



生物质的低温热解预处理实验研究

王贵军, 罗永浩*, 邓剑, 张云亮, 匡江红

上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240

* 联系人, E-mail: yhluo@sjtu.edu.cn

2010-03-06 收稿, 2010-08-09 接受

上海市科学技术委员会国际合作项目(071607023)

摘要 农作物秸秆类生物质水分含量高、能量密度低、资源分散, 因此储存运输成本高, 而且可磨性差不易制粉用于煤粉锅炉或气化炉的混合燃烧与气化. 生物质低温预处理技术是一种能够解决上述问题的温和热解方法, 能够显著改善生物质的特性. 在固定床实验台进行了棉花秆和小麦秆 N_2 氛围下的低温热解试验, 200, 230, 250, 270 和 300℃ 下加热时间均为 30 min. 热解得到的固体焦产物能量密度显著提高, 对比原始的生物质其可磨性得到明显改善, 并且具有了疏水性, 便于储存运输和磨粉用于气流床气化. 热解气体产物以 CO_2 , CO 为主还有少量 CH_4 , 液体产物主要是水分和焦油. 随着热解温度升高, 液体产物和气体产物量均增加, 固体焦的质量产率和能量产率都下降. 对热解气体产生的动力学分析, 作为相互平行独立的一级反应求解生成的动力学参数.

关键词

农业生物质
低温热解
预处理
可磨性
动力学

生物质能是一种绿色能源, 不仅 SO_2 , NO_x 等污染物的排放低, 而且不会造成额外的 CO_2 排放. 然而生物质具有水分含量高、亲水性强、能量密度低、不易储存、产量的季节性关系以及产地分散等缺点^[1,2], 不适合大规模的利用. 如何使低品位的生物质能转化为高品质的能源, 就成了人们研究的重点. 生物质低温热解预处理是一种行之有效的热化学预处理方法. 低温热解得到的生物质焦体积减小、能量密度提高, 有利于降低运输储存成本, 如果固体焦制作成型燃料可以进一步提高能量密度. 另外由于固体焦可磨性提高, 使得在煤粉锅炉或气化炉中大规模混合利用生物质成为可能^[3].

低温热解又称为炭化(torrefaction), 是一种无氧或缺氧情况下加热至温度 200~300℃, 脱除生物质中的水分和轻质挥发分的过程. Prins 等^[4-6]在 230~300℃ 下在热重以及半工业化规模的实验台上对柳树枝、稻草、落叶松热解过程的动力学和热解产物的特性进行了全面的研究, 并对热解过程进行了动力学分析. Saravanakumar 等^[7]在不同条件下进行了

木材部分燃烧制半焦的实验, 研究了木材的水分、种类、尺寸大小对半焦生成的影响, 不同温度阶段的主要反应以及半焦的特性. Felfli 等^[8]研究在 220~270℃ 对废木材成型材料的热解情况时, 发现了生物质半焦具有良好的疏水性, 根据能量产率确定 250~270℃ 为适合的制焦温度; 以巴西国情对成型材料低温热解进行了技术经济可行性分析^[9]. Arias 等^[1]研究了在 240~280℃ 下制得的木制生物质半焦的可磨性、反应性以及热解过程的动力学分析. 蒋恩臣等^[10]研究了木块、锯末成型块和稻壳成型块在低温热解条件下加热温度和时间对产品的热值、质量产率、能量产率的影响, 得出 280℃ 以下温度进行低温热解能得到最大的效益. 张巍巍等^[2]研究了热解温度在 300~550℃ 的稻秆的半焦质量、能量产率, 并用 ASPEN PLUS 模拟软件对半焦气化情况进行了模拟, 发现热解温度 400℃ 时的气化效果最理想. 赵辉等^[11]对稻壳、红松、樟木松、水曲柳在 230~290℃ 温度下进行低温热解实验, 考察了预处理过程中的能量产率、生物质的可磨性变化规律以及气流床中的气化效率, 得出 250℃ 能

够得到较好的质量产率和能量产率.

农作物秸秆类生物质不同于木材等木质生物质, 因为秸秆类生物质半纤维素含量高, 容易热分解. 通过棉花秆和小麦秸秆的固定床低温热解实验, 研究了 200, 250 和 300℃ 温度下热解产物的分布规律, 尤其是占全部挥发分 60% 多的气体产物逸出规律. 同时在相同的研磨条件下对比原始生物质与热解固体焦的粒径分布来评价可磨性改善, 经过低温热解预处理的生物质焦更容易磨制细粉. 低温热解的能量产率计算表明, 提高热解温度会导致棉花秆能量产率急剧降低, 虽然小麦秆热解能量产率下降不多, 但是 300℃ 热解后能量产率低于 40%. 对 CO₂, CO 的生成动力学分析表明, 棉花秆与小麦秆 CO 生成的活化能几乎一样, 而小麦秆的 CO₂ 生成活化能远远超过棉花秆.

1 实验

(i) 实验原料. 实验所用的两种农业生物质秸秆(棉花秆和小麦秸秆)来自于安徽省无为县, 棉花秆和小麦秆的工业分析和元素分析见表 1. 首先将原料秸秆切割成平均长度 25 mm 左右的小段, 然后在鼓风恒温干燥箱中 95℃ 干燥 24 h, 取出放在密封袋保存备用.

(ii) 实验设备及过程. 低温热解实验在立式固定床电加热炉进行(图 1), 刚玉反应管内径为 60 mm, 长度 500 mm. 硅碳管加热区域布置在刚玉管的中部, 长 200 mm, 放置样品的炉篦距离刚玉管底部 200 mm. 布置在紧贴刚玉管外壁上的上下两支热电偶相隔 150 mm 的, 用于温度测量和自动控制. 作为保护气的氮气从刚玉管底部通入, 经过开孔的炉篦将热解产物带离反应区, 由顶部引出管排出. 引出管为不锈钢管, 有伴热装置, 保证管壁温度 200℃, 防止焦油等液体产物在进入冷凝装置前凝结. 可凝结挥发分由一个浸入液氮的双口烧瓶收集, 不凝结气体经过滤除炭黑等细微颗粒后, 通入红外多气体分析仪 Gasboard-5(武汉四方). 分析仪能够实时显示 CO, CO₂,

H₂, CH₄ 和 O₂ 百分比浓度, 通过计算机自动记录并保存浓度数据. 原始生物质和经过低温预处理得到的样品分别在镇江科瑞 KER-1/100A 型密封式制样粉碎机进行研磨制粉, 然后用筛子进行筛分称重. 热解得到的半焦发热量的测量使用鹤壁华通 ZDHW-6 型智能热量测定仪.

每次实验取 22 ± 0.1 g 的样品放在炉篦上, 用高温胶对加热炉进出口进行密封. 然后以较大的流量从炉子底部通入高纯氮气, 以排除刚玉管内的空气. 气体分析仪氧浓度下降到 0.5% 时, 调节气体进口阀门使氮气的流量保持在 500 mL/min. 接着打开电加热装置, 首先设置加热目标温度为 100℃, 加热炉以约 30℃/min 的速率从室温升高到目标温度停留 10 min, 以使刚玉管内温度和热电偶温度相同. 之后设定最终热解温度分别为 200, 230, 250, 270, 300℃ (其中 230, 270℃ 进行了固体产率和固体发热量的实验), 以同样的加热速率升高到实验所需的温度, 保持样品在此温度下加热 30 min. 停止加热后继续保持氮气的通入, 直到炉内温度低于 110℃, 取出样品. 分别称取固体产物和液体产物的重量, 得出每种产物的比例. 每一工况进行 3 次重复实验, 取 3 次实验的平均值. 可磨性实验中样品研磨时间均为 5 min, 然后经过 3 种不同规格(100, 150, 450 μm)的筛子筛分称重.

为了测得某热解温度下的全部挥发分, 另外进行了同温度下的低温热解实验, 实验持续到逸出气体浓度小于 0.1% 为止.

2 结果和分析

2.1 低温热解的产物分布

棉花秆、小麦秸秆分别在 200, 250, 300℃ 下经过热解预处理, 产物有固体焦、液体成分(水和焦油)、气体成分(主要是 CO₂, CO). 不同温度下热解产物的质量组成见表 2. 其中液体、气体质量产率之和就是生物质经过加热挥发掉的质量分数, 称之为生物质的

表 1 生物质的工业分析和元素分析(空气干燥基)

样品	工业分析(%)				低位热值 /MJ · kg ⁻¹	元素分析(%)				
	M	V	FC	A		C	H	O	N	S
棉花秆	1.19	76.92	19.19	2.70	19.32	46.43	6.18	42.62	0.80	0.08
小麦秆	3.30	71.59	18.73	6.38	17.81	43.00	5.36	41.11	0.63	0.22

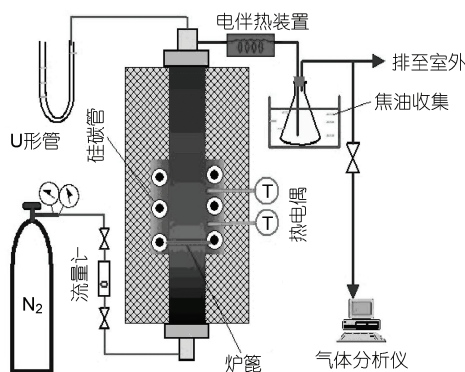


图1 固定床反应器

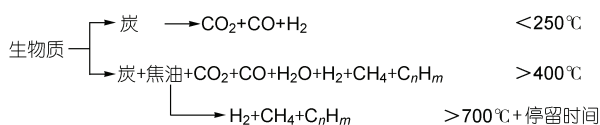


图2 生物质热解机理

转化效率。转化效率的大小表示了预处理过程对原始生物质的影响，它与预处理条件、生物质的种类有关。随着热解温度的升高，两种样品的转化率都增加，相应的固体焦产率减少，即温度的升高，液体和气体成分都增加。在生物质加热过程中，半纤维素首先分解，温度范围 200~250℃，而纤维素分解的温度范围 240~350℃，木质素最后分解且持续时间最长，温度范围 280~500℃^[12]。生物质的热解产物与温度和升温速率关系密切，温度越高，由于二次反应和焦油分解，将产生更多气体；而慢速热解有利于固体焦的生成，快速热解则提高了焦油产率。生物质热解机制如图所示

秸秆的低温热解过程主要是半纤维素的热裂解，伴随纤维素和木质素的部分分解。在 200~300℃温度范围内，含木聚糖的半纤维素发生了脱水反应、脱羧基反应和脱乙酰反应。半纤维热解产物主要是气体和液体^[5]，在较低的热解温度下，脱水反应起主要作用，释放挥发分并形成固体焦样物。随着温度升高，左旋葡聚糖的裂解将起到主要作用。可凝结液体中水分的生成来自秸秆干燥过程的水分蒸发和有机物分子的脱水反应。经过烘焙后的秸秆将失去了绝大部分的水分和部分低分子量的有机挥发物，且长链多聚糖发生裂解。木质素热解主要生成焦炭^[13]。

随着热解温度的升高，固体焦的颜色由黄褐色

逐渐变成黑色，表现体积明显缩小，而且固体焦变得脆而易碎，其形状向圆柱形或球形方向发展。由于固体产物脱去了大部分的水分和挥发分，其能量密度有所提高；而且这种固体焦具有疏水性^[5,8,13]。

液体产物的颜色为黄褐色有刺激性气味，主要是水分、乙酸，还有少量的甲醇、乳酸、糠醛等^[5,13]。随着热解温度的提高，液体产物的产量增加，颜色加深。其主要来源是半纤维素的分解^[11]，液体产物在 200℃产率很低并且水分占了相当大的比率，水首先以蒸发的方式释放出来（水分的析出主要是在 150℃以前），随后发生了脱水和解聚反应；随着温度的升高到 250, 300℃半纤维素分子间及分子内易形成氢键的羟基脱落形成水。同时发生脱羧基、糖苷键断裂、环内 C—O 基团断裂、C—C 键断裂，并形成一系列的酸、醇、醛、醚类等焦油物质，及 CO, CO₂ 和 CH₄ 等气体化合物^[14]。

2.2 固体焦可磨性及能量产率

图 3 为原始生物质秸秆与经过不同温度热解后的生物质半焦的粒径分布。原始生物质秸秆经过研磨后大于 450 μm 的颗粒约占 80%，小于 150 μm 的颗粒占 10%左右；经过低温热解预处理后，秸秆半焦的可磨性得到很大的改善。200℃热解得到的固体焦研磨后大于 450 μm 的大颗粒减小到 70%以下，150 μm 以下的颗粒增加到 20%左右；250℃得到的固体焦研磨后 450 μm 以上的颗粒迅速减小到 30%以下，而 150 μm 以下的小颗粒增加到 40%以上；300℃热解得到的固体焦与 250℃的情况相差不大。

热解过程大大降低了生物质秸秆中细胞壁强度，细胞壁是由附着在由半纤维构成的微纤维束上面的无定形木质素构成的。由于半纤维素的分解，从而使在木质素中微纤维的取向发生变化影响到生物质秸秆的韧性^[6]。Arias^[11]通过光学显微镜研究了原始

表2 生物质低温热解产物分布

样品	热解温度 /℃	固体产 率 ^{a)} (%)	液体产 率 ^{a)} (%)	气体产 率 ^{a)} (%)	转化率 (%)
棉花秆	200	63.89	4.14	31.97	36.11
	250	33.8	13.8	52.4	66.2
	300	30.04	17.28	52.68	69.96
小麦秆	200	47.56	3.93	48.51	52.44
	250	41.24	9.69	49.07	58.76
	300	31.61	11.57	56.82	68.39

a) 质量分数

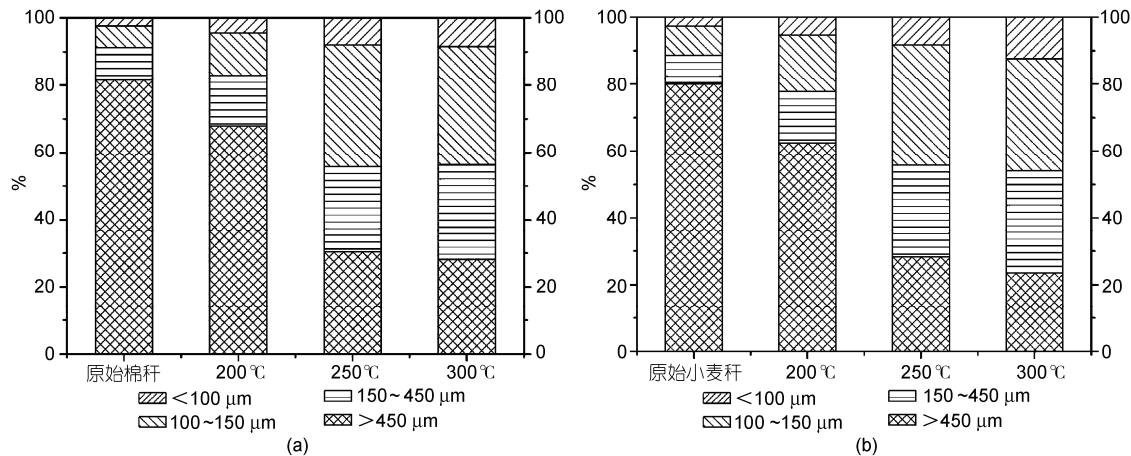


图 3 低温热解后秸秆焦的可磨性对比
(a) 棉花秆; (b) 小麦秆

生物质和经过预处理后的生物质发现, 经过热解后的生物质中连接颗粒之间的纤维断裂, 生物质颗粒尺寸的减小主要是长度的减小, 其形状向球形化方向发展.

经过低温预处理制得的生物质半焦物理形态发生了变化, 体积明显缩小、颜色变成深褐色或黑色、质量减小. 由于热解的过程中释放出了水分、CO₂ 等使得半焦中的碳元素含量增加, 氧元素、氢元素的含量减小; 因此半焦的热值显著提高^[2]. 低温热解后生物质焦的发热量如表 3 所示. 相同条件下预处理制得的小麦秆半焦热值升高比率小于棉花秆, 这主要是因为小麦秆的灰分含量比棉花秆灰分含量高.

能量密度只是反映了经过低温预处理得到的半焦的单位质量的能量, 还必须考虑经过预处理过程生物质重量的变化. 能量产率则反映了生物质秸秆预处理过程的能量转化率, 有利于对预处理过程做出合理的评价. 能量产率计算方法如下:

$$y_{\text{energy}} = \frac{m_{\text{char}}}{m_0} \frac{\text{HHV}_{\text{char}}}{\text{HHV}_0} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 m 表示重量, HHV 代表高位发热量, 下标 0, char 分别表示原始秸秆和固体焦. 不同热解温度下秸秆半焦的能量产率如图 4 所示. 两种秸秆在 200 °C 一般都有很高的能量产率, 在 230, 250, 270 和 300 °C 时能量产率越来越低. 随着热解温度从 200 °C 经 230 °C 升高到 250 °C, 棉花秆能量产率从 79% 迅速经 47% 下降到约 42%, 继续升温, 270 °C 和 300 °C 能量产率分别为 40.3%, 38.9% 略有降低. 小麦秆的能量产率随着热解温度升高变化没有棉花秆剧烈; 5 种工况下能量产率分别为: 53%, 50.1%, 48.3%, 43%, 38.5%. 250 °C 以下半纤维素发生了主要的热解^[1]. 对比类似条件下的木质类生物质^[10,11], 农业生物质秸秆的能量产率显然偏低, 这与秸秆的半纤维素含量较高有关. 可见烘焙温度越高, 秸秆的能量产率也就越低. 处理农作物秸秆要得到较高的能量产率建议烘焙温度不要超过 250 °C.

2.3 热解气体产物生成规律

(i) 热解气体浓度变化. 生物质低温热解产生

表 3 低温热解焦工业分析

样品-处理温度/°C	水分/(%)	挥发分/(%)	固定碳/(%)	灰分/(%)	高位发热量/(MJ·kg ⁻¹)
棉花秆-200	5.24	44.43	41.89	8.44	23.94
棉花秆-250	6.7	36.13	44.48	12.69	24.57
棉花秆-300	6.1	31.16	48.0	14.74	25.03
小麦秆-200	6.51	39.01	38.98	15.5	19.84
小麦秆-250	4.83	28.21	43.66	23.3	20.85
小麦秆-300	4.78	14.84	55.43	24.95	21.67

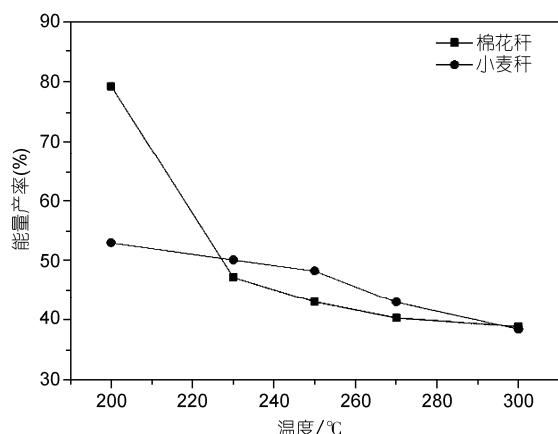


图4 不同温度下秸秆半焦的能量产率

的气体主要是 CO_2 , CO 还有少量的 CH_4 以及微量的 H_2 . 气体主要来自于半纤维素的热分解^[5,14], 结合水主要在 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 释放, $180\sim 270^\circ\text{C}$ 主要是 CO , CO_2 以及可凝结挥发分的析出^[7]. 两种生物质在不同工况下气体产物随时间的释放规律如图5所示. 气体组分中浓度大小顺序为 CO_2 , CO 和 CH_4 , 无论是小麦秸秆还是棉花秆, 随着热解温度的升高气体的浓度和释放的累积量都有增加. 同样的热解温度下, 棉花秆开始释放气体的时间要比小麦秆早, 而且棉花秆在整个热解阶段的气体产率都比较大, 这是因为棉花秆的挥发分含量(76.92%)高于小麦秆(71.59%). 木聚糖的半纤维素起始温度约 200°C , 而木质素和纤维素则达到 250°C . 在较低温度下, CO , CO_2 和 H_2O 系由于半纤维素分解和纤维素初级分解所致, 脱羧基($-\text{COOH}$)对产生含氧的气体作用最大.

半纤维素脱水、脱羧基反应导致释放的挥发分中液体水分和气体 CO_2 占很大比例, 因此经过热解预处理的秸秆中 O/C 大大降低, 而燃料中 O/C 越低则气化效率越高. 另外, 由于水分脱除、大量 CO_2 和 CO 气体释放, 热解后生物质半焦中的 C/O 升高, 半焦的能量密度得到提高^[8].

(ii) 热解气体生成的动力学参数. 在预处理过程中气体的产生一般认为是一组独立的一级平行反应, 每一种气体产生都有自己的活化能. Encinar 等^[15]对此作了详细的介绍. 本文采取了与之类似的方法, 方程2描述了气体的摩尔数随时间的变化.

$$\ln\left(\frac{m_0}{m_0 - m}\right) = k \times t, \quad (2)$$

其中 m_0 为指定热解温度下某种气体生成的总摩尔数, m , k 分别表示 t 时刻该气体生成的摩尔数以及气体生成的速率常数. 由于 CH_4 浓度值很小, 产生的总量过低, 因此没有计算 CH_4 生成的动力学参数. CO , CO_2 的产生的动力学分析结果如表4所示.

求得了不同温度下反应的速率常数 k 就可以根据阿伦尼乌斯公式(3)求解反应活化能 E_a , 其结果见表5, 小麦秆和棉花秆生成 CO 的活化能相差无几, 而小麦秆 CO_2 生成的活化能要略高于棉花秆 CO_2 生成的活化能. 活化能的大小表示反应的难易程度以及温度对反应速率的影响, 活化能越大反应越难进行并且对温度的影响越不敏感.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}, \quad (3)$$

其中 k_0 , E_a , R , T 分别为指前因子(min^{-1})、活化能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)、气体常数和温度(K).

3 结论

棉花秆和小麦秆经过低温热解预处理后, 主要产物为固体半焦、液体产物(水分和焦油)以及气体产物(以 CO_2 , CO 为主). 随着热解温度的升高固体半焦的质量产率减小, 能量密度显著提高; 但能量产率随着热解温度的升高而降低. 液体产物和气体产物的产率随着热解温度的升高而增加, 它们主要由半纤维素热解产生. 同时生物质的表观体积明显减小, 可磨性有了很大的改善, 这不仅降低储存运输成本也有利于降低制粉能耗. 因此生物质低温热解预处理技术可以作为成型燃料、混合燃烧、粉状气化的前处

表4 预处理过程中生物质生成气体的速率常数

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	$\text{K} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	
		CO	CO_2
棉花秆	200	48.68	31.60
	250	71.18	33.03
	300	73.09	35.14
小麦秆	200	128.49	141.72
	250	178.48	178.66
	300	192.65	183.56

表5 低温热解 CO_2 和 CO 气体生成动力学参数

样品	气体	活化能 $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	指前因子 k_0/min^{-1}	相关系数 (R^2)
棉花秆	CO_2	2.37	0.058	0.989
	CO	9.38	0.555	0.917
小麦秆	CO_2	5.96	311.03	0.931
	CO	9.27	1.405	0.958

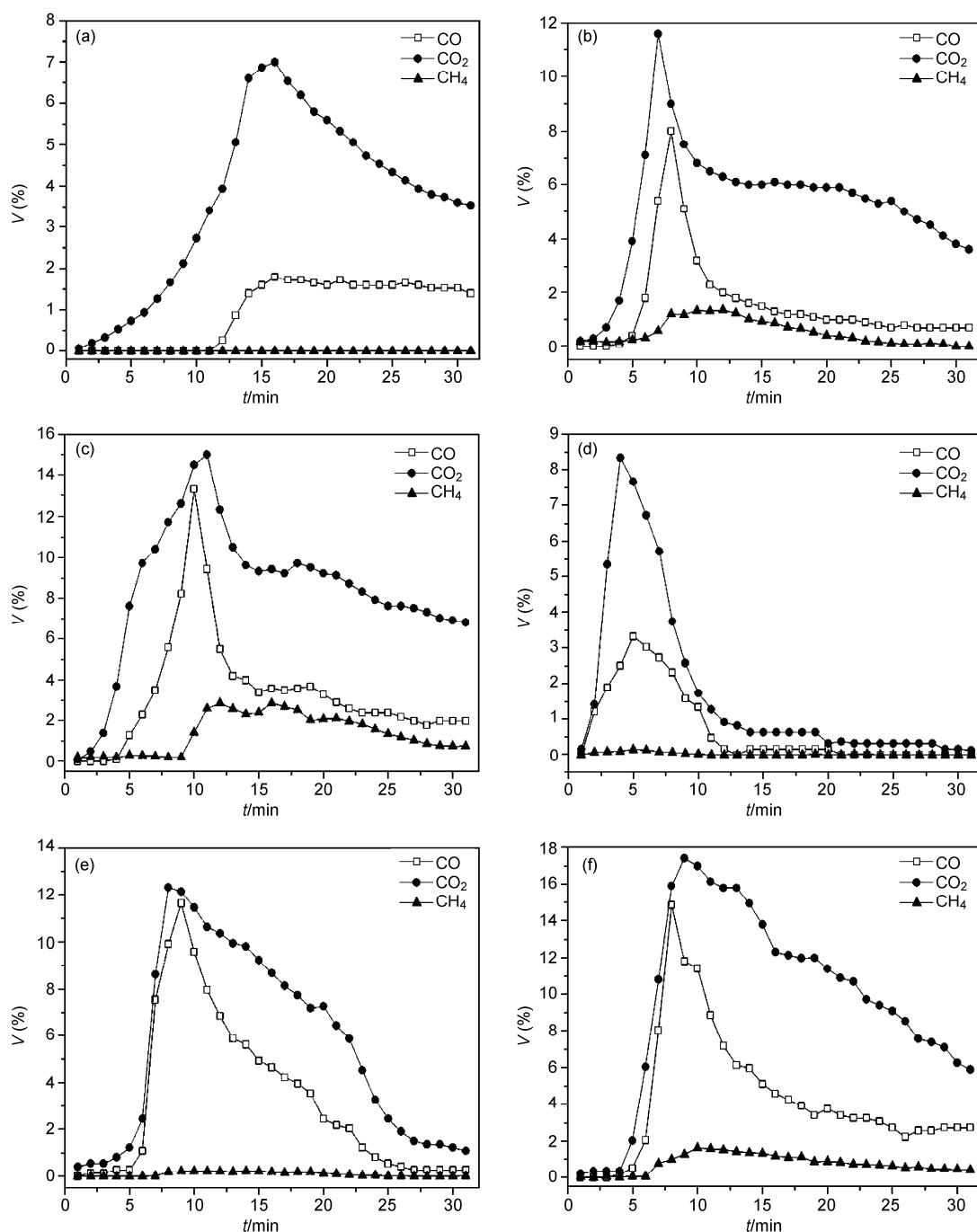


图 5 棉花秆((a)~(c))、小麦秆((d)~(f))低温热解的气体浓度变化

理, 是一种能改善生物质特性, 促进生物质大规模利用的有效方法. 综合考虑预处理过程能量产率以及

可磨性等情况, 建议农作物秸秆生物质的预处理温度控制在 230~250℃之间, 时间保持 30 min.

参考文献

- 1 Arias B, Pevida C, Feroso J, et al. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Process Technol*, 2008, 89: 169—175
- 2 张巍巍, 曾国勇, 陈雪莉, 等. 生物质气流床气化前的处理工艺. *过程工程学报*, 2007, 7: 747—750
- 3 Deng J, Wang G J, Kuang J H, et al. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, 86: 331—337
- 4 Prins M J, Ptasiński K J, Janssen F J J G. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006, 77: 28—34
- 5 Prins M J, Ptasiński K J, Janssen F J J G. Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006, 77: 35—40
- 6 Prins M J, Ptasiński K J, Janssen F J J G. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 2006, 31: 3458—3470
- 7 Saravanakumar A, Haridasan T M, Bai R K. Technical and feasibility study of conversion of long-stick wood to charcoal in a partial combustion metal kiln. *Energy Sustain Devel*, 2006, 10: 17—25
- 8 Felfi F F, Luengo C A, Suárez J A, et al. Wood briquette torrefaction. *Energy Sustain Devel*, 2005, 9: 19—22
- 9 Felfi F F, Luengo C A, Suárez J A, et al. Torrefied briquettes: Technical and economic feasibility and perspectives in the Brazilian market. *Energy Sustain Devel*, 2005, 9: 23—29
- 10 蒋恩臣, 何光设. 稻壳、锯末成型燃料低温热解特性试验研究. *农业工程学报*, 2007, 23: 188—191
- 11 赵辉, 周劲松, 曹小伟, 等. 生物质烘焙预处理对气流床气化的影响. *太阳能学报*, 2008, 29: 1578—1586
- 12 Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2002, 62: 331—349
- 13 Bourgois J, Guyonnet R, Saint E, et al. Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Sci Technol*, 1988, 22: 143—155
- 14 杨昌炎, 杨学民, 吕雪松, 等. 分级处理秸秆的热解过程. *过程工程学报*, 2005, 5: 379—383
- 15 Encinar J M, Beltran F J, Bernalte A, et al. Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. *Biomass Bioenergy*, 1996, 11: 397—409