

生物质热解与气化制氢研究进展

应浩,余维金,许玉,孙云娟,高一苇,王燕杰

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,生物质化学利用国家工程实验室,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,江苏省生物质能源与材料重点实验室,江苏南京210042)

摘要:介绍了生物质热解与气化制氢的原理和相应国内外研究进展,并提出了存在的问题和对未来的展望。

关键词:生物质;热解;气化;制氢

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0053-05

Research progress on hydrogen-rich gas production via pyrolysis and gasification of biomass

YING Hao, YU Wei-jin, XU Yu, SUN Yun-juan, GAO Yi-wei, WANG Yan-jie

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab of Forest Chemical Engineering, SFA, Key Lab of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: The principle of hydrogen-rich gas production via pyrolysis and gasification of biomass is introduced. The corresponding research progress at home and abroad is reviewed. The existing problems and the prospects in the future are put forward as well.

Key words: biomass; pyrolysis; gasification; hydrogen-rich gas production

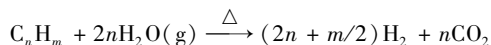
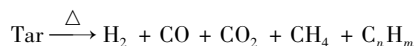
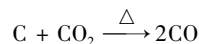
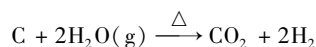
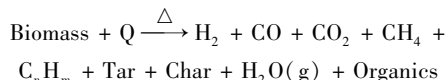
随着化石能源的逐渐枯竭,人们一直在探索和寻找一种新的能源去替代化石能源,近年来氢能逐渐被人们所关注。氢能是一种极为优越的新能源,其优势有2点:①燃烧热值高,其热值达142.3 MJ/kg,每千克氢燃烧后产生的热量,相当于汽油燃烧产热的3倍,酒精燃烧产热的3.9倍,焦炭燃烧产热的4.5倍;②燃烧产物是水,能够实现真正意义上的“零排放”,是世界上最干净的能源,同时也被誉为21世纪最重要的绿色能源。

目前,工业上比较成熟的制氢工艺有水电解法、水煤气转化法、重油及天然气水蒸汽催化转化法等。但这些方法都存在工艺条件苛刻、制氢效率低、生产成本高等缺点。生物质制氢是一种高效、节能、环保的制氢方法,生物质自身是氢的载体,由C、H、O、N和S等元素组成,其中H元素的质量分数为6%,相当于1 kg生物质可产生0.672 m³的气态氢,占生物质总能量的40%以上^[1]。

生物质制氢主要有2种方法:方法一是微生物法,微生物法制氢又分为厌氧发酵制氢和光合生物制氢;方法二是热化学转化法,热化学转化法制氢分为热解制氢、气化制氢、超零界制氢。本文中主要围绕生物质热解与气化法制氢展开叙述。

1 生物质热解与气化制氢原理

生物质热解制氢是以生物质(木屑、稻壳、秸秆等)为原料,在隔绝空气或氧气的条件下加热生物质,使其转化为富氢燃气的过程。其中,气体中还含有CO、CO₂、CH₄和其他碳氢化合物。根据热解温度的不同可以划分为低温慢速热解(<500℃),产物以木炭为主;中温快速热解(500~650℃),产物以生物油为主;高温闪速热解(700~1100℃),产物以可燃气体为主^[2]。生物质热解制氢是一个非常复杂的热化学转化过程,主要发生如下5步反应,这些反应易受到热解温度、压力、反应时间、催化剂等诸多因素的影响。



生物质气化制氢以生物质(木屑、稻壳、秸秆等)为原料,在气化炉(固定床、流化床、气流床等)

内,高温下通过气化介质(空气、氧气、水蒸汽等)与生物质进行反应,使其转化为富氢燃气的过程。生物质气化制氢温度一般为 800 ~ 1 000℃,该温度下生物质可以完全转化为 H₂ 和 CO(理想状态),但实际状态下还生成了 CO₂、CH₄ 和其他碳氢化合物。生物质气化制氢的主要影响因素为气化温度、停留时间、压力、催化剂、物料特性等。生物质气化制氢工艺一般分为原料的预处理、气化制氢、气体净化等,其简单工艺流程可用图 1 表示。

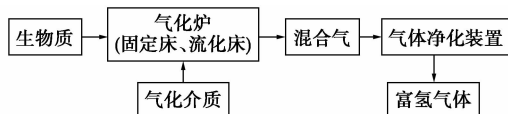


图 1 生物质气化制氢工艺

2 生物质热解制氢

近年来,国内外相关学者探索了以农业废弃物、林业废弃物、城市生活垃圾、生物油等为原料,通过热解制取富氢燃气,为了提高氢气的产量,在反应器设计、反应参数、开发新型催化剂等方面做了大量的研究。

2.1 国内研究现状

杨帆^[3]以城市生活垃圾为原料,在小型外热式固定床反应器中研究了催化剂(纳米 NiO/ γ -Al₂O₃、纳米 NiO/赤泥)、温度、进料速度对城市生活垃圾催化热解产气、产氢的影响规律,研究表明,热解温度在 750 ~ 900℃,2 种催化剂催化条件下,产气量和氢气含量均随着温度的升高明显提升,并在 900℃ 达到最大值;该温度下,螺旋进料器的进料速度为 30 r/min、纳米 NiO/ γ -Al₂O₃ 为催化剂时,产气量和氢气体积分数分别为 1.16 L/g 和 54%;纳米 NiO/赤泥为催化剂时,产气量和氢气体积分数分别为 1.02 L/g 和 42.1%。

孔黎红等^[4]以水葫芦为原料,在自制的固定床反应器中进行了快速催化热解制氢研究,考察了反应温度及 4 种催化剂(NaCl、Na₂CO₃、KOH 和分子筛 HZSM-5)在不同反应温度下对热解气产率、气体成分及 H₂ 产率的影响,研究表明,无催化剂条件下,随着反应温度的升高,热解气产率、H₂ 的体积分数及产率上升;催化剂的添加能够改变热解气中各成分的含量。除 Na₂CO₃ 外,在其他 3 种催化剂作用下,H₂ 的体积分数显著提高,CO₂ 的体积分数显著下降,CO 的体积分数有所下降,CH₄ 的体积分数有所提高。

王晓磊等^[5]分别采用单模微波炉和电加热管式炉对污泥热解过程进行了实验研究,分析了污泥粒径、含水率、热解温度和微波吸收剂形态等参数对热解产物分布特性和气体组分体积分数的影响规律和机理,研究表明,粒径在 0 ~ 5.00 mm,污泥粒径大小对污泥微波热解产物分布无明显影响,但粒径减小可以提高 H₂ 和 CO 体积分数,当粒径从 2.50 ~ 5.00 mm 减小至 < 0.45 mm, H₂ 和 CO 体积分数分别从 31% 和 17% 上升至 34% 和 22%。

王明峰等^[6]以稻壳为原料,在自行研制的生物质连续热解反应装置上进行了稻壳连续热解和二次催化裂解制氢试验研究,考察了 Fe/Al 催化剂焙烧温度及二次催化裂解温度对裂解气中 H₂ 体积分数和裂解液体组分的影响,研究表明,Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ 催化剂对 H₂ 有较大的选择性,当 Fe/Al = 0.7,催化剂煅烧温度为 550℃、二次裂解温度为 700℃ 时, H₂ 产率达到 34.8%。

王天岗等^[7]以稻壳粉为原料,研究了温度为 550 ~ 850℃,对生物质热解的 3 种产物——气体、焦油和木炭分开收集并进行分析。研究表明,随着热解温度的升高,氢气的产量增加;在一定温度范围内,反应时间越长,产氢量越大。

张秀梅等^[8]在自制的固定床反应器上,考察了秸秆和锯屑的热解行为,研究了 5 种金属氧化物(FeO、Al₂O₃、MnO、Cr₂O₃ 和 CuO)和 2 种碳酸盐(Na₂CO₃、CaCO₃)催化剂的催化效果,研究表明,温度从 500℃ 提高到 850℃,秸秆和锯屑的热解气产率分别从 29.0% 提高到 40.6%、35.0% 提高到 46.5%,而对应的富氢气体的体积分数分别从 41.2% 提高到 48.2%、40.6% 提高到 47.0%。

2.2 国外研究现状

Blanco 等^[9]以城市生活垃圾为原料,通过自制的 Ni/SiO₂ 催化剂进行催化热解制氢实验研究,研究表明,通过凝胶-溶胶法制备的 Ni/SiO₂ 催化剂,在 700℃ 下煅烧后具有较高的比表面积(347 m²/g)和较大的孔径(12.50 nm),也导致最高 H₂ 产率催化活性,获得体积分数 60% H₂;而通过结合凝胶-溶胶法与相分离法制备的 Ni/SiO₂ 催化剂,在 900℃ 煅烧后获得最低 H₂ 体积分数为 42%。

Ansari 等^[10]以甘蔗渣为原料,通过微乳液法合成纳米催化剂 12% Ni、6% Fe/ γ -Al₂O₃,在双床微反应器中进行了甘蔗渣的催化热解实验研究,研究表明,在纳米催化剂 12% Ni、6% Fe/ γ -Al₂O₃ 的存在下,热解气中 H₂ 摩尔分数为 15.3%,CO 摩

尔分数为 45.7%, CO_2 摩尔分数为 31.6%, 还含有一些碳氢化合物。

Shoja 等^[11]以甘蔗渣为原料,在双床微反应器中进行了甘蔗渣的热解实验研究,考察了反应时间(20~40 min)、反应温度(600~900℃)、填充床高度(40~100 mm)对产品(焦炭、焦油和气体)产率和气体(H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_nH_m)组成的影响,研究表明,热解温度约 850℃,反应时间 30 min,填充高度为 100 mm 时,可以获得富含 H_2 和 CO 、低含量 CO_2 和碳氢化合物气体。

Hao 等^[12]在双粒子粉末流化床中进行了植物类生物质催化热解实验,考察了各种操作条件下热解产品的产率及其分布情况,研究表明,在 1 173 K,无催化剂的条件下,从木质生物质释放的挥发分的量取决于热解温度, H_2 的收率为 13.8 g/kg(干燥无灰基生物质);在 723 K, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂存在下,洁净可燃气体占总气体产量的体积分数 91.25%,其组成(体积分数)为 49.73% 的 H_2 、34.50% 的 CO 和 7.03% 低分子质量烃类气体; H_2 和 CO 的收率分别为 33.6 g/kg(干燥无灰基生物质)和 326.3 g/kg(干燥无灰基生物质)。

Wei 等^[13]在自由落体反应器中进行了 4 种生物质(豆秸、烟秆、松木屑、杏核)的快速热解实验研究,研究表明, H_2 、 CO 、 CH_4 的含量随着反应温度的升高而增加, CO_2 的含量呈相反趋势,当热解温度为 800℃,豆秸($\text{H}_2 + \text{CO}$)干气体摩尔分数达 72.4%,松木屑($\text{H}_2 + \text{CO}$)干气体摩尔分数达到 71.8%。

Li 等^[14]以豆秸和杏核为原料,在自由落体反应器中进行了快速热解实验,热解温度为 500~800℃,研究表明,随着温度从 500℃ 升高到 800℃,豆秸热解产品气中 H_2 的摩尔分数从 3.2% 增加到 28.2%,杏核热解产品气中 H_2 的摩尔分数从 2.4% 增加到 17.8%;在 800℃ 下,豆秸热解产品气中($\text{CO} + \text{H}_2$)的总摩尔分数达 65.4%,杏核热解产品气中($\text{CO} + \text{H}_2$)的总摩尔分数达 55.6%。

Chen 等^[15]以秸秆和木屑为原料,在热解温度 500~850℃ 下,对 CaO 、 FeO 、 Al_2O_3 、 MnO 、 Cr_2O_3 和 CuO 的催化效率进行了研究,研究表明,除 CuO 外,其他催化剂对氢气的产生都有促进作用,在 850℃, Cr_2O_3 催化木屑时氢气收率可达 56%。

Demirbas^[16]以橄榄树皮、棉花籽壳和工厂废茶叶作为生物质原料,采用裂解前浸渍方法,在 770、925、975、1 025 K 温度下考察了 ZnCl_2 、 Na_2CO_3 和

K_2CO_3 催化剂对制氢的影响,研究表明,当温度为 1 025 K, ZnCl_2 用量为质量分数 13% 时,橄榄树皮、棉花籽壳、工厂废茶叶最大产氢率分别为 70.3%、59.9% 和 60.3%; Na_2CO_3 、 K_2CO_3 作为催化剂时,催化热解制氢取决于生物质种类;对棉花籽壳和废茶叶的催化效果 Na_2CO_3 大于 K_2CO_3 ,而对于橄榄树皮 K_2CO_3 的催化效果大于 Na_2CO_3 。

3 生物质气化制氢

生物质气化制氢技术一直以来备受国内外的广泛关注和重视,国外在生物质气化制氢方面研究比较早,主要集中在美国、日本、欧洲等发达国家,而国内相对起步较晚,目前大多还处在实验室研究阶段。近年来,中国科学院广州能源研究所、中国科学院工程热物理研究所、华东理工大学、西安交通大学、大连理工大学等研究单位在生物质气化制氢方面加大了研究力度,同时也取得了一些显著成果。

3.1 国内研究现状

张艳丽等^[17]在固定床反应器内进行了污泥热解残渣水蒸汽气化制取富氢燃气的研究,考察了反应温度、固相停留时间、水蒸汽流量及催化剂对气化效果及气体产物组成的影响,研究表明,随着反应温度的升高,气体产率由 0.096 7 m^3/kg 逐渐增加到 0.460 0 m^3/kg ,燃气中 H_2 体积分数由 17.87% 逐渐增加到 52.44%;在最佳固相停留时间为 15 min 时,气体产率达到 0.540 m^3/kg ;最佳水蒸汽流量为 1.19 g/min,此时产气量达到最大值 0.61 m^3/kg , H_2 体积分数为 64.7%;添加催化剂有利于气体中 H_2 体积分数的提高。

李琳娜等^[18]在固定床反应器内进行了木屑高温水蒸汽气化的实验研究,考察了反应温度(750~1 050℃)及水蒸汽流量(0~1.5 g/min)对燃气组分、产氢率、燃气热值(QLHV)等气化过程评价指标的影响,研究表明,较高的反应温度和加入适量的水蒸汽有利于氢气的产生,但随着反应温度的升高和水蒸汽流量的增加会使燃气热值降低;在 1 000℃ 时,水蒸汽流量为 1.02 g/min 时,燃气中氢气体积分数可达 51.03%,产氢率为 71.08 g/kg(干燥基),为理论最大产氢率(172.02 g/kg)的 41.32%。

张尤华等^[19]对生物质低温气化及催化重整制氢进行了研究,研究表明,在气化温度 600℃、气相停留时间 16 s、催化重整温度 900℃、GHSV =

1 716 h⁻¹、催化剂粒径 > 5 mm 时,可获得 1 447.32 mL/g 的氢气产率、47.50 mL/g 的 CO 产率和 7.20 mL/g 的甲烷产率。

武琛等^[20]搭建了可实现在定压条件下连续给料的实验台,研究表明,温度为 923 K,当压力 > 1 MPa 时连续气化反应能够持续地进行;923 K、2.0 MPa 时系统运行平稳后生成气体成分中 H₂ 和 CH₄ 的体积分数可达到 92%,其中,氢气为 79%;再增大压力,氢气体积分数有所下降,但碳转化率略有增加,即产气量略有增加。

谢玉荣等^[21]以麦秸为原料,采用管式气化炉进行生物质蒸汽气化制取富氢气体实验研究,在非催化气化实验基础上,选取 NiO、纯 Fe 粉以及橄榄石 (FeMg)₂SiO₄ 这 3 类催化剂来提高氢含量,研究表明,气化反应温度在 700 ~ 950℃,氢体积分数达到 45% 以上,添加 Fe 时达到了 60% 以上;非催化时,氢产率达到 60 g/kg;添加催化剂时,Fe 粉催化效果最好,最大产氢率达到 119 g/kg;NiO 次之,相比非催化时可提高 40%;而橄榄石催化作用明显低于前两者。

吕鹏梅等^[22]在自热式下吸式气化炉反应器内进行了生物质下吸式气化炉富氧/水蒸汽及空气气化的制氢特性研究,研究表明,与空气气化相比,富氧/水蒸汽气化可显著提高氢产率和产气热值;在实验条件范围内,最大氢产率达到 45.16 g/kg,最大低位热值达到 11.11 MJ/m³;在富氧/水蒸汽气化条件下,燃气中 H₂ + CO 体积分数达到 63.27% ~ 72.56%,高于空气气化条件下的 52.19% ~ 63.31%。

3.2 国外研究现状

Phuhiran 等^[23]以桉树为原料,在两段式固定床反应器中进行了桉树水蒸汽催化气化实验研究,气化温度为 500 ~ 650℃,水蒸汽分压为 16、30、45 kPa,镍负载泰国褐煤焦炭作为催化剂,研究表明, H₂ 的产率随着温度的升高而增加,从 26.94% 增加到 46.68%,而 CO 摩尔分数急剧下降,从 70.21% 降到 37.71%;当气化温度为 650℃ 时, H₂ 的产率达到最高,为 46.68%。

Wang 等^[24]以烟煤为原料,在鼓泡流化床中进行了水蒸汽催化气化制氢实验,探索了温度、压力、H₂O/C、CaO/C 的影响,研究表明,升高温度、压力和 H₂O/C 有利于产氢,在温度为 750℃、压力为 0.4 MPa、[Ca]/[C] = 1、[H₂O]/[C] = 2 的条件

下,产氢体积分数可以达到 78%。

Li 等^[25]探索了在固定床反应器中水蒸汽流量和温度对生物质气化实验的影响,温度为 800 ~ 1 435℃。研究表明,随着温度的升高,氢气的产量先增加后减少,然后再增加并在 917℃ 下出现最大值;温度在 1 018 ~ 1 435℃ 时,氢气产量随着温度的升高而增加。氢的最大体积分数和产氢率分别为 60% 和 76%。

Huang 等^[26]以木屑为原料,在连续进料流化床内进行了空气催化气化实验研究,研究表明, CaO 催化剂气化条件下, H₂ 产率提高了 28.4%, Fe 与 CaO 的协同效应使 H₂ 的产率增加了约 70.4%。

Li 等^[27]以稻壳为原料,在固定床反应器中进行了稻壳空气-水蒸汽催化气化实验,考察新开发的纳米 NiO/γ-Al₂O₃ 催化剂的催化效果,研究表明,在 800℃ 下,焦油去除率达到 99%,气体产率显著增加,特别是产品气中 H₂ 的体积分数明显提高超过 10%。

Acharya 等^[28]利用固定床研究了 CaO 对木屑水蒸汽气化的催化性能,考察了不同的操作参数 steam/biomass、温度、CaO/Biomass,研究表明,当温度为 670℃, steam/biomass = 0.83, CaO/Biomass = 2 时, H₂ 的体积分数达到 54.43%,且在 CaO/Biomass = 2 条件下, CO₂ 的体积分数与无 CaO 的气化相比下降了 93.33%。

Skoulou 等^[29]以橄榄壳为原料,在固定床反应器中进行了橄榄壳水蒸汽气化实验研究,考察了温度在 750 ~ 1 050℃,停留时间为 120 ~ 960 s 对气化反应的影响,研究表明,在 1 050℃ 时,可以获得热值为 13.62 MJ/m³ 的燃气,燃气中 H₂ 和 CO 的物质的量之比为 4, H₂ 的体积分数为 40%。

Hu 等^[30]以杏核为原料,在固定床反应器内进行了白云石和橄榄石 2 种催化剂的杏核水蒸汽催化气化实验研究,考察了反应温度、S/B (水蒸汽/生物质)、催化剂粒径、煅烧的催化剂等影响因素,研究表明,煅烧的橄榄石和白云石的催化活性均高于天然的,在 850℃, S/B 为 0.8, 煅烧白云石催化剂条件下,潜在氢收率为 130.9 g/kg (干燥无灰基生物质),为理论氢收率 (152 g/kg) 的 86.1%;在 800℃, S/B 为 0.8, 煅烧橄榄石催化剂条件下,得到的潜在氢收率为 67.7 g/kg (干燥无灰基生物质),是理论值的 44.5%。

4 存在的问题及展望

通过介绍生物质热解与气化制氢的原理与国内外研究现状,总结出以下几点不足。

(1)生物质热解制氢技术具有工艺简单、能源利用效率高等优点,在使用催化剂的条件下,热解气中 H_2 的体积分数一般在 30% ~ 50%,由于载气 (N_2 、He 等)的加入使得热解气的热值降低,限制了它的进一步利用。热解过程还会有焦油的产生,焦油不仅腐蚀和堵塞管道,还会造成环境污染等问题。

(2)生物质气化制氢技术最大的优点是产生的 H_2 含量高、燃气热值高。在使用催化剂的条件下,气化产气中 H_2 的体积分数一般在 40% ~ 60%,气化过程同样有焦油的产生,如何解决焦油问题对生物质气化制氢具有决定性意义。

(3)大量的实验研究表明,温度和催化剂对热解与气化制氢至关重要。目前国内外研究较多的催化剂主要有以下 5 类:①天然矿石类,如白云石、橄榄石等;②镍基催化剂;③碳酸盐类,如 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $CaCO_3$ 等;④金属氧化物类,如 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 等;⑤其他类,如 $ZnCl_2$ 、复合催化剂等。其中,催化效果比较好的主要有白云石和镍基催化剂,这 2 种催化剂应用比较广泛而且催化活性较高。但镍基催化剂由于价格昂贵,造成生产成本低,所以在生物质热解与气化制氢中很少被应用,而白云石催化剂存在 3 个很大的缺陷:①自身强度低,很容易破碎成粉末,造成管路的堵塞;②随着反应的进行,反应活性逐渐降低,使用寿命短;③高温下易分解释放出 CO_2 ,不利于反应的正向进行。

目前,研究和开发出一种新型有效的催化剂,提高 H_2 产量,降低热解温度,促进焦油裂解,将对生物质热解与气化制氢工艺的开发与应用具有很大的推动作用。如果可以实现热解与气化工业化制氢可大大降低生产成本,不仅可以缓解能源危机,而且对社会的可持续发展具有重要意义,生物质热解与气化制氢将会是未来的发展趋势。

参考文献

[1] Zhu X F, Zheng J L, Guo Q X, *et al.* Pyrolysis of rice husk and sawdust for liquid fuel[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(2):392-396.

[2] 刘荣厚,牛卫生,张大雷.生物质热化学转换技术[M].北京:化学工业出版社,2005:164.

[3] 杨帆.城市生活垃圾催化热解制氢实验研究[J].广东化工,

2014,41(1):108-109,111.

[4] 孔黎红,陈明强,刘少敏.生物质快速催化热解制氢的研究[J].*化学与生物工程*,2013,30(1):43-46.

[5] 王晓磊,邓文义,于伟超,等.污泥微波高温热解条件下富氢气体生成特性研究[J].*燃料化学学报*,2013,41(2):243-251.

[6] 王明峰,许细微,李伯松. $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化裂解生物质制氢研究[J].*可再生能源*,2010,28(4):49-53.

[7] 王天岗,孙立,张晓东,等.生物质热解释氢的实验研究[J].*山东理工大学学报*,2006,20(5):41-43.

[8] 张秀梅,陈冠益,孟祥梅.催化热解生物质制取富氢气体的研究[J].*燃料化学学报*,2004,32(4):446-449.

[9] Blanco P H, Wu C F, Williams P T. Influence of Ni/SiO₂ catalyst preparation methods on hydrogen production from the pyrolysis/reforming of refuse derived fuel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(11):5723-5732.

[10] Ansari M H, Jafarian S, Tavasoli A, *et al.* Hydrogen rich gas production via nano-catalytic pyrolysis of bagasse in a dual bed reactor[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, 19:279-286.

[11] Shoja M, Babatabar M A, Tavasoli A, *et al.* Production of hydrogen and syngas via pyrolysis of bagasse in a dual bed reactor[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(4):639-644.

[12] Hao Q L, Wang C, Lu D Q, *et al.* Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(17):8884-8890.

[13] Wei L G, Xu X P, Zhang L, *et al.* Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(10):863-871.

[14] Li S G, Xu S P, Liu S Q, *et al.* Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8/9/10):1201-1211.

[15] Chen G, Andries J, Spliethoff H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(14):2289-2296.

[16] Demirbas A. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples[J]. *Fuel*, 2001, 80(13):1885-1891.

[17] 张艳丽,肖波,胡智泉,等.污泥热解残渣水蒸气气化制取富氢燃气[J].*可再生能源*,2012,30(1):67-71.

[18] 李琳娜,应浩,涂军令,等.木屑高温水蒸气气化制备富氢燃气的特性研究[J].*林产化学与工业*,2011,31(5):18-24.

[19] 张允华,辛善志,张素平.生物质低温气化及催化重整制氢[J].*石油化工*,2010,39(11):1198-1203.

[20] 武琛,赵丽凤,田文栋,等.木屑/CaO 与水蒸汽连续气化制氢的实验研究[J].*太阳能学报*,2008,29(9):1140-1143.

[21] 谢玉荣,肖军,沈来宏,等.生物质催化气化制取富氢气体实验研究[J].*太阳能学报*,2008,29(7):888-893.

[22] 吕鹏梅,袁振宏,吴创之,等.生物质下吸式气化炉气化制备富氢燃气实验研究[J].*化学工程*,2007,35(5):25-29.

别,煤炭中的汞含量也不尽相同。我国的王启超、陈冰如等一些学者对不同地区不同等级煤中汞的含量做了细致的研究并得出了不同的结论。陈冰如等^[10]认为我国煤中汞含量的范围为0.3~15.9 mg/kg;王起超等^[11]对我国各个地区燃煤汞排放清单估算后认为煤中汞的平均含量为0.22 mg/kg;Feng等^[12]采用的是我国煤中汞平均含量为0.3 mg/kg。大多数认为中国煤炭中汞的平均含量为0.22 mg/kg。不同区域的煤中汞含量可能有较大的差别,如河南、北京、贵州产的煤中汞含量普遍高于平均水平(≥ 0.3 mg/kg),其中贵州的煤炭中汞含量可达0.52 mg/kg^[13],而新疆、江西、四川的煤中汞含量较低,都小于平均值。

1.2 燃烧过程中存在形态及其转化

一般而言,汞在不同燃烧时段的析出转化是按照下面过程进行的:送入炉膛中的煤经燃烧后产生1 000℃以上的高温环境,在高温的条件下煤中的汞(煤中的汞主要和无机矿物质结合存在,如硫磺、雄黄)^[14]以 Hg^0 的形态释放到炉膛内,因为 Hg^0 是此温度条件下唯一热力学稳定形态^[15],之后,烟气在传输的过程中温度不断降低,随着温度的变化汞的形态会发生改变,烟气中部分 Hg^0 在金属及其氧化物的催化作用下被均相氧化为 Hg^{2+} ,还有部分 Hg^0 和生成的 Hg^{2+} 在飞灰与固态产物上发生气固吸附作用变成颗粒态汞 Hg^p ,所以,在最终释放出来的废气中,汞有3种不同的形态。燃煤烟气中汞的转化受烟气成分的影响,不同的组分对汞的转化产生的作用不同。朱燕群等^[16]用数值模拟的方式研究了

不同烟气组分对汞转化的影响,结果表明, O_2 和HCl是有利于汞转化的,并且HCl的这种作用大于 O_2 。对于其他组分,NO对汞的氧化基本没什么影响,水蒸汽的存在可以抑制汞的氧化。烟气中3种不同形态汞的不同性质决定了各自的去除难易程度。 Hg^p 在经过颗粒物净化装置[如袋式除尘器(fabric filter, FF),静电除尘器等]后较容易被脱除,烟气中的 Hg^{2+} 具有水溶性,较容易在水中溶解形成盐类,所以通过湿法脱硫设备也很容易除去,大多数烟气脱汞技术都是基于此原理开发出来的。然而 Hg^0 因为其稳定性、高平衡蒸气压(25℃时0.25 Pa)和难溶于水(25℃时溶解度60 mg/m³)的特点,APCDs对 Hg^0 几乎不起什么作用,所以它是最终被释放到大气中的主要形态, Hg^0 占中国燃煤电厂汞释放量的66%~94%,而这一比例在美国德克萨斯州是67%^[17]。鉴于这种情况,现阶段烟气脱汞技术研究的重点应是如何提升 Hg^0 至 Hg^{2+} 的转化效率。

2 燃煤烟气脱汞技术

按照燃烧的不同阶段可以把燃煤烟气汞脱除技术分为3种,燃烧前脱汞、燃烧中脱汞和燃烧后脱汞。燃烧前脱汞技术主要指的是洗煤、选煤技术,洗选煤的初衷是减少灰分,提升煤的品位,由于煤中的大部分汞以无机化合物的形式存在,所以在洗选煤的工艺过程中也可以除去部分的汞,常规的洗选煤技术能去除50%~80%的灰分,30%~40%的硫和约37%的汞^[18];燃烧中脱汞主要指的是通过研究

(上接第57页)

[23] Phuhiran C, Takarada T, Chaiklangmuang S. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of eucalyptus using nickel-loaded Thai brown coal char catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(8): 3649-3656.

[24] Wang Q H, Rong N, Fan H T, et al. Enhanced hydrogen-rich gas production from steam gasification of coal in a pressurized fluidized bed with CaO as a CO₂ sorbent[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(11): 5781-5792.

[25] Li W N, Li Q H, Chen R, et al. Investigation of hydrogen production using wood pellets gasification with steam at high temperature over 800℃ to 1 435℃[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(11): 5580-5588.

[26] Huang B S, Chen H Y, Chuang K H, et al. Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012,

37(8): 6511-6518.

[27] Li J F, Liu J J, Liao S Y, et al. Hydrogen-rich gas production by air-steam gasification of rice husk using supported nano-NiO/-Al₂O₃ catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(14): 7399-7404.

[28] Acharya B, Dutta A, Basu P. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(4): 1582-1589.

[29] Skoulou V, Swiderski A, Yang W, et al. Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG)[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(8): 2444-2451.

[30] Hu G, Xu S P, Li S G, et al. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(5): 375-382. ■