如二恶英、呋喃等的生成。所以秸秆气化对反应器和净化系统的要求很高,目前常用的常压气化技术很难胜任。

Henrich等人提出一种新的木质纤维素生物质气化方案,在这个方案中生物质先在常压下快速热解液化,生成生物质油和少量的焦炭和气体;然后其中的焦炭研磨成粉与生物质油混合制成浆液;最后以混合浆液为原料,用增压携带流气化器生产合成气。采用这种方案,生物质原料中的能量90%聚集到了浆液,所得到的浆液能量密度高,并且易于存储和运输。这样液化、制浆过程可以在原料产地进行,再把浆液运输集中到大型气化装置上生产合成气。增压携带流气化器反应温度在1200以上、压力2MPa,所生产的合成气不含焦油;由于反应中采用液态排渣,合成气较清洁,可简化净化系统。另外,由于反应压力较高,合成气还可以进一步催化合成甲醇等高值产品。

增压携带流气化技术已成功应用了几十年,但这种技术应用在生物质快速热解液化产物气化的研究才刚刚开始,目前相关研究正在德国弗赖贝格一台5MW携带床气化器上进行,主要是为大型化装置特别是适合生物质油特性的雾化技术和设备的应用提供依据。

2.4作为脱硫、脱硝剂

为了减少烟气中的酸性气体排放,燃煤电站锅炉通常采用炉内喷石灰或石灰石,但脱硫效率一般不高,对脱硝几乎没有作用。使用有机钙盐如乙酸钙、乙酸钙镁、苯甲酸钙等,在钙硫摩尔比为1时脱硫率高达90%,脱硝率也有40%以上,可以实现同时脱硫脱硝的目的。生物质油可以作为制取这种有机钙盐的廉价原料,在生物质快速热解冷凝得到的生物质油里加入石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)就可以得到吸收剂BioLime。这种富含有机化合钙的生物质油燃烧时在燃烧室尾部燃烧会产生分散性很好的CaO细颗粒,它具有很高的与 SO_2 反应的活性。目前,2MW规模的实验研究正在进行中。

3结论

由于生物质油具有能量密度高、易储存、易运输、含有丰富有机成分等优点,所以生物质油具有广泛的应用前景。

但是，由于生物质油的一些独特物理化学性质的限制，目前要推广应用还存在不小的难度，一系列的技术问题还有待解决。

目前，发展生物质快速热解液化技术的关键除了进一步优化热解工艺、提高生物质油品质外，还要大力推进商业化进程，包括热解技术和生物质油的应用技术，降低生产成本，制定产品质量标准等。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98626.html>