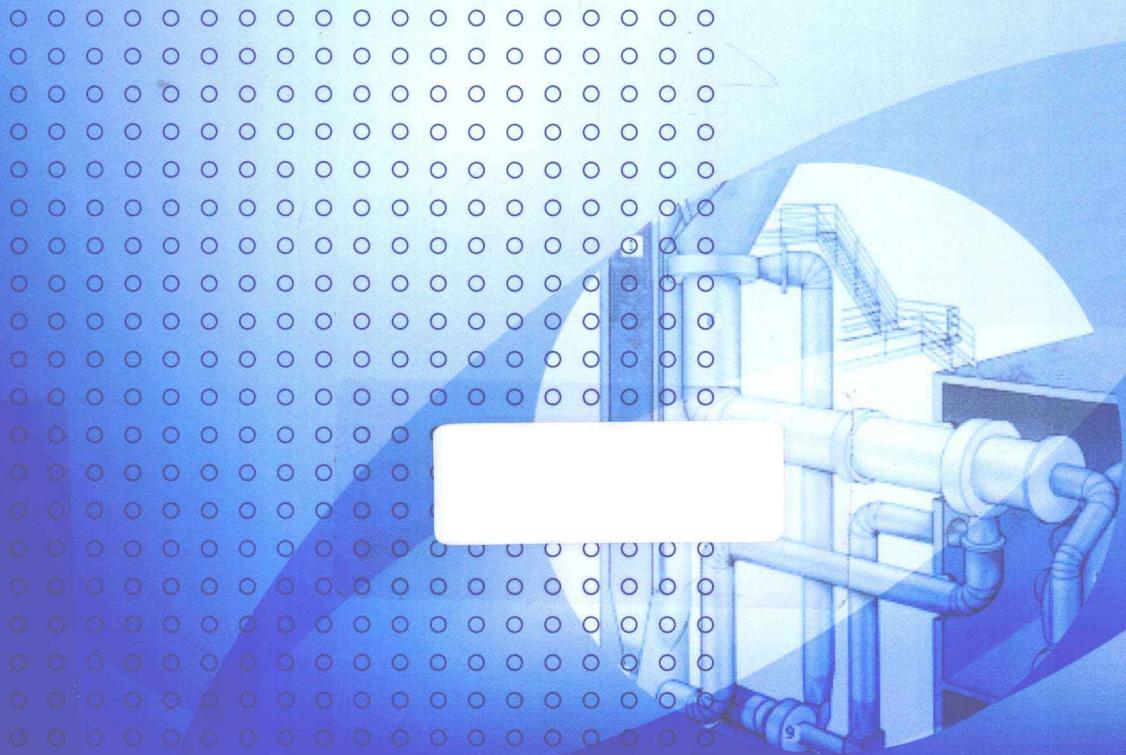


SHENGWUZHI REJIE QIHUA
YUANLI YU JISHU

生物质热解气化 原理与技术

孙立 张晓东 编著



化学工业出版社

生物质热解气化 原理与技术

孙立 张晓东 编著



· 北京 ·

本书系统地介绍了生物质热解气化原理与技术，内容包括固体生物燃料及生物质燃料化学，生物质热解原理及慢速热解、常速热解、快速热解技术，生物质气化原理及固定床气化炉、流化床气化炉，生物质燃气净化、燃烧和燃气动力装置等内容。

本书可供从事生物质热化学转换研究和技术开发的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也可供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物质热解气化原理与技术/孙立，张晓东编著。
北京：化学工业出版社，2013.1

ISBN 978-7-122-15890-1

I. ①生… II. ①孙… ②张… III. ①生物能-热
解气化 IV. ①TK6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 282370 号

责任编辑：刘兴春
责任校对：边 涛

文字编辑：孙凤英
装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 519 千字 2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：85.00 元

版权所有 违者必究

| 前言 |

| FOREWORD |

生物质是分布广泛、资源丰富的可再生能源，又是环境友好的低碳能源，对社会和经济可持续发展具有重要的作用。生物质热解气化具有良好的原料适应性和高的能源转换效率，经过科学家和工程师们的长期努力，已经发展成为一个丰富多彩的技术门类，出现了形式多样的装置和工程实例，生产出热力、电力、液体燃料、气体燃料等多种多样的二次能源，还有许多新技术在开发之中。

本书系统地介绍了生物质热解气化原理与技术，全书分五个部分共十三章：第一部分介绍了固体生物燃料和生物质燃料化学；第二部分为生物质热解原理与过程，以及慢速热解、常速热解、快速热解技术和应用；第三部分涉及生物质气化原理与过程，以及固定床气化炉和流化床气化炉的设计要点和应用；第四部分为生物质燃气净化；第五部分对生物质燃气燃烧与热应用和燃气动力装置进行了介绍。

基于编著者在生物质热解气化方面的科研工作经验和对技术的认知，本书尽可能详尽地从基础知识、研究与实验方法、主要装置设计方法、技术应用等方面介绍了生物质热解气化和相关技术，并尽可能搜集了国内外的研究成果，介绍了较多工程应用实例，希望能为该领域研究人员和工程技术人员提供系统的知识和可参考的基础数据。

本书编著过程中，得到了山东省科学院能源研究所同事们的关心、鼓励和大力支持，书中许多内容是山东省生物质气化技术重点实验室团队集体智慧的成果和长期科研工作的积累，许多同事为本书写作提供了帮助，在此表示衷心的感谢。

本书编著过程中，参考和引用了国内外大量文献资料，在此向这些文献作者表示深深的谢意。

本书内容涉及的学科较多，限于编著者水平和编著时间，书中不足和疏漏之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编著者

2012年9月

Page 001

第一章 绪论

第一节 生物质热解气化技术的发展.....	1
一、基本技术形式.....	1
二、发展历史和现状.....	4
第二节 生物质热解气化技术的意义.....	6
一、生物质能源的意义.....	6
二、生物质热解气化技术的特点.....	9
三、发展中存在的问题	11
参考文献	11

Page 012

第二章 固体生物燃料

第一节 固体生物燃料的种类	12
一、固体生物燃料的分类	13
二、木本生物质	15
三、草本生物质	17
四、果实类生物质	18
第二节 中国的固体生物燃料资源	19
一、木本生物质资源	19
二、草本生物质资源	21
三、固体生物燃料的资源总量	24
第三节 固体生物燃料预处理	25
一、原料打捆收集	25
二、原料切削和粉碎	27
三、原料干燥	29
四、原料成型	31
参考文献	34

第三章 生物质燃料化学

第一节 生物燃料化学成分	35
一、燃料元素成分	35
二、燃料工业分析成分	37
三、生物燃料的生物化学成分	37
第二节 生物燃料成分测量	39
一、燃料成分分析基准和换算	39
二、采样和试样制备	41
三、工业分析方法	44
四、元素分析方法	46
五、生物化学组成分析方法	49
第三节 典型生物燃料的化学成分	51
一、元素成分	51
二、挥发分和固定碳含量	52
三、生物化学成分	53
第四节 生物燃料的热值	53
一、高位热值和低位热值	53
二、热值测量方法	54
三、门捷列夫估算公式	55
四、典型生物燃料的热值	56
第五节 生物燃料的灰特性	56
一、灰的成分	57
二、灰熔点	57
三、灰熔融性测试方法	58
四、部分生物燃料的灰熔点	58
第六节 生物燃料的物理特性	59
一、生物燃料的密度	59
二、粒度和粒度分布	60
三、燃料颗粒的流动性	61
四、生物燃料的热学特性	62
第七节 生物燃料与化石燃料特性的比较	63
参考文献	66

第四章 生物质热解原理与过程

第一节 生物质热解原理	68
一、生物质热解过程	68

二、影响生物质热解过程的因素	71
三、生物质热解的主要工艺类型	74
第二节 热解过程中生物燃料的表现	74
一、热重分析简介	75
二、等速升温热解现象	76
三、等温热解现象	80
第三节 生物质热解表观动力学	81
一、从热重曲线求解动力学参数的方法	82
二、热解动力学参数	84
第四节 生物质热解过程的模拟计算	86
一、Miller 模型简介	87
二、等速升温热解模拟计算	87
三、等温热解动力学模拟计算	91
参考文献	95

Page 097

第五章 生物质慢速热解（炭化）

第一节 慢速热解过程	97
一、慢速热解的工艺阶段	97
二、慢速热解的产物	98
三、影响慢速热解的因素	101
第二节 慢速热解装置	103
一、自热型炭化窑	103
二、连续运行炭化炉	106
三、外热式干馏设备	107
四、内热立式干馏设备	108
第三节 木炭性质和用途	109
一、木炭的性质	109
二、木炭的用途	112
第四节 活性炭生产和应用简介	113
一、活性炭的性质	113
二、活性炭的活化方法	115
三、活性炭的应用	118
参考文献	121

Page 122

第六章 生物质常速热解

第一节 常速热解工艺条件	122
--------------------	-----

一、常速热解工艺	122
二、常速热解中的主要反应	122
三、常速热解工艺的主要优点	123
第二节 常速热解产物	124
一、固体产物	124
二、液体产物	126
三、气体产物	127
四、常速热解中的物质平衡	130
第三节 常速热解工艺和设备	132
一、管式热解反应器和应用实例	133
二、回转炉热解反应器和应用实例	136
三、常速热解的炭化装置	138
参考文献	139

Page 141

第七章 生物质快速热解

第一节 快速热解工艺	141
一、快速热解的工艺条件	141
二、工艺系统的组成	142
第二节 典型快速热解工艺	143
一、鼓泡流化床反应器	143
二、循环传输床反应器	145
三、循环流化床反应器	146
四、烧蚀反应器	147
五、旋转锥反应器	149
六、真空移动床反应器	149
第三节 生油的性质和应用	151
一、生油的性质	151
二、生油的应用	154
三、生油的精制	156
参考文献	158

Page 160

第八章 生物质气化原理与过程

第一节 生物质气化过程和工艺类型	160
一、生物质气化过程	160

二、气化剂	161
三、气化装置的类型	162
第二节 气化反应的物理化学基础	164
一、主要的化学反应	164
二、气化反应的热效应	165
三、气化反应的化学平衡	166
四、气化反应动力学	171
第三节 气化工艺的计算和指标	179
一、气化系统的物质平衡	180
二、气化系统的能量平衡	182
三、气化过程的主要指标	184
第四节 生物质燃气	186
一、燃气组分	186
二、生物质燃气的基本性质	187
三、理论空气量和理论烟气量	188
四、与典型工业燃气的比较	189
参考文献	189

Page 191

第九章 固定床气化炉

第一节 固定床气化炉原理	191
一、上吸式气化炉	191
二、下吸式气化炉	192
第二节 燃料层中气化反应	193
一、燃料层中反应过程	194
二、氧化层的高度	195
三、还原层	197
四、固定床气化的自平衡机制	197
五、燃料性质对炉内过程的影响	198
第三节 固定床气化炉设计要点	200
一、设计中应考虑的因素	200
二、炉膛形状	201
三、主要设计参数	203
四、加料和除灰方式	204
五、炉排	205
第四节 固定床气化炉工程实例	207
一、上吸式气化炉实例	207
二、下吸式气化炉实例	210
参考文献	213

第十章 流化床气化炉

第一节 流态化原理	214
一、气固流态化	214
二、流化床的特点	216
三、颗粒的流化特性	217
第二节 流化床中的气化过程	219
一、流化床气化炉类型	219
二、流化床中的气化机制	220
三、流化床气化炉的燃空当量比	221
四、流化床气化的影响因素	223
第三节 流化床气化炉设计要点	224
一、流态化参数的选择	224
二、鼓泡流化床气化炉结构	227
三、循环流化床气化炉的结构	230
第四节 流化床气化炉工程实例	233
一、鼓泡床气化炉工程实例	233
二、循环流化床气化炉工程实例	236
三、双流化床气化炉工程实例	237
参考文献	240

第十一章 生物质燃气净化

第一节 燃气中杂质的测定	241
一、燃气中总杂质的测定	241
二、燃气中焦油和灰尘量的分别测定	242
第二节 焦油形成和裂解	244
一、焦油的形成	244
二、焦油的裂解	246
三、焦油裂解装置	248
第三节 燃气净化设备	251
一、机械式净化设备	251
二、过滤式净化设备	253
三、洗涤式净化设备	255
四、电捕焦油器	258
参考文献	259

第十二章 燃气燃烧与热应用

第一节 气体燃料燃烧	261
一、气体燃料燃烧形式	261
二、热着火和强迫点燃	262
三、预混可燃气体中火焰传播	265
四、火焰的稳定性	268
第二节 燃气燃烧器	270
一、扩散式燃烧器	271
二、大气式燃烧器	273
三、完全预混式燃烧器	275
第三节 生物质气化集中供气系统	276
一、气化站	276
二、燃气输配管网	280
三、户内燃气系统	284
参考文献	285

第十三章 燃气动力装置

第一节 活塞式燃气内燃机	286
一、活塞式内燃机工作过程	286
二、内燃机热力循环	288
三、燃气机的性能指标	291
第二节 生物质燃气机的改装	294
一、燃气供应系统	294
二、配气机构	296
三、点火系统	298
四、燃烧室结构	298
第三节 燃气轮机和燃气蒸汽联合循环	299
一、燃气轮机原理	300
二、燃气轮机热力循环	302
三、燃气蒸汽联合循环	304
第四节 斯特林发动机	305
参考文献	307

附录 主要符号

第一章

绪论

生物质能是绿色植物通过光合作用转换和储存下来的太阳能，是重要的可再生能源，也是人类最早主动利用的能源，在人类文明史中起到了重要的作用。至今，生物质能仍然是世界上消费量位居第四的一次能源，在我国农村和发展中国家得到广泛应用。

传统生物质能利用方式主要是家用炉灶中的直接燃烧，是自然经济生活方式的延续。现代生物质能技术包括热化学转换和生物化学转换两大类。其中热化学转换技术与化石燃料技术有很强大的兼容性，在许多方面可以替代化石燃料，实现可持续发展和低碳排放，为人们所重视。

生物质热解气化是热化学转换的重要技术方向，经过科学家和工程师们的长期努力，已经发展成为一个丰富多彩的技术门类，出现了形式多样的装置和工程实例，生产出热力、电力、液体燃料、气体燃料等品位较高的二次能源，还有许多新型技术在开发之中。

第一节 生物质热解气化技术的发展

一切有生命的或者曾经有生命的物质都是生物质，这是一个包罗万象的总概念，但是只有那些可以作为燃料的固体生物质才被用作热化学过程。固体生物燃料主要包括：①木本原料，即树木和各种采伐、加工残余物；②草本原料，即草类、秸秆和各种加工残余物；③果壳类原料，如板栗壳、棕榈壳、花生壳等；④混杂燃料^[1]。

生物质热解气化是通过热化学过程转变固体生物质的品质和形态，使其应用起来更加方便、高效和清洁的技术。

一、基本技术形式

形形色色的生物质热解气化技术都是从热解和气化两个基本技术形式派生出来的，反应过程中不供应足够的氧气，以获得含有化学能的可燃烧产物为目的。

1. 生物质热解

生物质热解是在热作用下生物质中有机物质发生的分解反应。在高温下，构成生物质的大分子有机化合物化学键断开，裂解成为较小分子的挥发物质，从固体中释放出来。热解开始温度为200~250℃，随着温度升高，更多的挥发物质释放出来，而挥发物质也被进一步裂解，最后残留下由碳和灰分组成的固体物质。挥发物质中含有常温下不可凝结的简单气体，如H₂、CO、CO₂、CH₄等，也含有常温下凝结为液体的物质，如水、酸、烃类化合物和含氧化合物等。因此生物质热解同时得到固体、气体和液体三种形态的产物，三种产物的得率取决于温度、加热速率等工艺参数。

热解发生的唯一条件是较高温度，这也是所有生物质热化学转换工艺的基本条件。在燃

烧（氧化）或者气化（部分氧化）工艺中，温度升高后生物燃料首先发生热解，然后才与氧接触，发生反应，因此不能以是否隔绝空气作为热解的条件。即使是独立的热解工艺，有时也需要加入少量空气。生物燃料的挥发分高达 70%~80%，大部分物质可以通过热解转变为挥发物质，因此在燃烧和气化过程中，热解也起着重要的作用，这一点与煤炭的燃烧和气化是不同的，因为煤炭的挥发分含量小得多。

生物质热解工艺是以热解为主要反应的工艺，目的是通过有机物质的裂解得到期望的目标产物。为了尽量减少因氧化造成的物质损失，热解工艺通常需要隔绝空气。有时为减少提升温度的能源消耗，也供应少量空气，但整个过程仍以热解为主。根据加热速率，热解工艺可以分为慢速热解、常速热解和快速热解三种。

生物质慢速热解是一种以生成木炭为目的的工艺，也叫做炭化或干馏工艺。低温干馏的加热温度为 500~580°C，中温干馏温度为 660~750°C，高温干馏的温度为 900~1100°C^[2]。将木材放在干馏窑内，在隔绝空气的情况下加热，或者在初期通入少量空气，使少部分生物燃料燃烧以得到热量，然后封闭。慢速热解的加热速率在 1°C/s 以下，整个反应时间可能长达数小时至数天。慢速热解可以得到占原料质量 30%~35% 的木炭，同时得到木醋液、焦油和少量热解气^[3]。

生物质快速热解是反应速率非常高的热解工艺，其反应条件为：①隔绝空气；②非常高的加热速率，通常在 100~200°C/s 以上，甚至超过 1000°C/s（闪速热解）；③严格控制的反应温度，一般在 500°C 左右；④急剧冷却，在 0.5s 内淬冷至 350°C 以下^[4]。快速热解使大分子有机物在隔绝空气的条件下迅速断裂为短链分子，产生大量可凝性挥发分、部分小分子气体和少量焦炭。可凝性挥发分被快速冷却成可流动的液体，称为生物油或热解油，其比例可达原料质量的 40%~70%。热解油为棕黑色黏性液体，热值为 20~22MJ/kg，可直接作为燃料使用，也可以精制成为石油替代物。为获得很高的加热速率，需要将生物燃料磨成细粉，并采用专门设计的反应器。

生物质常速热解的升温速率介于慢速热解和快速热解之间，一般在 1~10°C/s 之间，通常并不刻意控制升温速率，而是控制反应温度和燃料在反应器中的停留时间。对于不同的工艺目的，反应温度范围为 450~900°C，反应时间为 1~15min。常速热解需要隔绝空气，得到固体、气体和液体三种形态的产物，随着反应温度升高，气体产物比例明显增加而固体和液体产物减少。常速热解得到低位热值为 12~18MJ/m³ 的燃气，比空气气化的燃气热值高得多，可以作为制取高品质燃气的气化方法。常速热解与气化相结合，构成两步法气化工艺，能够获得焦油含量极低的燃气。

2. 生物质气化

生物质气化是以空气、富氧空气、氧气、空气和水蒸气、氧气和水蒸气等作为气化剂，在高温条件下通过热化学反应将生物燃料转化为燃气的过程。气化工艺能够将固体生物燃料转化为使用方便的气体燃料或合成原料气，使燃料的化学能转移到燃气中，转换效率达到 70%~90%，因此是一种高效率的转换方式。

生物质气化过程是热解、氧化、还原、变换等许多反应的组合，反应路线复杂。总的过程可以概括为：生物燃料遇热后首先发生热解，随后发生热解产物和木炭的燃烧，最后燃烧产物被碳还原，生成以 CO、H₂、CH₄ 为主要可燃成分的生物质燃气。

气化反应体系中，氧化反应提供着其他反应所需要的热量，是推动过程进行的关键，使整个气化过程成为一个自供热系统。但气化时提供的氧气量总是不足以使生物燃料完全燃烧，气化供氧量与完全燃烧需氧量的比值一般在 0.2~0.3 之间，这个比值称作当量比，是气化过程的重要参数。许多人将气化过程叫做部分氧化过程，道理正

在于此。

大多数生物质气化工程使用空气为气化剂。空气中含有 79% 的氮，它不参加反应，却稀释了燃气中的可燃成分。空气气化产生的燃气中，氮气含量在 50% 左右，只能获取低位热值为 $5\sim6 \text{ MJ/m}^3$ 的低热值燃气，大致相当于发生炉煤气。热值低固然是一个缺点，但由于空气可以任意取用，因此是最简单易行的气化方式，应用得最为普遍。

使用氧气为气化剂时，避免了氮的稀释，同样的当量比下，反应温度提高，反应速率加快，转换效率提高，显著地提高了燃气热值。氧气气化得到的燃气中氮气含量很低，燃气热值可以达到 12 MJ/m^3 。

在使用氧气和水蒸气的混合气化工艺中，水蒸气与碳发生还原反应，与二氧化碳发生变换反应，使燃气品质有了明显改善，特别是氢气含量明显提高。这样的气体经过调制后适合用作合成原料气。

基于固定床和流化床的反应机理，已经发展了各种生物质气化反应器。固定床气化器中，沿着燃料移动的方向依次进行着热解、氧化和还原反应。流化床气化器提供了一个近乎均相的反应条件，提高了反应强度，更适合于工业化大规模生产。各种规模的固定床和流化床气化器，均有实际运行的装置。近些年来，高反应强度的气流床气化器也在实验室或中试规模上得到了发展。

生物质气化技术的应用方式主要有以下 4 个方面：①为民用炊事或工业装置提供燃气；②驱动内燃机或燃气轮机发电；③燃烧后为终端用户提供热能；④燃气调制后用于合成液体燃料或者化学品。

3. 主要技术路线

生物质热解气化已经发展成一个丰富多彩的技术门类，用于生产多种能源产品，图 1-1 表示了主要的技术路线。

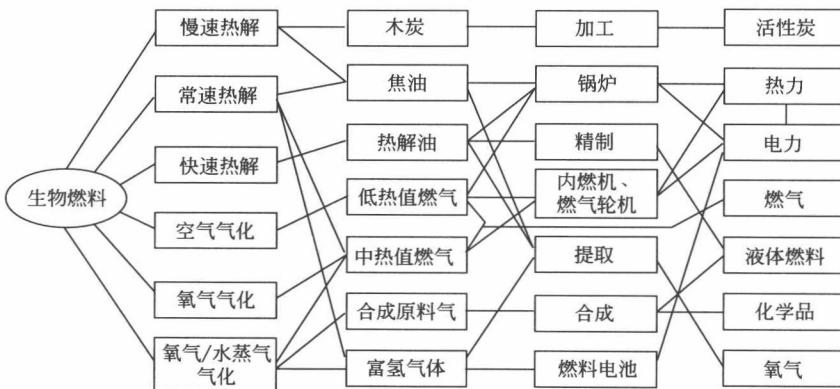


图 1-1 生物质热解气化的主要技术路线

图 1-1 中的多数技术路线与煤炭转化路线类似，这是因为生物质与煤炭都是以碳氢元素为主的燃料，只是各成分的质量比例不同而已。说到底，煤炭正是古代的生物质埋在地下，经过亿万年地质作用充分碳化后形成的。因此在生物质热化学转换方面，可以借鉴煤炭能源化工的丰富技术和工程经验。

在这些技术路线中，慢速热解、常速热解和空气气化技术已经有了成功的工程实例，开发了各种类型的设备。快速热解制取液体燃料，先进气化技术制取合成液体燃料、化工产品的技术正在发展之中。

二、发展历史和现状

生物质热解气化是 20 世纪 70 年代石油危机以后蓬勃发展的可再生能源技术，但是实际上已经有了悠久的历史。

生物质热解技术起源于木炭的制造，古人将木材放置在泥土窑内，点火燃烧一段时间，而后封闭熄火，使挥发物逸出而制取木炭。木炭的主要成分是碳元素，热值约为 30MJ/kg，比木材高得多，而且燃烧迅速，是优良的固体燃料。我国商代的青铜器制作和春秋战国时代的铁器冶炼已经在使用木炭，距今已有三千年以上的历史。挥发分析出后的木炭，燃烧时不冒黑烟，达官贵人们用作冬季室内的采暖燃料。唐朝大诗人白居易于公元 809 年创作的著名诗篇《卖炭翁》，生动地刻画了卖炭翁伐薪烧炭南山中的艰辛生活，也说明了在那个朝代，木炭已经是一种商业化的产品。距今一千多年的隋唐时期，中国人发明了黑色火药，木炭是其中主要成分之一。时光流过几千年，制取木炭的基本方法没有发生太大变化。

活性炭是热解技术的另一重要产品，其制成工艺是通过物理化学过程除去木炭内的焦油等杂质，使其形成发达的内部孔隙结构。内部的大量微孔使它具有高达 $300\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，因此有强大的吸附能力，被称为万能吸附剂。1900~1901 年德国人 Raphael von Ostrejko 发明了用金属氯化物和植物原料混合和在较高温度下用 CO_2 作用制造活性炭的两项专利，1911 年开始进行工业生产。在第一次世界大战中，活性炭防毒面具拯救了许多士兵的生命。20 世纪后半叶，环保产业成为活性炭应用的大户。目前全世界活性炭的产量约为 100 万吨，气体活化工艺逐渐取代氯化锌活化工艺，设备向大型、连续、自动化方向发展^[5]。我国自 20 世纪 50 年代开始生产活性炭，目前总产量在 10 万吨以上，而且还在迅速增长，以棉柴等废弃物生产活性炭的技术正在发展中。

生物质气化技术已有近 100 年历史，它源自于更早的煤气化技术。1843 年，瑞典人 Gustaf Ekman 发表了煤气发生器的论文，1881 年运行了第一套用于内燃机的下吸式气化炉。1918 年瑞典人 Axel Swedlund 设计了第一台上吸式木炭气化炉，1924 年又制造了第一台下吸式木炭气化炉，从而开创了生物质气化的先河。

第一次世界大战末期，以木炭为燃料的气化炉开始用于驱动汽车、船、火车和小型发电机。1939 年第二次世界大战爆发后，德国封锁了欧洲大陆，石油成为紧缺的战略物资，优先供应于军事用途，民用车辆不得不寻找替代动力，生物质气化技术的发展达到了顶峰。战争期间，超过 100 万部汽车、船只和拖拉机等运输工具装备了生物质气化炉（图 1-2）。代表性的 Imbert 型气化炉（图 1-3）和各种改进型大批量地生产，主要使用木炭为原料，有时也使用硬质木块^[6]。

抗日战争年代，我国的木炭汽车也得到了发展。1931 年，郑州市的汤仲明制成中国第一辆木炭汽车。1932 年湖南省工业试验所由技师向德领导，先后研制出 5 种木炭气化器，安装在汽车上获得成功。到 1939 湖南省 50% 以上汽车改装成木炭汽车。上海的张登义等人引进法国制造的下吸式气化器，1937 年将上海 1 路公共汽车全部改装为木炭汽车。我国的木炭气化器从研制推行到逐渐淘汰，历时近 15 年，为保障抗战时的公路交通运输作出了不可磨灭的贡献。

第二次世界大战后，中东地区油田的大规模开发使用使世界经济发展获得了廉价优质的能源，发达国家的能源结构转向以石油为主，生物质气化技术在较长时间内陷于停顿状态。

20 世纪 70 年代的石油危机，使各国政府认识到常规能源的不可再生性和资源分布的局域性，为保障能源安全和经济可持续发展，投入大量资金开展新能源技术的研究，生物质热解气化的研究重新活跃起来，学科技术的交叉使这一古老技术发展到新高度。近 30 年来的



图 1-2 汽车上的气化炉

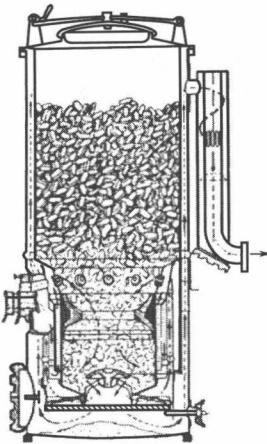


图 1-3 Imbert 型气化炉

发展主要集中在以下方面：①生物质热解气化和发电技术；②生物质快速热解制取热解油技术；③生物质气化合成液体燃料技术；④生物质制氢技术。

近代的生物质热解气化技术朝向大型化发展，主要以农林残余物和工业废弃物为原料。瑞典、荷兰、丹麦、芬兰、意大利、德国等国发展了各种类型的固定床、移动床和流化床气化装置。为解决空气气化燃气热值低和燃气中焦油等问题，出现了一些新的气化原理和技术，如丹麦技术大学的两步法气化技术可以获得低焦油含量燃气，美国 PNL、荷兰 ECN、维也纳技术大学等研究的双循环流化床气化装置可以产生中热值燃气，德国 Future Energy 公司研究的加压气流床气化装置得到无焦油的中热值燃气^[7]。在发电系统方面，小型系统采用固定床气化器与内燃机发电机组的组合，大型系统采用流化床气化炉、燃气轮机、蒸汽轮机组成生物质气化联合循环发电系统。20世纪90年代在瑞典 Varnamo 建成了 18MW 的大型 IGCC 发电系统^[8]。

国内生物质气化技术在 20 世纪 80 年代以后得到了较快发展。80 年代初期，研制了由固定床气化炉和内燃机组成的稻壳发电机组，形成了 200kW 稻壳气化发电机组的产品并且得到推广。同期中国农机院、林科院采用固定床木材气化炉烘干茶叶、木材，并为采暖锅炉供应燃气。90 年代中期，山东省科学院能源研究所提出了生物质气化集中供气的技术路线，于 1994 年建成第一个试点，带动了相关技术的发展，已建成 500 多个集中供气工程。中科院广州能源研究所对流化床气化炉进行了大量研究，于 1998 年建成了 1MW 木屑流化床气化发电示范系统，之后对流化床气化发电技术进行了推广，建成了一批兆瓦规模的示范工程，最大的系统为 6MW。

快速热解技术可以将生物质直接转化为液体燃料，引起了各国科学家的关注，20 世纪 70 年代末建成第一个实验系统后，技术迅速发展，为获得极高的加热速率，开发出多种形式、构思巧妙的热解反应器。如英国阿斯顿大学的烧蚀反应器、美国可再生能源国家实验室的漩涡反应器、加拿大 Dynamotive Energy Systems 的流化床反应器和 Ensyn 的循环传输床反应器、荷兰 BTG 公司的旋转锥反应器^[4]。20 世纪 90 年代，快速热解技术的研究达到了高峰。加拿大 Ensyn 公司是最早建立商业化运行系统的公司，自 1989 年开始生产和销售生物油，在美国和加拿大有七套商业化装置在运行，最大装置日处理量为 100t。传输床热解反应器使用木材废弃物，平均产油率在 65%~75%，生物油主要用来提取食品添加剂、天然树脂和聚合物，剩余的

用于燃烧发电。加拿大 Dynamotive 公司在安大略省建立了世界上规模最大的快速热解工厂，日处理量在 200t，生物油产率在 65%~75%（质量分数）^[9]。目前制取的生物油还是初级产品，热值在 20MJ/kg 左右，可以用作锅炉燃料，尚不能生产类似汽柴油的纯净产品。各国学者进行了大量热解油精制的实验研究，努力寻找经济可行的精制方法。

我国快速热解技术的研究开始于 20 世纪 90 年代，中国科技大学、沈阳农业大学、上海理工大学、山东理工大学等开展了实验研究工作。2007 年中国科技大学在合肥蜀山工业园建成了一套年产 3000t 生物油的流化床快速热解示范装置，所产生生物油用于锅炉燃烧。

生物质气化合成液体燃料技术可以得到纯净的车用燃料油，技术关键是获得高品质的合成原料气。德国 Choren 公司于 20 世纪 90 年代末建成了 Carbo-V 气化工艺合成燃料油的示范系统，采用热解和气流床结合的技术，生产出高质量的合成气^[10]。美国可再生能源国家实验室研究了以纯氧为介质的加压流化床气化来提供乙醇合成气。日本国家畜牧和草地科学研究所发展了以纯氧和水蒸气为介质的流化床气化器，产生的原料气用来合成甲醇。欧盟第七框架中的 CHRISGAS 项目由隆德大学、ECN、瓦克舍大学等合作，采用纯氧和水蒸气为介质的加压流化床，产生富氢合成气，目标是合成甲醇、二甲醚、柴油等液体燃料。

我国也开始了生物质气化合成液体燃料的探索，山东省科学院能源研究所与中科院广州能源所合作，于 2008 年建立了一套年产 100t 二甲醚的中试装置，用富氧为介质的两步法气化技术获得了很好的合成原料气，制取了二甲醚样品。

氢是转换效率最高而且洁净的二次能源，1981 以后，许多学者进行了生物质热解气化制氢的研究。美国能源环境研究中心（EERC）比较了热解和蒸气气化两个工艺以预测适合于生物质制氢的最好方式，认为它们是商业化制氢的潜在技术^[11]。美国太平洋西北国家实验室研究了生物质气化制氢的 SepRx 工艺^[12]，西班牙 Complutense 大学和 Saragossa 大学对生物质催化气化制取氢的过程进行了广泛和细致的研究。美国 Brookhaven 国家实验室提出了名为 Hydrocarb 的生物质高温热解制氢工艺，美国可再生能源国家实验室进行了生物油制氢的研究^[13]。

我国也在进行生物质热解气化制氢方面的探索。中科院广州能源所以流化床为反应器，对生物质空气和水蒸气气化制取富氢燃气的特性进行了一系列实验研究，探讨了一些主要参数对氢产率的影响^[14]。笔者和同事们开展了二次热裂解制取富氢气体的研究工作，得到的气体中氢浓度达到 60% 以上。

近 30 年来的研究拓展了生物质热解气化应用领域，积累了丰富的技术和工程经验，展现了生物质替代化石燃料的发展潜力。

第二节 生物质热解气化技术的意义

生物质热解气化技术能够高效率利用生物质资源，具有良好的原料适应性和产品多样性。发展生物质热解气化技术，对于改善能源结构，减少温室气体排放，发展绿色低碳经济有着重要意义。

一、生物质能源的意义

生物质资源是分布广泛、数量巨大的可再生资源，又是环境友好的低碳能源，在人类社会持续发展中具有不可替代的作用。