

含焦油生物质气化气再燃还原 NO 的实验研究

刘春元¹, 罗永浩², 张睿智², 殷任豪²

(1. 上海应用技术学院 城市建设与安全工程学院, 上海 201418;

2. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用生物质气化再燃技术,在管式流动试验台上对上吸式生物质气化炉产生的含焦油生物质气化气再燃还原 NO 进行实验研究.结果表明,对应一定的生物质气流量,含焦油生物质气还原 NO 过程中存在最佳氧量;NO 还原效率随温度升高而增加,但氧气不足时温度过高容易使焦油聚合生成碳黑,导致还原效率下降;通过对比含焦油生物质气与单纯小分子气体还原 NO 的实验趋势,充分体现了焦油的突出作用.在本文实验范围内,含焦油生物质气还原 NO 效率最高达 80%,是适合生物质能资源化利用的一种很好的方式.

关键词: 生物质; 焦油; 还原 NO; 资源化利用

中图分类号: TK 6 **文献标志码:** A

Experimental Study on NO Reduction by Reburning of Biomass Gasification Syngas with Tar

LIU Chun-yuan¹, LUO Yong-hao², ZHANG Rui-zhi², YIN Ren-hao²

(1. College of Urban Construction and Safety Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The technology of biomass gasification for reburning was adopted and the experimental research on NO reduction by reburning of biomass gasification syngas with tar, produced from an updraft biomass gasifier, was carried out on a tubular flow reactor. The experimental results show that there is optimum oxygen content under a certain syngas flow rate. NO reduction efficiency increases with the rise of temperature, but soot generated leads to decline of NO reduction efficiency when oxygen is not enough under higher temperature. The effect of tar on NO reduction can be fully reflected by comparing the NO reduction tendency by using syngas with tar and light gases respectively. NO can be reduced efficiently by approximate 80% using the syngas with tar under the test condition, and is a proper way for the resource utilization of biomass.

Key words: biomass; tar; NO reduction; resource utilization

收稿日期: 2013-11-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2008AA05Z312)

第一作者: 刘春元(1976-),女,博士研究生.研究方向:生物质能的利用以及燃煤锅炉污染物排放. E-mail: chunyuanliu@sit.edu.cn

生物质能是一种理想的可再生替代能源^[1]. 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^[2-3].

相比较气化气,焦油分子量大,遇冷凝结,会对下游设备造成堵塞、腐蚀等损害. 虽然焦油是很好的化工原料,但生物质气化技术主要的目的是应用气化气,焦油是副产物,如果从生物质气化气中提取焦油这种副产物,工艺会相当复杂,造价也很高. 目前针对生物质气化焦油的研究多集中于其脱除的工艺及装置,但是从实施的效果来看,普遍面临焦油脱除效率偏低、成本高以及产生二次污染等问题. 因此,焦油成为气化技术大规模推广应用的瓶颈,其处理及资源化利用成为生物质能利用中亟待解决的重要课题之一^[4].

生物质焦油所含化合物种类繁多,大部分是苯的衍生物及多环芳烃^[5]. 焦油模型化合物热化学转化研究表明,焦油在高温下裂解经历开环过程,裂解产物有 CO, H₂, CO₂, C₁ - C₃ 等小分子烃类及非烃类气体^[6-12],这些物质当中的许多组分都有不同程度的还原 NO 的作用^[13-16]. 因此,焦油在高温的环境当中能够还原 NO. 如 Rüdiger 等^[17]的再燃实验发现,含焦油的煤热解气比不含焦油的煤热解气再燃

效果好. 段佳^[18]对模拟生物质气还原 NO 的实验结果也表明,焦油模型化合物甲苯的存在会促进生物质气化气还原 NO 的效果.

采用生物质气化再燃技术,将生物质气化后产生的含焦油气化气作为再燃燃料,还原燃煤过程中产生的大量 NO,既能解决焦油问题,又能减少 NO. 此技术对气化气中焦油的含量限制减少,可适当简化气化炉设计,对生物质及焦油来说都是一种很好的利用方式. 截至目前,生物质气化再燃的研究大多采用模拟生物质气^[18],由实际气化炉产生的含有众多焦油组分的生物质气再燃实验尚较少开展,而大量焦油的存在对气化气还原 NO 效果的影响尚不明确. 本文在自行搭建的生物质气化再燃实验台上,尝试用上吸式生物质气化炉产生的含焦油生物质气进行再燃实验,为生物质气化后与煤混烧这一技术的开发提供实验基础.

1 实验研究

1.1 实验原料

实验中的生物质原料为木屑颗粒,直径 0.6 cm,长 2~4 cm. 其工业分析和元素分析如表 1 所示.

表 1 木屑颗粒的工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of the wood pellet

工业分析/%				元素分析/%					热值/(MJ · kg ⁻¹)
Mt	V	FC	A	C	O	H	N	S	LHV
3.4	73.6	18.7	4.3	48.14	45.49	6.12	0.12	0.14	16.241

1.2 生物质气化再燃实验台

该实验台由小型批量式上吸式生物质气化炉与均相管流反应器组成(见下页图 1). 小型批量式上吸式生物质气化炉结构简单、运行方便,是为了产生含焦油生物质气化气而设计搭建. 气化炉本体内径为 10 cm,高 100 cm,为不锈钢管,其外部通过绝热材料保温以防止热量损失. 均相管流反应器为长度 80 cm 的刚玉管,内径 3.5 cm. 该反应器设计温度为 1 200 ℃,为外部电加热. 为了保证反应管的温度均匀性,采用两段控温方式. 气化炉和均相管流反应器之间用保温管路(200 ℃)连接,以防止焦油和水的冷凝.

1.3 实验条件

本次实验针对再燃研究中当量比及温度这两个主要因素对再燃效果的影响进行研究. 实验中气化气的主要组分包含 CO, H₂, CH₄, C_mH_n (代表其它

C₁₋₃ 烃)等,在产气组分比较平稳的 0~40 min 时间内,以上几种气体的体积分数分别为 18%, 15%, 1%~2%, 4% 左右^[4]. 结合我国燃煤锅炉 NO 的排放水平,本实验中 NO 进入体积分数为 10⁻³.

本文中当量比(equivalence ratio, 缩写为 ER)的定义为式(1),即

$$ER = \frac{c_{\text{fuel, inlet}} / c_{\text{O}_2, \text{inlet}}}{c_{\text{fuel, stoi}} / c_{\text{O}_2, \text{stoi}}} \quad (1)$$

式中, $c_{\text{fuel, inlet}}$, $c_{\text{O}_2, \text{inlet}}$ 分别为反应器进口处燃料和氧气的体积分数; $c_{\text{fuel, stoi}}$, $c_{\text{O}_2, \text{stoi}}$ 分别为化学计量燃烧时燃料和氧气的体积分数. 当量比实为过量空气系数的倒数,代表了燃料与氧气的配比情况.

NO 还原效率(NO reduction efficiency)的定义为式(2),即

$$\eta = \frac{NO_{\text{inlet}} - NO_{\text{outlet}}}{NO_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (2)$$

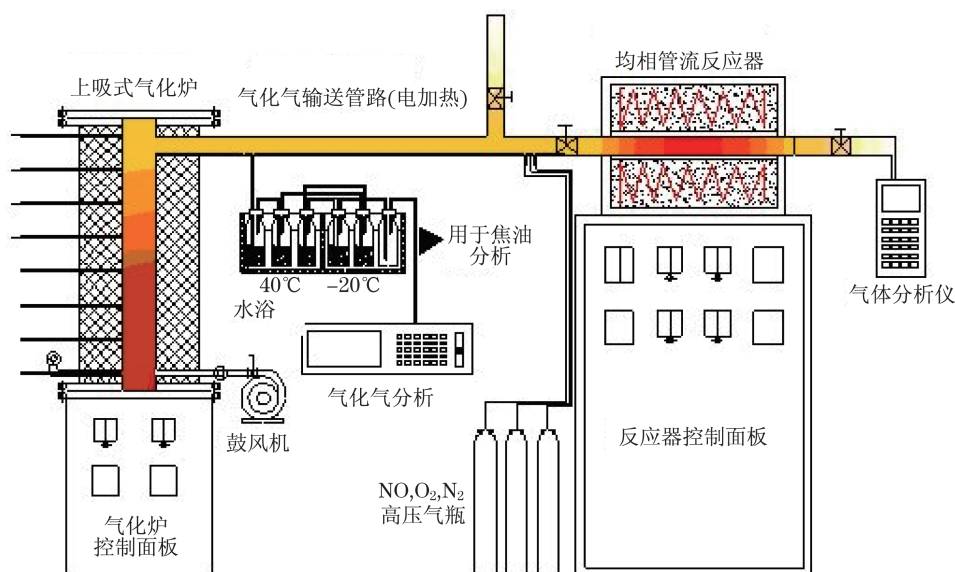


图 1 小型批量式生物质气化再燃试验台

Fig.1 Reburning test system for small batch size biomass gasification

式中, NO_{inlet} , NO_{outlet} 分别为反应器进口和出口处 NO 的体积分数.

2 实验结果

2.1 氧气的影响

氧气对含焦油生物质气再燃的影响不可忽视. 图 2 中给出了均相管流反应器温度为 900 °C、不同含焦油生物质气流量下, NO 还原效率随氧量的变化. 从图中可见其变化规律为: 特定生物质气流量下, 还原效率随着氧量的增加先增加, 而后又减少, 也即对应一定的生物质气流量, 含焦油生物质气还原 NO 过程中有一个最佳氧量. 图中生物质气量从 160 L/h 增加到 1 150 L/h 的过程中, 最佳还原效率所对应的氧量是逐渐增加的.

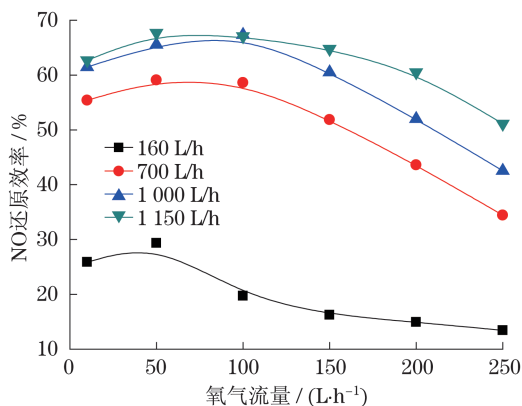


图 2 NO 还原效率随氧气流量的变化(900 °C)

Fig.2 NO reduction efficiency changing with oxygen flow rate at 900 °C

2.2 当量比的影响

图 3 给出了温度为 900 °C 时不同含焦油生物质气流量下, NO 还原效率随当量比的变化情况. 从图中可以看出, 生物质气流量一定时, NO 还原效率从当量比小于 1 的富氧条件到当量比为 1 的当量燃烧过程中增加很快; 而当量比大于 1 之后, 当量比继续增加还原效率变化不大. 另外, 生物质气流量为 160 L/h 时总体再燃效果较差, 而生物质气量增加到 700 L/h 的过程中还原效率增加很多, 此时再继续增加生物质气的量分别到 1 000 和 1 150 L/h, NO 还原效率仍有所提升, 但增加幅度越来越小. 例如从 1 000 增加到 1 150 L/h 时, 增加效果已经不是非常明显. 实验结果显示, 在生物质气流量达到 1 000 和 1 150 L/h, 当量比大于 1 时, 还原效率已经超过 60%.

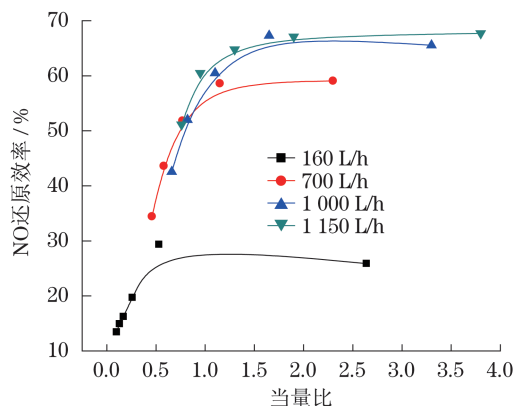


图 3 NO 还原效率随当量比的变化(900 °C)

Fig.3 NO reduction efficiency changing with equivalence ratio at 900 °C

2.3 温度的影响

图4给出了不同氧气流量下,还原效率随温度的变化.从中可见,氧气流量较大的情况,分别在150,200,250 L/h时,还原效率随温度升高而逐渐增加;但氧量较低的50 L/h和100 L/h,随温度升高还原效率在900~1100℃间逐渐升高;而超过1100℃时,还原效率又有所下降.这可能是因为氧量少导致了燃料的过富燃料状态,此时温度如果较高,焦油及其它小分子燃料发生聚合反应形成碳黑前驱物或者形成碳黑.另一方面氧量少也会导致反应体系中活性自由基缺乏,导致还原效率的下降.

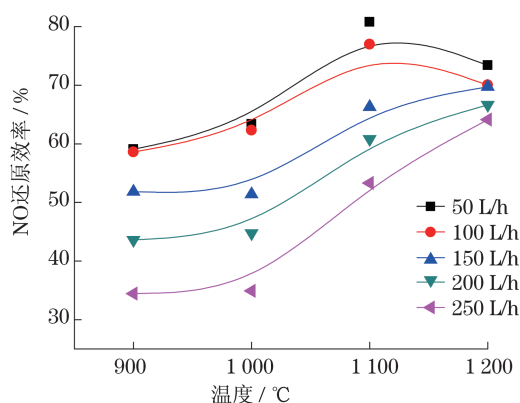


图4 NO还原效率随温度的变化

Fig.4 NO reduction efficiency changing with temperature

2.4 不同燃料还原 NO 对比

鉴于已有的再燃研究均针对小分子气体,为了突出焦油的作用,图5对比了文献中天然气($\text{CH}_4 > 90\%$)^[19]、小分子气体混合物($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 1/1/0.37/0.09/0.18$)^[20]与本文在1200℃下的实验结果.对比结果表明,小分子气体还原NO随当量比的变化趋势基本一致,即当量比小于1的富氧条件下还原NO的效果较差,从富氧到富燃料还原效果增加很快;到当量比大于1的富燃料条件时,还原NO的效果较好.而本文的实验结果显示含焦油生物质气还原NO的效果在当量比小于1时并没有象小分子气体那样低,这正说明了焦油在再燃中所起到的作用.

苯、苯酚是生物质气化焦油中的典型代表物^[21-22],图6更清楚地给出了小分子气体混合物($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 1/1/0.37/0.09/0.18$)、苯、苯酚两种典型焦油模型化合物以及本文的含焦油生物质气化气还原NO的实验结果.从对比图可见,1200℃下,苯在富氧时还原NO的效果最好;另外,富氧条件下苯酚还原NO的效率也高于小分子混

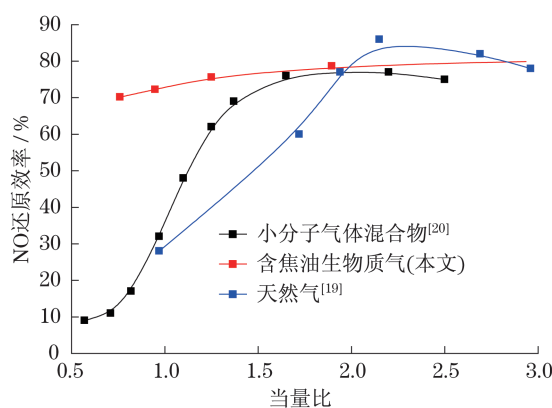


图5 含焦油生物质气与几种小分子气体还原 NO 趋势对比图(1200℃)

Fig.5 Comparison of NO reduction efficiency by using different fuels at 1200℃

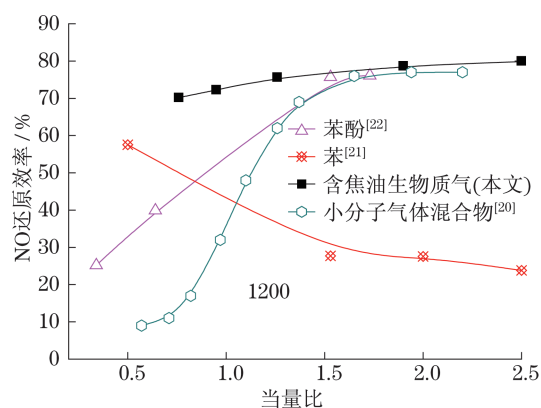


图6 含焦油生物质气、苯酚、苯以及小分子气体混合物还原 NO 趋势对比图(1200℃)

Fig.6 Comparison of NO reduction efficiency by using syngas with tar, phenol, benzene and light gas mixture at 1200℃

合物^[22].因此,可以说明,本文的含焦油生物质气再燃实验中大量焦油的存在是导致NO还原效果在富氧时候仍然较好的原因.

3 结束语

本文采用生物质气化再燃技术,在管式流动试验台上研究上吸式气化炉产生的含焦油的生物质气化气再燃还原NO的实验.本文实验条件下的研究结果表明此技术能减少NO排放80%左右,是适合生物质资源化利用的一种很好方式.

参考文献:

- [1] 杨正虎,袁益超,刘丰拯,等.生物质能系统研究及发展[J].上海理工大学学报,2004,26(1):35-41.

- [2] Reed T B, Gaur S. Survey of biomass gasification, gasifier projects and manufacturers around the world[M]. Golden, CO: Biomass Energy Foundation Press, 1998.
- [3] Reed T B, Gaur S. A survey of biomass gasification [M]. Golden, CO: Biomass Energy Foundation Press, 1999.
- [4] 张全国, 徐国强, 杨群发, 等. 生物质焦油热物理特性研究[J]. 华中农业大学学报, 2001, 20(5): 493 - 496
- [5] 刘春元, 罗永浩. 氧气对生物质气化气及焦油成分影响的实验研究[J]. 上海理工大学学报, 2014, 36(4): 32 - 37
- [6] Alzueta M U, Glarborg P, Dam-Johansen K. Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2000, 32(8): 498 - 522.
- [7] Brezinsky K. The high-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1986, 12(1): 1 - 24.
- [8] Dagaut P, Pengloan G, Ristori A. Oxidation, ignition and combustion of toluene: experimental and detailed chemical kinetic modeling [J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4: 1846 - 1854.
- [9] Sivaramakrishnan R, Tranter R S, Brezinsky K. A high pressure model for the oxidation of toluene [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1165 - 1173.
- [10] Tian Z Y, Pitz W J, Fournet R, et al. A detailed kinetic modeling study of toluene oxidation in a premixed laminar flame [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(1): 233 - 241.
- [11] Lovell A B, Brezinsky K, Glassman I. The gas phase pyrolysis of phenol [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1989, 21(7): 547 - 560.
- [12] Manion J A, Louw R. Rates, products, and mechanisms in the gas-phase hydrogenolysis of phenol between 922 and 1175 K [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(9): 3563 - 3574.
- [13] Dagaut P, Lecomte F, Chevailler S, et al. Experimental and kinetic modeling of nitric oxide reduction by acetylene in an atmospheric pressure jet-stirred reactor [J]. Fuel, 1999, 78(11): 1245 - 1252.
- [14] Dagaut P, Lecomte F, Chevailler S, et al. The reduction of NO by ethylene in a jet-stirred reactor at 1 atm: experimental and kinetic modeling [J]. Combustion and Flame, 1999, 119(4): 494 - 504.
- [15] Dagaut P, Luche J, Cathonnet M. Reduction of NO by propane in a JSR at 1 atm: experimental and kinetic modeling [J]. Fuel, 2001, 80(7): 979 - 986.
- [16] Glarborg P, Kristensen P G, Dam-Johansen K. Nitric oxide reduction by non-hydrocarbon fuels. Implications for reburning with gasification gases [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(4): 828 - 838.
- [17] Rüdiger H, Kicherer A, Greul U, et al. Investigations in combined combustion of biomass and coal in power plant technology [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(3): 789 - 796.
- [18] 段佳. 生物质气化焦油还原 NO 的实验研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [19] Prada L, Miller J. Reburning using several hydrocarbon fuels: a kinetic modeling study [J]. Combustion Science and Technology, 1998, 132(1/2/3/4/5/6): 225 - 250.
- [20] Dagaut P, Lecomte F. Experiments and kinetic modeling study of NO-reburning by gases from biomass pyrolysis in a JSR [J]. Energy & Fuels, 2003, 17(3): 608 - 613.
- [21] Zhang R Z, Liu C Y, Yin R H, et al. Experimental and kinetic study of the NO-reduction by tar formed from biomass gasification, using benzene as a tar model component [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 92(1): 132 - 138.
- [22] 刘春元. 含焦油生物质气再燃还原 NO 的实验与机理研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.

(编辑: 丁红艺)