

玉米秸秆低温热解制备炭燃料试验研究

马直辰¹，王孟晴¹，李伊光²，王留成³

(1.河南博顿生物科技有限公司，郑州450001；2.河南省博顿生物质转化技术研究院，郑州450001；3.郑州大学化工与能源学院，郑州450001)

摘要：以玉米秸秆为原料，利用热重分析法对玉米秸秆的热解规律进行研究，考察热解温度对玉米秸秆生物质炭燃料的发热量、质量得率、能源得率、粒度分布和可磨性能的影响。结果表明，240 ℃时制备的生物质炭燃料达到NY/T 1878—2010标准要求，空干基低位热值为18.08MJ/kg，质量得率为77.7%，能源得率为92.18%，中值粒径D50为1721.50nm，并具有良好的可磨性能和燃烧特性。

我国是秸秆产出大国，农作物秸秆的污染问题一直是困扰农业发展的瓶颈[1-2]。根据生物质转化途径，目前生物质能源化利用技术包括物理转化、生物转化和化学转化[3]。物理转化主要是通过物理压缩，将秸秆制备成生物质固体成型燃料[4-5]，这样虽然解决了秸秆的运输问题，但是对仓储条件依然要求较高；生物转化主要是厌氧消化制沼气和发酵生产乙醇[6-7]，受发酵季节影响较大；化学转化包括液化、气化、炭化等，是目前国内外研究的重点，但主要集中在生物质液化和气化方面的研究[8-9]，对于生物质炭化制备生物炭燃料的研究较少，且目前的热解炭化技术一般采用间歇工艺在中温（400~700 ℃）或高温（≥700 ℃）下进行，成本高、大多停留在实验室研究阶段[10-11]。

本研究利用自制的固定床连续低温炭化装置，采用玉米秸秆为原料，利用低温炭化技术将废弃玉米秸秆转化为生物质炭燃料，炭化温度低，有效减少生产能耗，提高生物质炭燃料的产量，避免焦油的产生；所得生物质炭能量密度高，可作为燃料使用。研究热解温度对生物质炭燃料发热量、质量得率、能源得率、粒度分布和可磨性能的影响，可为生物质制备炭燃料工业装置的设计提供参数。

1材料与方法

1.1材料

玉米秸秆生物质棒（产自于新乡卫辉市，破碎至粒径<1cm，含水率<16%）；氮气（河南源正科技发展有限公司，体积分数99.999%）。

1.2试验方法

本研究的热解过程在自制的连续低温炭化装置中进行，由加料系统、固定床热解系统、尾气净化系统、燃气循环系统和出料系统组成，以氮气作载气，采用PLC系统实现了过程的自动控制和连续生产。玉米秸秆颗粒从热解炉顶部下降到底部，热气流从床层的底部上升至顶部，两股物料在垂直面以相反方向移动并形成持续性反应区域；炉内维持着温度梯度，秸秆颗粒从床层顶部移动降到底部过程中，首先失去水分被干燥，秸秆颗粒持续下降，逐渐通过温度更高区域，此时会有部分生物质发生热解反应，释放出CO、CO₂

及轻组分有机物等，热解完成在炉体底部得到所需生物质炭燃料；热解出的含有机物的气体经过除尘、冷凝、净化后，经回流加热器燃烧，大部分热气流进入热解炉作为热源，小部分排放。炭化装置示意图1。

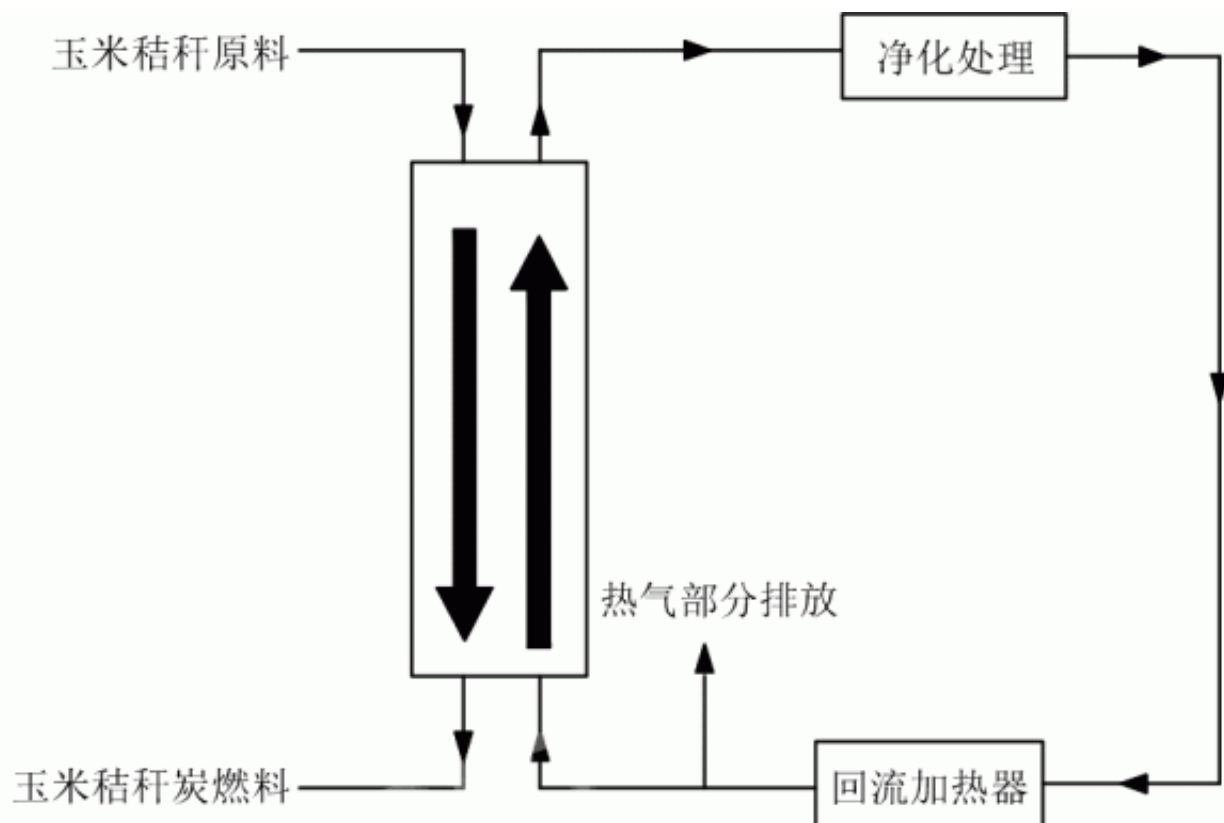


图1 炭化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the carbonization device

1.3分析方法及试验仪器

热重及燃烧特性分析采用（德国NETZSCH仪器公司STA449F3）同步热分析仪；热值测定采用量热仪（郑州恒亚仪器仪表有限公司，HY-A9）及电子天平（深圳市无限量衡器有限公司，MAX-A6002），依据文献[12]标准进行；粒度分布分析采用粒度和Zeta电位分析仪（美国micrometetics公司，NanoPlus-3）；可磨性能分析采用电子天平（深圳市无限量衡器有限公司，MAX-A6002型号）、臼式研磨仪（德国Retsch（莱驰）公司，RM200型号）和振荡筛（新乡卓美机械有限公司），称取样品，置于研磨仪内，在一定压力条件下研磨、筛分后称重计算；工业分析采用马弗炉（上海凯朗仪器设备厂，SX2-4-10）和干燥箱（吴江市闽鑫烘箱电炉制造有限公司，MX841-6），依据文献[13]标准进行；元素分析采用德国Elementar公司varioELIII型元素分析仪。

质量得率(η_m)和能量得率(η_e)的计算公式如下：

$$\eta_m = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%,$$

$$\eta_e = \eta_m \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right).$$

式中： m_1 和 Q_1 表示原料质量和低位发热量； m_2 和 Q_2 表示生物质炭燃料质量和低位发热量。

2结果及分析

2.1玉米秸秆热解过程

称取样品置于氧化铝坩埚中，设定升温速率为10 /min，温度测试范围为30~700 ，在惰性气氛（氩气流）中进行热重实验，系统自动采样，由计算机绘出热重曲线（TG、DTG和DSC），如图2、图3所示。

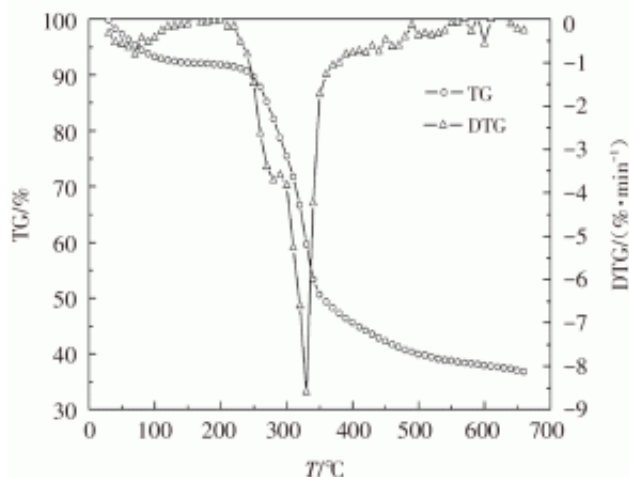


图2 玉米秸秆TG-DTG 曲线

Fig.2 TG-DTG curves of corn straw pyrolysis

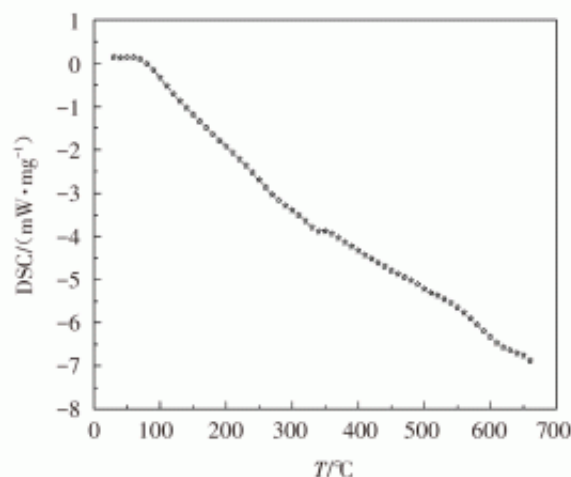


图3 玉米秸秆DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of corn straw pyrolysis

从图中可以看出，玉米秸秆热解过程大致分为干燥、预热解、热解和炭化4个阶段[14-16]。干燥阶段（<120 ）：生物质受热升温失去水分，TG曲线出现较小的下滑趋势，玉米秸秆减量占其总质量的7.88%，此阶段温度跨度和失重率与实验原料的含水率有关，含水率较低则温度跨度较小，失重率也较小。72.6 附近DTG曲线出现一较小的失重峰，对应DSC曲线在该温度附近有一较小的吸热峰，之后DSC曲线一直较平缓。

预热解阶段（120~200 ）：TG曲线失重率在其间几乎成一直线，生物质质量减小缓慢，失重约占总质量的0.4%，该阶段生物质原料内部发生了少量解聚和一些重组，氢键断裂，同时释放出少量小分子化合物。

热解阶段（200~360 ）：该温度范围内，生物质质量减少显著，失重约占总质量的42.5%，主要为半纤维素和纤维素的热解，小分子气体和大分子可冷凝挥发分的生成造成明显失重。半纤维素较容易发生热解，主要集中在200~280 范围内。超过200 ，半纤维素开始热解，样品的质量开始变化，释放出轻组分有机物，发生的反应众多且复杂，但木质素和纤维素变化很小。280 以后，样品的质量急剧下降，木质素和纤维素开始热解，330 左右失重速率达到最大，因为木质素较半纤维素和纤维素的含碳量高，较难热解，其热解跨越之后整个反应过程。

炭化阶段（360 之后）：此阶段热解反应已基本完成，残留物缓慢分解，失重率约为12.53%。540 以后样品失重不明显，趋于稳定。反应结束后残炭的质量分数为36.78%。

本研究目的是为了生物质部分分子结构热解，形成具有疏水性且容易研磨的材料，因此选择200~280 作为本研究的温度范围。

2.2生物质炭燃料制备工艺条件优化分析

2.2.1温度对生物质炭燃料发热量的影响 玉米秸秆原料及不同温度制备的生物质炭燃料发热量见表1。

表1 玉米秸秆原料及生物质炭发热量

Tab.1 Calorific value of corn straw and the biocoal at different temperatures

检测样	空干基低位 热值/(MJ·kg ⁻¹)	热值相对 增长/%	检测样	空干基低位 热值/(MJ·kg ⁻¹)	热值相对 增长/%
玉米秸秆原料	15.24		250 ℃生物质炭	18.15	0.39
220 ℃生物质炭	17.73	16.34	270 ℃生物质炭	18.23	0.44
240 ℃生物质炭	18.08	1.97			

由表1可以看出，220~270 范围内，随热解温度的升高，玉米秸秆生物质炭燃料发热量不断增加，说明秸秆炭化过

程一直伴随着挥发分的析出,样品的质量不断减少,碳的相对含量不断增加,所以玉米秸秆生物质炭燃料的能量密度不断增加,发热量持续增加[17]。但是随着温度的升高,生物质炭燃料热值的相对增长率并不一样。从220~240℃,生物质炭燃料的热值升高了1.97%左右,240℃时生物质炭燃料空干基低位热值为18.08MJ/kg,从240~250℃生物质炭燃料的热值仅升高了0.39%左右,从250~270℃生物质炭燃料的热值升高了0.44%左右,240℃以后随着温度的升高,生物质炭燃料的热值增长趋势变缓。

本研究以获得固体燃料炭为目的,对照文献[18],本产品相当于中低发热量煤。对照文献[19],本产品的发热量比草本类生物质固体成型燃料的发热量高,240℃时生物质炭燃料的热值比草本类生物质固体成型燃料标准高4.68MJ/kg。

2.2.2 温度对生物质炭燃料质量得率和能源得率的影响

温度对生物质炭燃料质量得率和能源得率的影响,结果见图4。

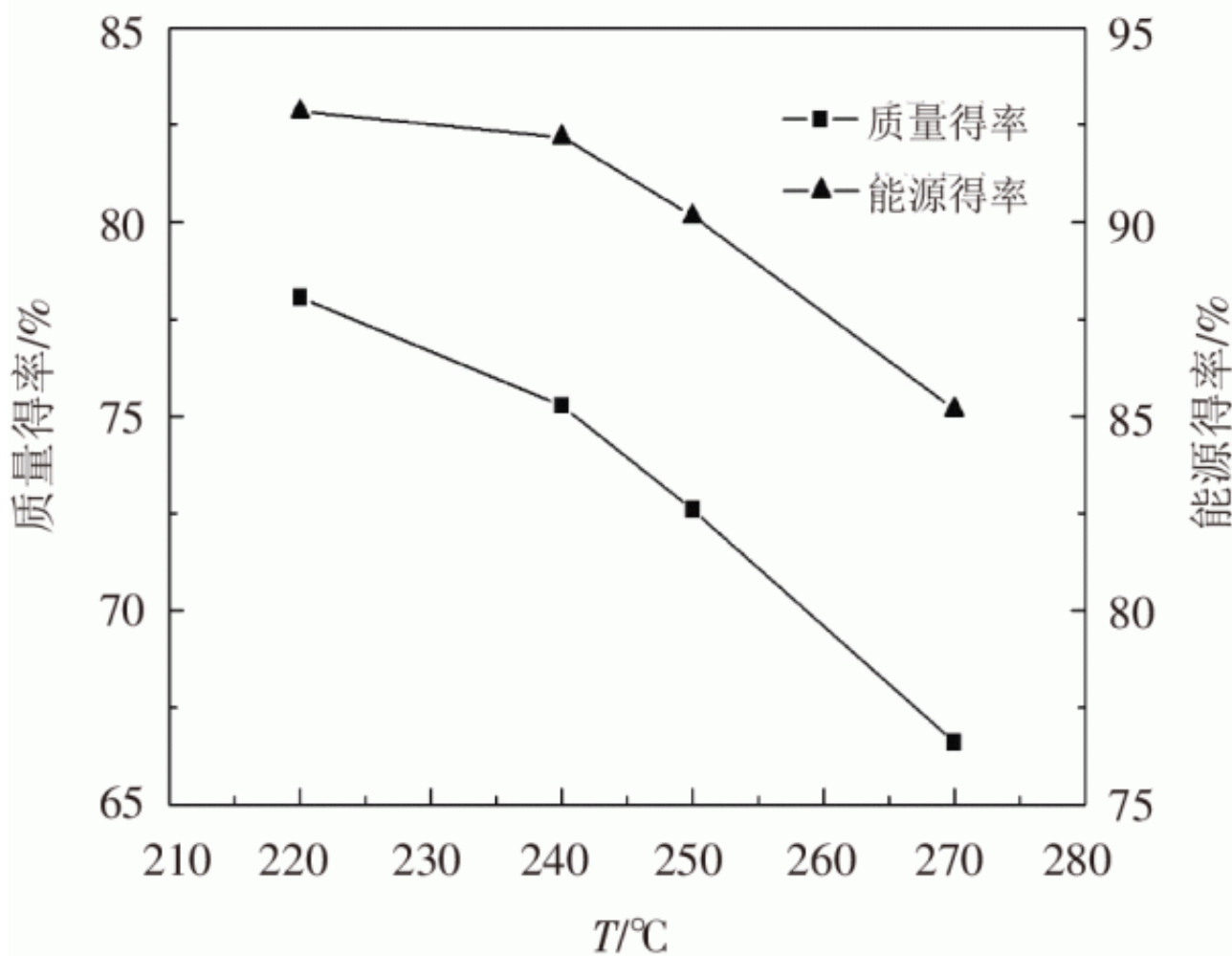


图4 不同温度下生物质炭的质量得率和能源得率

Fig.4 The quality yield and energy yield of biocoal at different temperatures

从图4可以看出,玉米秸秆生物质炭燃料的质量得率随热解温度的升高而下降,这主要是因为,在炭化过程中随着温度的升高,生物质炭化程度不断增加,不断地有热解气体和液体析出。在温度较低时,生物质处于干燥阶段,自由水和结合水受热挥发,温度

继续升高到达热解阶段后,半纤维素开始受热分解释放出CO、CO₂及轻组分有机物等,炭产率越来越小[20-21]。

能源得率反映了热解过程中能量的损失程度。从图4可以看出,生物质炭燃料的能源得率随温度增加逐渐减小,220℃时玉米秸秆生物质炭燃料的能源得率为92.84%,240℃时玉米秸秆生物质炭燃料的能源得率为92.18%,下降了0.71%,240℃以后生物质炭燃料的能源得率下降速率相对较快,270℃时能源得率下降到85.17%,说明生物质炭化过程中产生的热解气带走了部分能量,240℃时生物质炭燃料保存了玉米秸秆原料的大部分能量[22-23]。

2.2.3温度对生物质炭燃料粒度分布的影响 粒度分布是指将颗粒群以一定粒度范围按大小顺序分为若干级别(粒级),各级别粒子占颗粒群总量的百分数。不同温度制备的玉米秸秆生物质炭燃料D₅₀(小于该值的颗粒占颗粒总数的50%)随热解温度变化情况见图5。可以看出,不同温度条件下制备的生物质炭燃料粒度分布存在一定的差异,温度越高,粒径越小,其中240℃(D₅₀=1721.50nm)、250℃(D₅₀=1718.80nm)的生物质炭燃料粒径相差不大,说明在此温度条件下制备的生物质炭燃料性能相近。

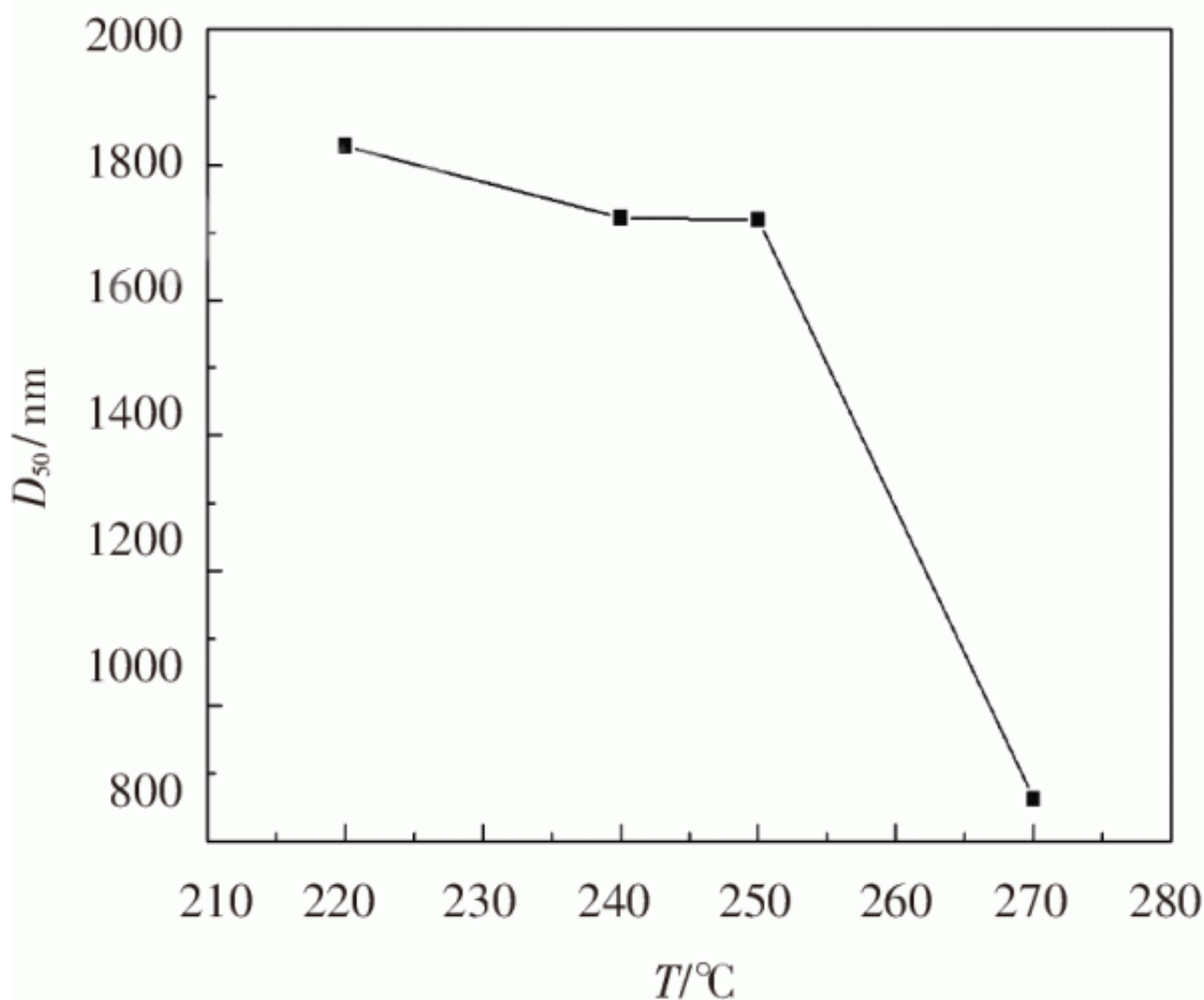


图5 不同温度下生物质炭的D₅₀

Fig.5 D₅₀ of the biocoal at different temperatures

2.2.4温度对生物质炭燃料可磨性能的影响 生物质炭燃料的主要用途之一是作为粉状燃料用于锅炉和发动机的能源,其可磨性能是制备粉状燃料的重要指标,本研究对生物质炭燃料的轻研磨(0Pa条件下)和重研磨性能(5Pa条件下)分别进行了考察。

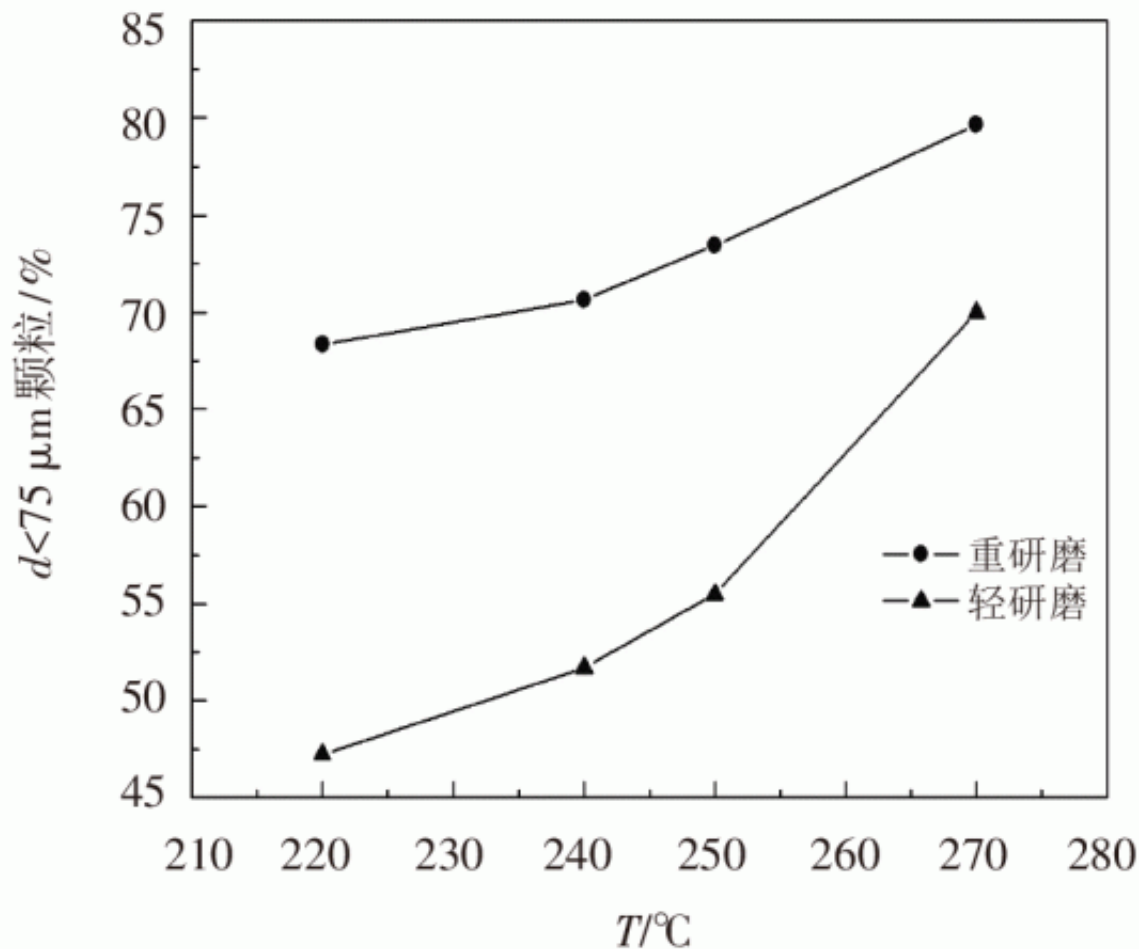


图6 不同温度下生物质炭 $d<75\ \mu\text{m}$ 粒度所占比例的情况

Fig.6 The percentage of the biocoal of particle size less than $75\ \mu\text{m}$ at different temperatures

图6给出了研磨后玉米秸秆生物质炭中 $d<75\ \mu\text{m}$ 的颗粒百分比情况。可以看到，轻研磨条件下，220~270℃，玉米秸秆生物质炭粒度小于 $75\ \mu\text{m}$ 的颗粒从47.23%提高到69.99%；重研磨条件下，220~270℃，玉米秸秆生物质炭粒度小于 $75\ \mu\text{m}$ 的颗粒从68.35%提高到79.66%，说明热解温度越高，生物质炭燃料越易于研磨。240℃时，玉米秸秆生物质炭重研磨后粒度小于 $75\ \mu\text{m}$ 的颗粒占70.65%，250℃时玉米秸秆生物质炭重研磨后粒度小于 $75\ \mu\text{m}$ 的颗粒占73.44%，仅仅提高了2.79%。从可磨性上考虑，对于玉米秸秆炭化采用240℃比较合适，这样制得的生物质炭燃料可磨性既得到很大提高，又不会耗费太多的能量。

2.3 生物质炭燃料性能分析

根据上述生物质炭燃料制备工艺条件优化试验，确定玉米秸秆炭化的适宜温度为240℃，并对240℃时制备的生物质炭燃料理化性能进行分析，结果见表2。

表2 生物质炭燃料理化性能
Tab.2 Physical and chemical properties of biocoal fuel

分析方法	检测项	生物质炭燃料性能参数
工业分析	水分/%	2.94
	挥发分/%	37.63
	固定碳/%	31.68
	灰分/%	27.75
元素分析	碳/%	39.26
	氢/%	4.68
	氧/%	54.02
	氮/%	1.86
	硫/%	0.181
	氢碳原子比	1.43
	氧碳原子比	1.03
燃烧特性分析	着火温度/℃	272.5
	燃尽温度/℃	681.3
	最大燃烧速率/(%·min ⁻¹)	7.497
	平均燃烧速率/(%·min ⁻¹)	1.714
	综合燃烧特性指数/10 ⁷	2.540

从表2可以看出，240 ℃时制备的玉米秸秆生物质炭燃料的着火温度低于木炭[24]（487.2 ℃）和烧烤炭（361.7 ℃），更易燃烧，综合燃烧特性指数高于木炭（1.461）、低于烧烤炭（3.405）。

3结论

玉米秸秆的热解过程可大致分为干燥（<120 ℃）、预热解（120~200 ℃）、热解（200~360 ℃）和炭化（360 ℃之后）4个阶段。干燥阶段玉米秸秆减量约占其总质量的7.88%；预热解阶段生物质的质量减小比较缓慢，失重率约为0.4%；热解阶段生物质失重约占总质量的42.5%；炭化阶段热解反应基本完成，残留物缓慢分解，最后生成炭和灰分，失重率约为12.53%。

通过考察热解温度对生物质炭燃料发热量、质量得率、能源得率、粒度分布和可磨性能的影响发现，在220~270 ℃范围内，玉米秸秆生物质炭燃料的发热量随热解温度的升高而增加，质量得率、能源得率及中值粒径均随热解温度的升高而下降，240 ℃时制备的生物质炭燃料达到文献[19]的标准要求，空干基低位热值为18.08MJ/kg，质量得率为77.7%，能源得率为92.18%，中值粒径D50为1721.50nm，并具有较好的可磨性能和燃烧特性。

参考文献：

- [1]崔宗均.生物质能源与废弃物资源利用[M].北京：中国农业大学出版社，2011：3-31.
- [2]李宁.河南省生物质（秸秆、林业废弃物）发电现状、存在问题及对策研究[D].郑州：河南农业大学，2009.
- [3]胡润青，秦世平，樊京春，等.中国生物质能技术路线图研究[M].北京：中国环境科学出版社，2011.
- [4]徐凯宏，姜坤.生物质固化燃料锅炉控制系统研究[J].化工自动化及仪表，2013，40（4）：443-445.
- [5]姜秋玥，鞠菲，周立岱.秸秆固化成型燃料技术研究进展与展望[J].辽宁化工，2014，43（7）：872-874.
- [6]刘荣厚，郝元元，叶子良，等.沼气发酵工艺参数对沼气及沼液成分影响的实验研究[J].农业工程学报，2006，22（S1）：85-88.
- [7]石元春.中国可再生能源发展战略研究丛书-生物质能卷[M].北京：中国电力出版社，2008：12-27.

- [8]张齐生, 马中青, 周建斌.生物质气化技术的再认识[J].南京林业大学学报(自然科学版), 2013, 37(1): 1-10.
- [9]王允圃, 李积华, 刘玉环, 等.甘蔗渣综合利用技术的最新进展[J].中国农学通报, 2010, 26(16): 370-375.
- [10]ZHAO Y X, WEI F, YU Y. Effects of reaction 1-2 time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, 74(1): 20-25.
- [11]GONZALEZ A, PENEDO M, MAURISE, et al. Pyrolysis analysis of different Cuban natural fibres by TGA and GC/FTIR[J].Biomass and Bioenergy, 2010, 34(11): 1573-1577.
- [12]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.GB/T30727—2014固体生物质燃料发热量测定方法[S].北京: 中国标准出版社, 2014.
- [13]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.GB/T28731—2012固体生物质燃料工业分析方法[S].北京: 中国标准出版社, 2012.
- [14]冉二君, 刘梅英, 牛智有.4种生物质秸秆的热解特性及其动力学分析[J].华中农业大学学报, 2015, 34(5): 132-137.
- [15]UDDIN M N, DAUD W M A W, ABBAS H F. Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review[J].Rsc Advances, 2014, 4(21): 10467-10490.
- [16]侯静文, 王瑞斌, 孟梁, 等.秸秆类生物质热解的热重-红外联用分析[J].实验室研究与探索, 2015, 34(2): 4-7.
- [17]朱金陵, 何晓峰, 王志伟, 等.玉米秸秆颗粒热解制炭的实验研究[J].太阳能学报, 2009, 31(7): 789-793.
- [18]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.GB/T15224.3—2010煤炭质量分级第3部分: 发热量[S].北京: 中国标准出版社, 2010.
- [19]中华人民共和国农业部.NY/T1878—2010生物质固体成型燃料技术条件[S].北京: 中国农业出版社, 2010.
- [20]贺强, 孙姣, 蔡雨辰, 等.不同温度下棉秆颗粒热解制炭的性能研究[J].河北工业大学学报, 2015, 44(2): 81-86.
- [21]陈超, 蒋剑春, 孙康, 等.炭化条件对小麦秸秆炭棒燃烧性能的影响[J].生物质化学工程, 2014, 48(3): 6-10.
- [22]徐佳, 刘荣厚, 王燕.基于能量得率的棉秆热裂解炭化工艺优化[J].农业工程学报, 2016, 32(3): 241-245.
- [23]王永佳.生物质炭化及其燃料燃烧特性研究[D].济南: 山东大学, 2014.
- [24]熊邵武, 张守玉, 吴巧美, 等.生物质制备燃料炭实验研究[J].太阳能学报, 2015, 36(5): 1041-1047.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/171096.html>