

到治污目的。

3.3 建立多级前置库、人工湿地

• 控制技术 •

前置库与人工湿地的作用是众所周知的,现在

(下转第53页)

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.01.013

生物质气化焦油生成及裂解机理研究进展

杨小元,周宇翔

(南通市环境监测中心站,江苏 南通 226006)

摘要:总结了生物质气化过程焦油产生的影响规律,讨论了焦油的热裂解、催化裂解、水蒸气氧化及部分氧化机理,展望了生物质气化过程中焦油可控转移研究的目标及几个有待解决的主要问题。

关键词: 生物质气化;焦油;生成;脱除

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2011)-01-0044-04

A Literature Review on the Formation and Pyrolysis Mechanism of Biomass Gasification Tar

YANG Xiao-yuan, ZHOU Yu-xiang

(Nantong Environmental Monitoring Central Station, Nantong, Jiangsu 226006, China)

ABSTRACT: The tar formation behavior of biomass gasification process for power generation was briefly reviewed. The pyrolysis mechanism of biomass gasification tar in terms of thermal cracking, catalytic cracking, steam oxidation and partial oxidation were also presented. At last tar controllable transformation technology during biomass gasification and several research highlights were discussed.

KEY WORDS: biomass gasification; tar; formation; reduction

0 引言

生物质气化发电技术主要包括生物质气化、气体净化、燃气发电等过程,具有技术灵活性强、污染物排放低、经济性高等特点,是所有可再生能源技术中最经济的发电技术^[1]。该技术既可解决生物质难于燃用且分散地域广泛的缺点,又可充分发挥燃气发电技术设备紧凑且污染少的优点,因此引起了国内外的广泛重视,是当前可再生能源利用研究领域的热点之一^[2-5]。

生物质气化涉及的主要物理与化学过程有生物质干燥、热解、气化及气相反应等。基于不同反应器型式及操作参数变化,生物质气化过程生成质量浓度为1~100 g/Nm³的焦油^[3]。焦油指相对分子质量大于苯的有机污染物,其危害可概括为:①增加气体净化处理难度与复杂程度;②轻质焦油如酚溶于洗涤水可致水体污染,如萘可形成结晶堵塞阀门及发电设备,其他重质焦油在350℃以下发生冷凝可堵塞内燃机中间冷却器;③焦油酸性组分可腐蚀内燃机或汽轮机气缸;④降低系统气化效率

和能源利用效率^[6-7]。焦油去除可分为炉内去除(如氧化裂解、热裂解、炉内催化裂解)与炉外去除(如炉外催化裂解、物理过滤洗涤)2种方式。建议的内燃机用气体,焦油质量浓度以低于1~10 mg/Nm³为宜^[8],这表明即便采用物理处理方法(如布袋过滤、湿洗、静电捕获等)可除去粗产品气中99%的焦油,亦难达到内燃机用所需焦油含量标准,因此必须通过其他手段(如炉内脱除方法)降低焦油量。

1 焦油生成机理

1.1 操作工况

生物质热解、气化过程均可产生焦油。因此操作工况对焦油含量有重要影响。

热解反应温度400℃时,生物质脱挥发成分后生成糖、醛、酸类化合物,顺丁烯,环戊二烯是形成

收稿日期:2010-01-26; 修订日期:2010-02-08

作者简介:杨小元(1976—),男,工程师,本科,从事环境监测工作。

焦油的主要前驱物;随着反应温度上升,这些前驱物经脱 H、聚合等反应生成酚类化合物;当进一步提高反应温度至 900℃,焦油主要由多环芳烃、烷基取代多环芳烃组成^[9-10]。根据焦油组分随温度变化的特点,MILNE 和 EVANS 将生物质焦油划分为 3 类:以糖、醛为代表的第 1 类焦油(primary tar);以酚类为代表的第 2 类焦油(secondary tar);以多环芳烃、烷基取代多环芳烃为代表的第 3 类焦油(tertiary tar)^[10]。停留时间对焦油产率影响较少,但可显著改变焦油的成分。实验表明,延长停留时间可致第 3 类焦油质量百分比增加,而另两类焦油比例相应下降^[11]。增加空气当量比可减少焦油的产率,但可致气化的低位发热量降低^[5,12]。以水蒸气为气化剂亦可降低焦油含量^[12],但可致化学性质更稳定的第 3 类焦油生成量升高,因而将增加焦油后处理难度。

1.2 气化反应器结构

气化反应器优化亦可改变粗产品气焦油含量。研究表明,采用上吸式固定床、流化床、下吸式固定床气化所得粗产品气焦油质量浓度大致为 100, 10, 1 g/Nm³^[3]。不同形式的反应器与焦油的主要成分存在相关性^[10],上吸式气化主要生成第 1 类焦油,下吸式气化产生焦油的主要成分为第 3 类焦油,流化床气化所得焦油以第二、三类焦油为主。这说明生物质在反应条件剧烈(温度高、停留时间长)的反应器气化后趋向生成高热稳定性焦油。

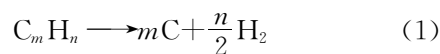
为使气化过程更有效,现代气化技术把干燥、热解、气化和气相反应等过程分开,这样可在不同的反应区优化控制反应条件,使每一转化过程及操作条件达到最优状态以提高气化效率与产气质量^[8,13-19]。较典型的如丹麦技术大学(DTU)提出的热解-气化两段式气化炉^[16,20]以及泰国亚洲技术研究所(AIT)设计的多段式气化炉^[8,21],两者共同特点为热解/气化反应在不同反应器进行,但 DTU 在气化气体出口设置一炙热的木炭床,利用木炭床的还原作用降低焦油,AIT 通过向还原区引入二次风产生高温达到降低焦油的目的,千瓦级实验装置运行结果表明,上述两种气化炉可控制粗产品气焦油质量浓度为 15~50 mg/m³ 左右,可基本满足内燃机对入口气体的要求。

2 焦油裂解方式

焦油裂解机理可分为热裂解、水蒸气氧化、部分氧化和催化裂解等。

2.1 热裂解^[8, 21-22]

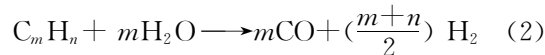
焦油热裂解是指反应温度 900℃ 以上的高温分解过程,此时焦油在热应力的作用下裂解为小分子气体和其他化合物,随着反应温度升高,焦油裂解率增加。焦油热裂解化学反应如式(1)。



升高温度不仅可提高焦油裂解率,亦可改变焦油裂解产物的组成,这可能是焦油化合物深度脱氢后发生缩聚反应,部分焦油转化成半焦所致。热裂解可能得到热稳定性更高的大分子物质,同时生成少量的烟炱;并且由于反应温度高对设备材质要求很高而且耗能较大。

2.2 水蒸气氧化^[9,11,20]

相比而言,焦油水蒸气氧化过程反应温度低于热裂解反应。水蒸气氧化过程通过焦油的水蒸气气化提高生物质碳的转化率,但由于该过程强烈吸热引起体系反应温度降低,可能导致新的可凝组分生成。水蒸气气化过程可强化酚类组分的生成而其他含氧化合物的生成量减少,所以其产物易于催化重整。焦油水蒸气氧化反应如式(2)。



2.3 部分氧化

于气化炉氧化区或其他区域加入气化剂,可使粗产品气所含焦油部分氧化生成 CO、CO₂ 和水,从而降低焦油含量^[23]。气化剂在氧化区引入可消耗粗产品气中的部分可燃气体,导致气化气热值降低,因此,必须控制合适的气化剂的引入量及空气当量比。部分氧化避免了水蒸气氧化温度变化大的缺陷,因而结合气化空气分段引入可有效裂解焦油组分,进一步降低焦油产率,但半焦、焦油部分燃烧可致难处理焦油组分的生成量增加。

2.4 催化裂解^[22,24-26]

常用气化炉中很难达到焦油热裂解过程所需的高反应温度,因此在不外加热源的情况下,气化炉中发生的焦油热裂解反应程度是有限的。为在较低反应温度下实现更高的焦油裂解效率,选用白

云石、焦炭、Ni 基催化剂等进行焦油炉内或炉外催化裂解使低温裂解焦油成为可能。

由于具有价格低廉,容易获得等优点,白云石是目前研究得最为广泛的一种催化剂。在使用之前一般需要在 900℃ 下煅烧 2~4 h,研究表明其反应活性较低,对于上述第三类焦油,在常规气化反应条件下脱除率只有 20%~60%,且存在热稳定性较差,机械强度低、长时间使用表面积碳严重等缺点。因此如果气化气用于焦油含量要求严格的场合仅仅采用白云石催化裂解工艺是不够的。

鉴于 Ni 基催化剂在甲烷水蒸气重整反应过程中的优异性能,国内外许多研究者将 Ni 基催化剂应用在焦油脱除领域。实验表明,在反应温度 700℃ 时,采用 Ni 基催化剂可得到大于 99% 的焦油脱除率,但与白云石催化剂类似,该催化剂也遇到迅速失活的问题,原因可能是催化剂表面积碳所致。

由于焦油成分选择性地裂解为轻质气体,因而可使气化气的热值增加。但存在催化剂表面结焦、寿命短、机械强度低易碎等缺点。

3 结语

焦油生成及裂解研究均取得了不同程度的结果,但对其中进一步的焦油可控转化机理知之甚少。整体而言,气化过程发生的反应有热解、气化、还原、气相反应等;气化过程中的操作参数有温度、停留时间、空气当量比、气化剂等;气化目标值有焦油含量、气体热值、碳转化率等。

几种焦油裂解方式各有利弊,很难达到气化目标值并同时优化的目的。如增加反应温度可使粗产品气焦油含量降低,碳转化率升高,但同时又降低了粗产品气的热值,增加了反应器烧结的可能性;另外,反应温度增加可降低焦油的总量,但焦油中高热稳定组分如萘、菲(第三类焦油)含量提高,而萘结晶是公认的导致发电管道阀门堵塞的主要原因。增加空气当量比可明显减少焦油含量,但亦导致部分可燃气体燃烧引起气体热值下降,通过反应器结构优化可使上述所有反应在不同反应器里同时到达最优,但这种结构优化与出口焦油组分的相关性、各反应器之间吸-放热匹配、焦油组分传质反应优化则较少考虑。

笔者建议生物质气化焦油的生成与裂解应在以下几方面开展进一步的深入研究:

(1) 热解过程焦油组分定向生成机理。深入了解生物质热解过程焦油产生、迁移机理,达到焦油主要组分可控催化裂解/热裂解目的。

(2) 焦油组分聚合-裂解的自由基基元化学反应机理。焦油颗粒聚合长大以及焦油组分裂解过程包括气相化学反应、气-固非均相化学反应等,上述诸反应均衡的结果关系到气化过程焦油生成量,了解焦油组分的自由基基元化学反应机理,有利于从分子尺度上把握焦油生成-裂解规律。

(3) 半焦气化过程对焦油裂解的影响。半焦所具有的焦油催化裂解作用使得它明显区别于生物质气化过程的其他中间产物,但其焦油催化作用效果,半焦气化过程二次焦油的产生机理均有待于进一步研究。

[参考文献]

- [1] 吴创之,马隆龙,陈勇. 生物质气化发电技术发展现状[J]. 中国科技产业,2006(2):76-79.
- [2] BRIDGWATER A V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation[J]. Fuel,1995,74(5):631-653.
- [3] SPLIETHOFF H. Status of biomass gasification for power production[J]. IFRF-Combustion Journal,2001(11):1-15.
- [4] 陈平,阴秀丽,周肇秋,等. Mw 级生物质气化发电站运行特性分析[J]. 太阳能学报,2007,28(4):389-393.
- [5] 谢军,吴创之,阴秀丽,等. 中型流化床中二次风对生物质气化的影响[J]. 太阳能学报,2007,28(8):852-856.
- [6] NEEFT J P A, KNOEF H A M, ONAJI P. Behaviour of tar in biomass gasification systems: Tar related problems and their solutions[R]. The Netherlands:Energy from Waste and Biomass(EWAB),1999.
- [7] DAHLMAN J W K, ZWART R. OLGA tar removal: 4MWt commercial demonstration biomass gasification in France [M]. San Francisco: Gasification Technology Conference,2007.
- [8] BHATTACHARYA S C, SHWE H S, PHAM H L. A study on a multi-stage hybrid gasifier-engine system[J]. Biomass and Bioenergy,2001,21(6):445-460.
- [9] ELLIOTT D C. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils[M]. American Chemical Society,1988.
- [10] MILNE T A, EVANS R J, ABATZOGLOU N. Biomass gasifier tars: their nature, formation, and conversion[R]. Colo-

- rado, USA: National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [11] DEVI L, PTASINSKI K J, JANSSEN F J G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24(2): 125-140.
- [12] PONZIO A, KALISZ S, BLASIAK W. Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(3): 223-233.
- [13] BUNT J R, WAANDERS F B. Identification of the reaction zones occurring in a commercial-scale Sasol-Lurgi FBDB gasifier[J]. *Fuel*, 2008, 87(10-11): 1814-1823.
- [14] WANG Y, YOSHIKAWA K, NAMIOKA T, et al. Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(3): 243-250.
- [15] MURAKAMI T, XU G, SUDA T, et al. Some process fundamentals of biomass gasification in dual fluidized bed[J]. *Fuel*, 2007, 86(1-2): 244-255.
- [16] HENRIKSEN U, AHRENFELDT J, JENSEN T K, et al. The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier[J]. *Energy*, 2006, 31(10-11): 1542-1553.
- [17] CAO Y, WANG Y, RILEY J T, et al. A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(4): 343-353.
- [18] FILIPPIS D P, BORGIANNI C, PAOLUCCI M, et al. Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 27(3): 247-252.
- [19] ASADULLAH M, MIYAZAWA T, ITO S I, et al. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 267(1-2): 95-102.
- [20] BRANDT P, LARSEN E, HENRIKSEN U. High tar reduction in a two-stage gasifier[J]. *Energy Fuels*, 2000, 14(4): 816-819.
- [21] BUI T, LOOF R, BHATTACHARYA S C. Multistage reactor for thermal gasification of wood[J]. *Energy*, 1994, 19(4): 397-404.
- [22] 骆仲泮, 张晓东, 周劲松, 等. 生物质热解焦油的热裂解与催化裂解[J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(2): 162-167.
- [23] HOEVEN T A. Partial product gas combustion for tar reduction[D]. The Netherlands: Technical University of Eindhoven, 2007.
- [24] 吕俊复, 陈科宇. 循环灰条件下 1-甲基萘催化裂解的实验研究[J]. *煤炭转化*, 2002, 25(2): 74-78.
- [25] ABU E Z, BRAMER E A, BREM G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction[J]. *Fuel*, 2008, 87(10-11): 2243-2252.
- [26] ASADULLAH M, MIYAZAWA T, ITO S I, et al. Catalyst development for the gasification of biomass in the dual-bed gasifier[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 255(2): 169-180.

(上接第 40 页)

影响较大,但整个点源的贡献要低于面源。产生这种现象的原因主要是受山区地形影响,片区内的各城区主要修建在河谷较平坦的地方,宽度较窄,各区互不相连,城区两边的山脊使污染物的横向扩散受限,从而削弱了点源对片区的整体影响,加大了低矮面源与集合面源对周边区域的影响系数。

5 结语

综合以上研究结果,可以得出如下结论:

(1) 作了适当的修改和补充的美国 EPA 的 Valley 模式,符合攀枝花地区(典型的山区地形)的大气环境容量研究,其计算值与实测值有非常显著的相关性。

(2) 河门口片区 6 个主要环境控制点 TSP 超

标,但其大气中尘污染的形成原因与主要影响因素各不相同;各控制点的主要污染物种类均不同,分别受面源、点源、集合面源影响;点源中贡献较大的五大污染源对各控制点的贡献较大;电力、水泥、焦化行业对各点影响不一。

(3) 在片区进行环境空气质量达标建设时,各环境控制点应采取不同的有针对性的污染治理措施,分别对不同污染物种类及污染行业采取不同的行动(如攀煤技校处对电力、水泥行业和集合面源进行治理),将取得事半功倍的效果。

[参考文献]

- [1] 攀枝花市环保局. 攀枝花市建成区大气环境容量的研究[R]. 2005:20-23.
- [2] 潘云仙,李宗恺,蒋维楣,等. 一个复杂地形扩散模式及其应用