

烘焙条件对生物质烘焙特性的影响

闻蕾, 王景甫, 韩恒超

(北京工业大学, 北京100124)

摘要: 根据生物质种类, 选取果实类生物质花生壳、木质类生物质锯末和草本类生物质竹子为对象, 考察烘焙条件对生物质特性的影响。利用管式炉为烘焙实验主要装置, 结合工业分析仪、元素分析仪等, 考察三种生物质在烘焙温度为200~300 和时间为30~90min条件下烘焙产物的挥发分、固定碳含量、O/C和H/C、质量产率等, 并引入烘焙程度指数来衡量烘焙前后的能量变化。实验结果表明: 随着烘焙温度的升高, 固定碳含量增加到40%以上, 挥发分含量减少到50%以下, 质量产率也随之下降。烘焙时间的影响弱于烘焙温度, 随着烘焙温度的升高, 烘焙时间对固体产率的影响逐渐显现, 烘焙时间越长, 固体产率越低。烘焙温度高于280 、时间大于60min时, 烘焙后固体的能量产率仅为70%左右。O/C和H/C随烘焙温度升高而降低, 草本类生物质竹子的能量产率受温度影响最大。果实类生物质花生壳、木质类生物质锯末的能量产率随烘焙程度指数增大而减小, 而草本类生物质竹子的能量产率则呈先增后减的抛物线型, 在烘焙程度为0.5时, 竹子的能量产率达到最大值。各生物质烘焙程度指数的R²值均大于0.93, 因此烘焙程度指数可被视为描述或预测生物质烘焙性能的可行指标。

0引言

烘焙技术通常是指在常压无氧条件下, 对生物质在200~300 范围内进行慢速热解, 从而得到固体燃料的生物质预处理和燃料升级技术[1]。烘焙技术可以解决生物质燃料直接燃烧能量损失较大的问题。BRIDGEMAN等[2]对小麦秸秆进行烘焙, 结果表明烘焙后样品的碳含量上升, 氧含量降低, 热值增加, 挥发分含量逐渐减少, 而灰分和固定碳含量大幅上升。PRINS等[3]对落叶松进行烘焙, 结果表明落叶松在280 烘焙后热值提高了20%, 烘焙效果最好。WILK等[4]分析不同预处理过程对巨草燃料特性的影响, 与原始生物质相比, 所获得的烘焙后产物的可燃特性得到改善, 碳含量大幅增加。

蒋恩臣等[5]对锯末成型块进行研究, 在热解温度260~270 、热解时间为4h左右所得产品燃料特性最佳。虽然国内外的诸多学者对生物质烘焙进行了研究, 但大多针对木质类生物质进行研究, 对草本类和果实类生物质研究较少。因此, 本文选取果实类生物质花生壳、草本类生物质竹子和木质类生物质锯末作为研究对象, 考察不同烘焙温度和不同烘焙时间对烘焙产物的挥发分、固定碳含量、O/C和H/C、质量产率等参数的影响, 并引入烘焙程度指数来衡量烘焙前后的能量变化, 为生物质资源化利用提供理论基础。

1实验原料与实验方法

1.1实验原料

本文选取锯末、竹子和花生壳作为实验材料。锯末广泛存在于中国的各大木材加工厂, 竹子在我国南方、北方均有大量分布, 花生壳主要来自于河南、河北两地, 这三类生物质分别属于木质生物质、草本生物质和果实生物质。不同种类的生物质成分组成具有很大的差别, 三种生物质中, 木质生物质锯末的木质素含量最高, 草本类生物质竹子的纤维素含量最高, 果实生物质花生壳的半纤维素含量最高, 如表1所示。将三种生物质分别用磨粉机磨碎筛分, 取80目(180 μm)粉末备用。利用意大利Leeman公司的EA3000元素分析仪对烘焙固体产物的C、H、N、O、S含量进行分析。利用长沙友欣仪器制造有限公司的YX-GYFX7703型全自动工业分析仪, 测量生物质中的水分、灰分和挥发分, 并利用差减法计算出固定碳含量。燃料的热值采用FRIEDL等[6]提出的公式进行计算:

$$\text{HHV}(\text{kJ}/\text{kg}) = 3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \times H + 131N + 20600 \quad (1)$$

其中: C、H、N 表示杨木原料中三种元素的质量分数。

三种生物质的组成、工业分析、热值和元素分析见表1，其中工业分析中灰分、挥发分和固定碳及元素分析中各元素含量均采用干燥基。表1中的HHV为高位热值，高位热值是指燃料最大可能发热量，其中包含了燃烧时燃料中水分所形成的水蒸气被冷凝为水而放出的汽化潜热[6]。

表1 三种生物质样品的成分组成、工业分析、热值和元素分析

Table 1 Composition, elemental analysis, industrial analysis and calorific value of three biomass samples

原料	木质素/%	纤维素/%	半纤维素/%	A_d /%	V_d /%	FC_d /%	HHV/(MJ/kg)	C/%	H/%	O/%	N/%	S/%
花生壳	27.6	16.9	50.2	8.56	72.51	18.93	16.56	40.57	5.97	39.99	3.36	0
锯末	30.2	42.1	25.1	3.15	79.47	17.38	17.64	44.43	5.96	39.94	0.63	0
竹子	22.6	52.6	23.7	0.81	79.8	14.68	18.76	47.32	6.01	45.22	0.27	0

1.2 实验方法

本实验通过选取不同的烘焙温度和烘焙时间，研究其对烘焙特性的影响。选取的烘焙温度分别为200、220、240、260、280、300，烘焙时间分别为30min、45min、60min、90min。烘焙实验的系统由开启式管式炉系统、冷却水系统、气体系统等组成。管式炉采用电子控温，实时控制升温电流，温度控制范围为0~1200，可以精确控制反应温度，控温精度为 ± 2 。反应管采用石英管。图1所示为烘焙实验系统结构图。

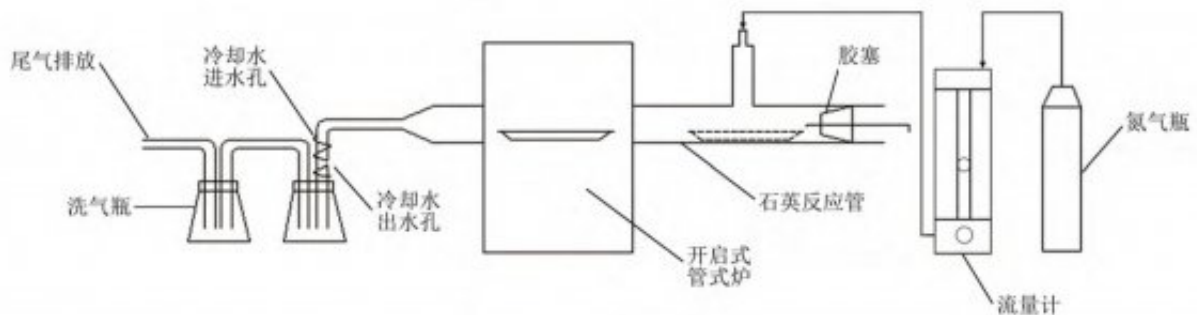


图1 烘焙实验系统结构

Fig. 1 Structure of the torrefaction experiment system

利用天平称量石英舟的质量，再将样品装入石英舟内，称量样品和石英舟的重量。为保证烘焙效果，将开启式管式炉的反应管内部充满惰性气体，选用氮气作为惰性气氛，以去除石英管内的空气，保证生物质原料不会燃烧；氮气流速为100mL/min，由进气孔进入反应管，将盛有生物质原料的石英舟置于裸露在管式炉炉体之外的石英管的一端，堵塞反应管使石英管隔绝空气，待烘焙温度达到既定温度（200、220、240、260、280、300）时，将石英舟推入管式炉内部，并开始计时，当时间达到既定烘焙时间（30min、45min、60min、90min）时，将石英舟从反应管中间勾出，放置于反应管右端降温，待石英舟温度降至室温后，将石英舟取出并称量烘焙后样品和石英舟的质量，利用减法得出烘焙前后样品的质量。

2 结果与讨论

2.1 烘焙固体产物的固定碳和挥发分

固体燃料中固定碳和挥发分是可燃部分，挥发分高的燃料的碳化程度低，燃料的碳化程度又与燃料热值关系密切，因此燃料的挥发分和固定碳含量是固体燃料的重要评价指标。图2所示为花生壳、锯末、竹子三种生物质在烘焙温度为200~300、烘焙时间为90min时固体产物的固定碳和挥发分含量。由图2可以看到，随着烘焙温度的升高，三种生物质的固定碳含量增加，挥发分含量减少。花生壳固定碳含量从200时的17.68%增加到300时的39.74%，锯末固定碳含量从200时的18.21%增加到300时的44.33%，竹子固定碳含量从200时的14.87%增加到300时的42.09%。固定碳含量增加是木质素热解的结果[7]。木质素是以三种苯丙烷结构为单体，通过多种碳氧键和碳碳键相连，更容易产生积碳。木质素快速热解产物主要为含有不同取代基的酚类化合物，积碳率为50%[8]。

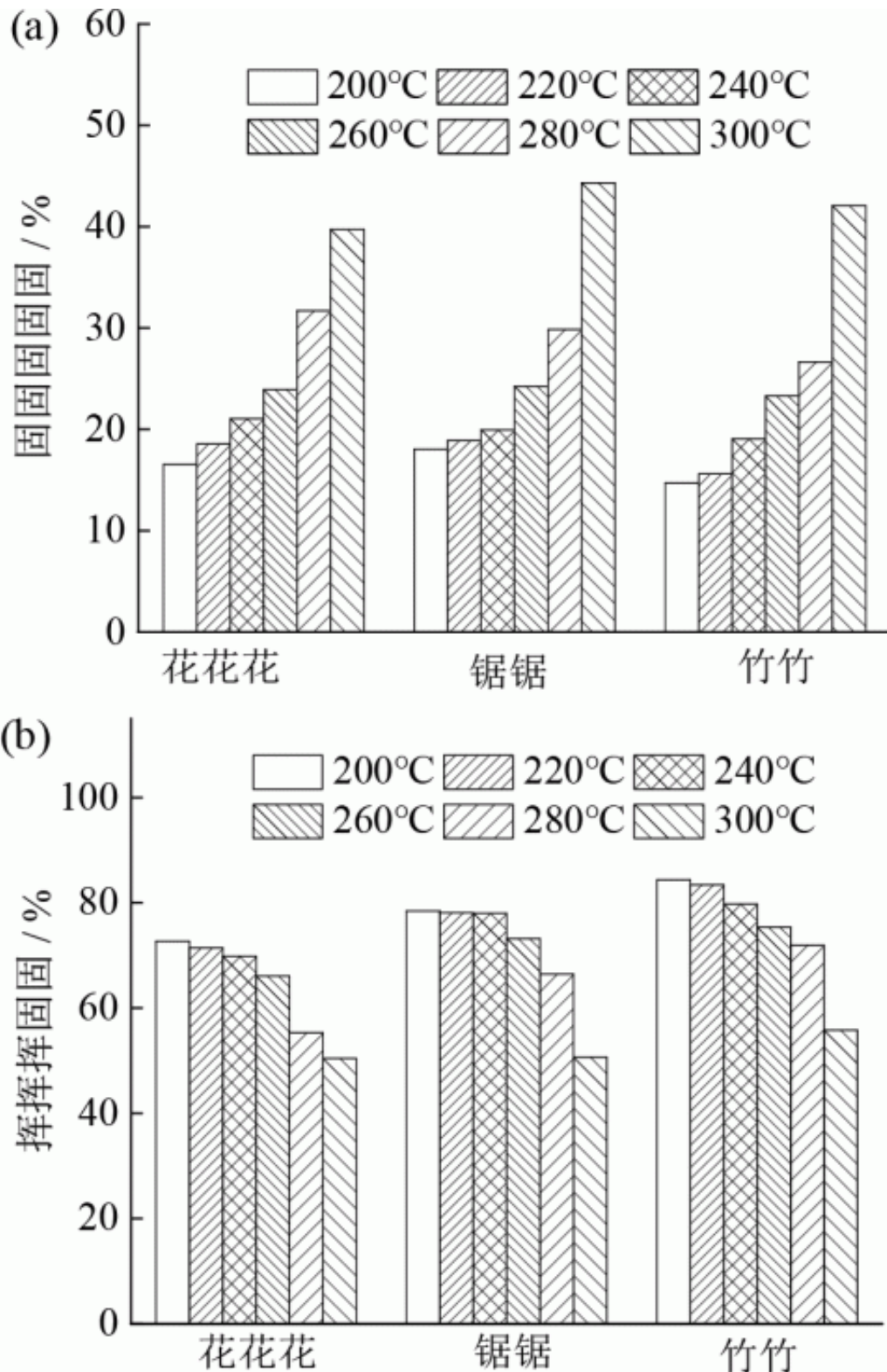


图 2 烘焙温度对生物质烘焙产物固定碳 (a) 和挥发分 (b) 的影响

Fig. 2 Effect of torrefaction temperature on fixed carbon (a) and volatile content (b) of biochar

三种生物质在烘焙温度为300 ℃时的固定碳含量与内蒙古乌拉盖地区褐煤固定碳含量相差不大[9]。随着烘焙温度升高，三种生物质的挥发分含量均下降，且挥发分含量的变化率逐渐增大。CHEN等[10]认为烘焙过程除掉了大部分水，且有一部分挥发分以CO₂、CO、CH₄等气体形式和液体焦油形式释放。温度越高，气体含量增加幅度越大。花生壳挥发分含量变化率从200 ℃的2.3%增大到300 ℃的20.5%，锯末挥发分含量变化率从0.87%增大到16.1%，竹子挥发分含量变化率从1.4%增大到22.3%。花生壳在280 ℃前挥发分含量下降剧烈，而锯末和竹子则在260 ℃后挥发分含量下降剧烈。这是由于三种生物质所含的半纤维素、纤维素和木质素的分解温度不同所致。马中青等[11]的研究表明，生物质中半纤维素的热解温度为180~382 ℃，木质素的热解温度为172~525 ℃，纤维素的热解温度为265~391 ℃，且三种物质热解产物含量最高的均为CO₂。其中，半纤维素热解产生的CO₂最多，主要来自于脱羧基反应和羧基的断裂。半纤维素、木质素在纤维素热解过程中有相互作用[12]，释放小分子气体的量按木质素<纤维素<半纤维素的顺序增加，这说明半纤维素热解可以在较低温度下产生小分子气体，但木质素难以在较低温度下获得小分子气体[13]。由于花生壳中所含半纤维素较多，因此花生壳的挥发分剧烈降低温度靠前。

图3是烘焙时间为30~90min、烘焙温度为300 ℃时三种生物质烘焙后固体的固定碳和挥发分含量。随着烘焙时间的延长，固定碳含量升高。其中，锯末和竹子在烘焙时间为90min时，固定碳含量变化较大，但花生壳的固定碳含量随烘焙时间增加，变化比较平稳。随着烘焙时间的延长，三种生物质的挥发分含量均有明显降低，但相比于烘焙温度，烘焙时间对固定碳和挥发分含量的影响较小，与前人的研究结果[13]一致。

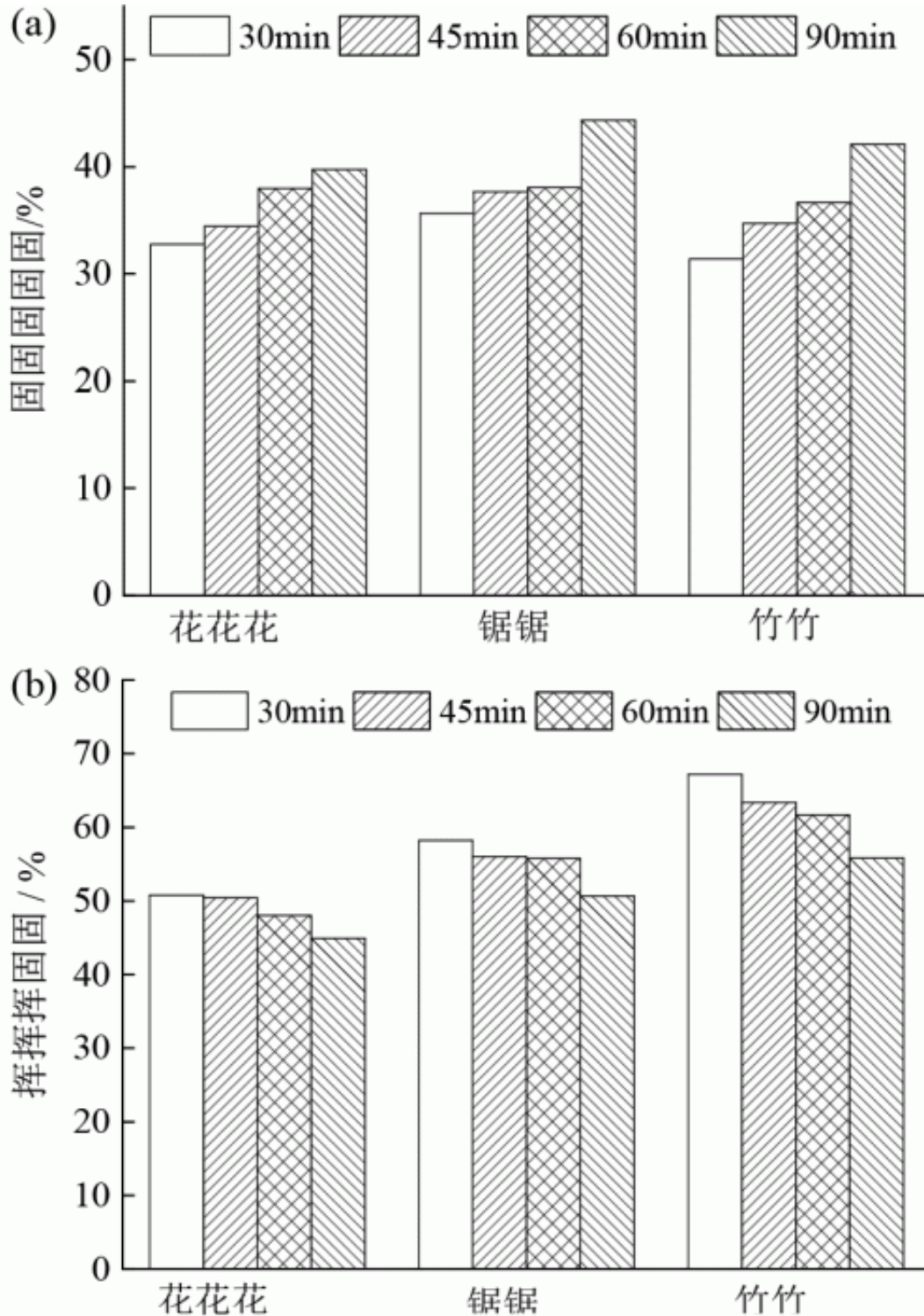


图3 烘焙时间对生物质烘焙产物固定碳 (a) 和挥发分 (b) 的影响

Fig. 3 Effect of durations on fixed carbon (a) and volatile content (b) of biochar

2.2 烘焙固体产物的元素分析

燃料中的C、H、O元素决定着燃料的燃烧难易程度及发热量。燃料中的O元素是不可燃元素，O分别与C、H结合生成CO₂和H₂O从而降低燃料热值，因此降低燃料中O元素的质量分数，是提高燃料热值的重要手段之一。图4为烘焙后产物的O/C和H/C的关系。由图4可以看出，三种生物质的O/C和H/C随着烘焙温度的升高而降低。花生壳的C元素从烘焙前的40.57%增加到60.03%，O元素从39.99%下降到20.77%，H元素从5.97%下降到4.80%。锯末的C元素从烘焙前的44.43%增加到60.70%，O元素从39.94%下降到25.82%，H元素从5.96%下降到4.92%。竹子的C元素从烘焙前的47.32%增加到69.62

%，O元素从45.22%下降到21

.24%，H元素从6.01%下降到4.12%。这是由于O元素主要

以H₂O、CO₂

、CO和有机酸等形式脱除[14]，H元素的减少一方面归因于生物质外部水分的脱除，另一方面是生物质内部结构（半纤维素）发生脱羟基等反应，使烘焙生物质羟基数目减少，结合水含量降低[15]。三种生物质烘焙后，花生壳的H/C比从1.47下降到0.96，锯末的H/C比从1.57下降到0.97，竹子的H/C比从1.70下降到0.64。花生壳的O/C比从0.62下降到0.30，锯末的O/C比从0.71下降到0.37，竹子的O/C比从0.63下降到0.17。其中竹子烘焙后固体的H/C和O/C受烘焙温度影响最大。而煤的地质年龄越长，其H/C和O/C也随之下下降[16]，说明烘焙可以使生物质中不稳定的官能团从固相体系中以挥发分的形式析出，使生物质出现一些煤的特性，这与前人的研究结果一致[4,7]。

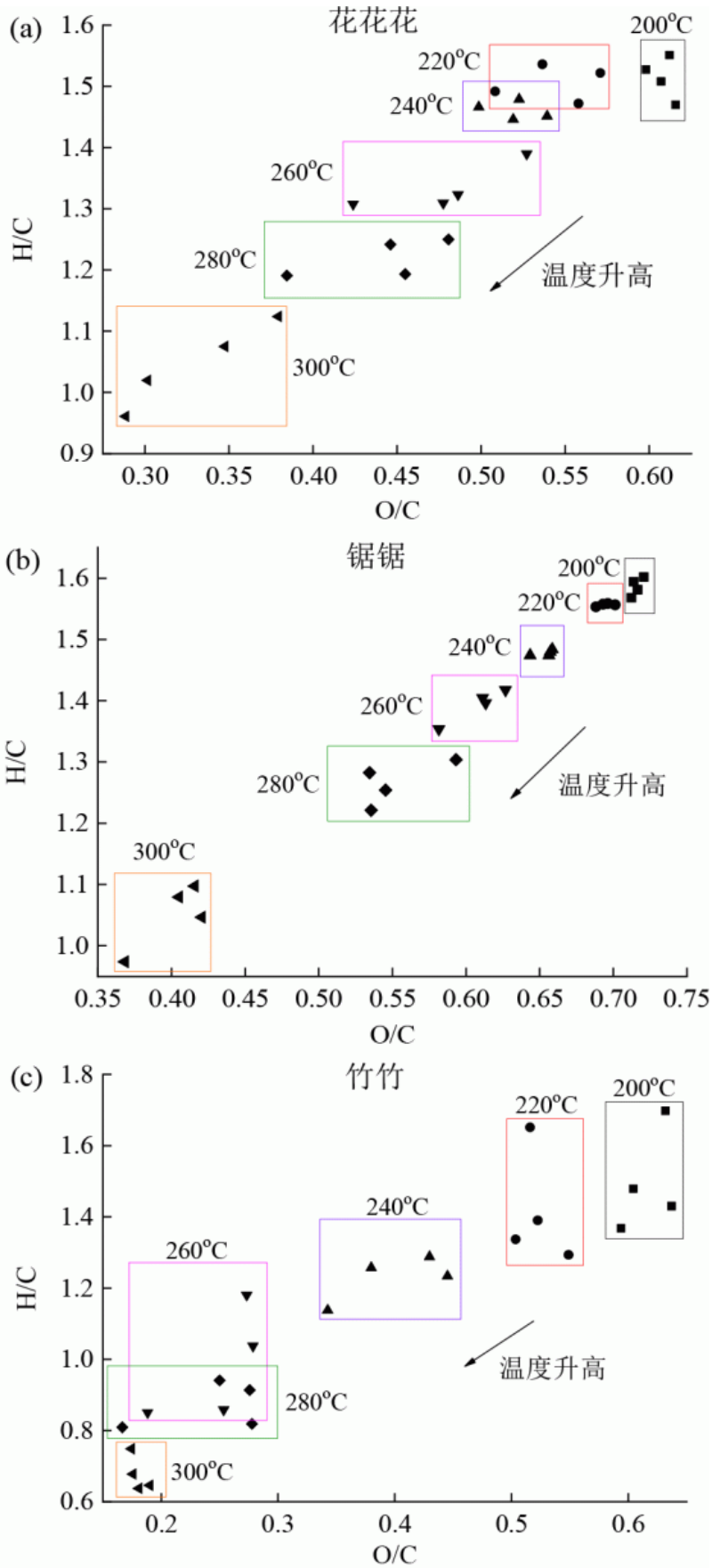


图 4 三种生物质 H/C 与 O/C 的范式图

Fig. 4 Paradigm of H/C and O/C

2.3 烘焙固体产物的质量产率

质量产率 (solidyield) 用于评估烘焙对质量损失的影响[17-19]。其计算公式如下：

$$\text{质固产率}(\%) = \frac{m_{T,t}}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

其中： $m_{T,t}$ 为烘焙温度 T 和烘焙时间 t 对应烘焙后固体质量，g； m_0 为原始生物质质量，g。

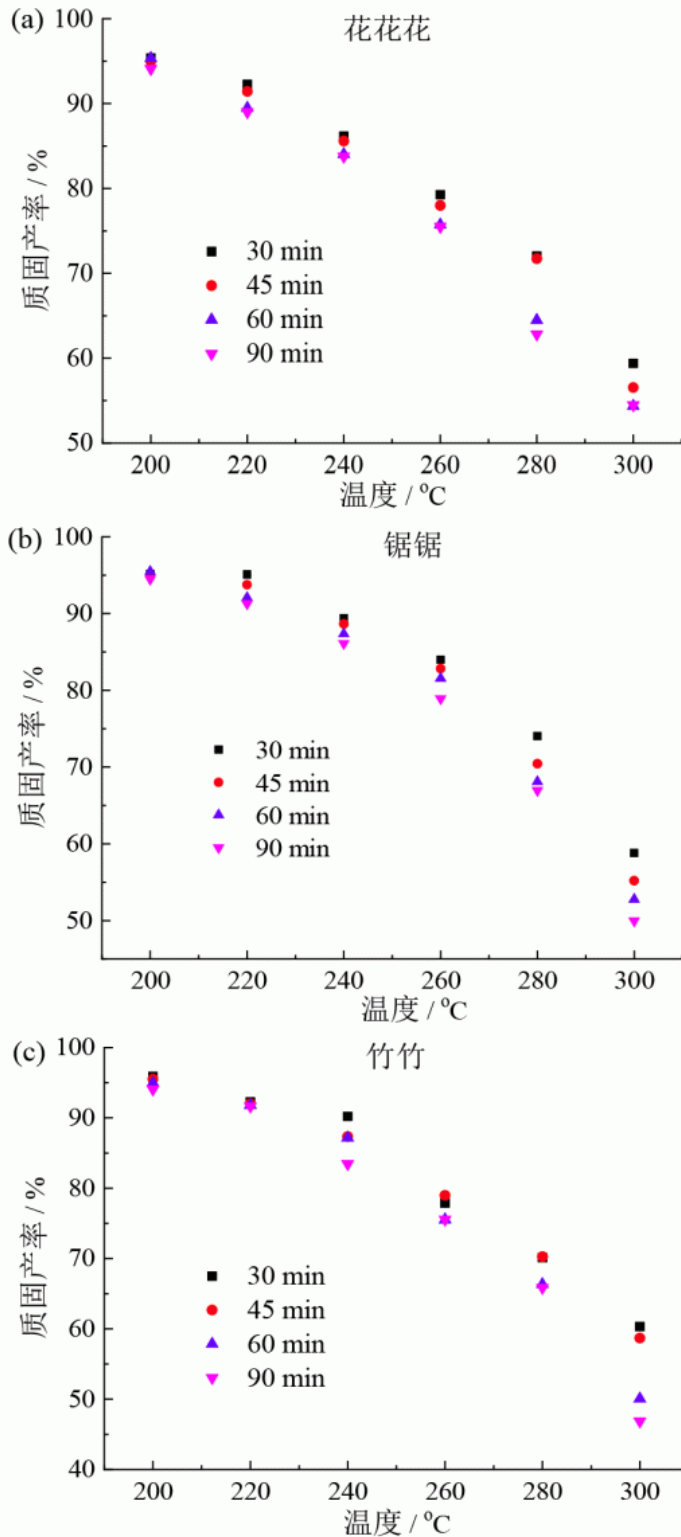


图 5 三种生物质烘焙后的质量产率

Fig. 5 Mass yield of three biochar

图5为三种生物质烘焙后的质量产率等高线，三种生物质均出现随着烘焙温度的升高，烘焙后固体的质量产率呈下降趋势。相同烘焙时间条件下，花生壳烘焙后质量产率从200 的94.08%到300 的54.49%，质量随烘焙温度增加下降39.59%，锯末烘焙后质量产率下降44.5%，竹子烘焙后质量产率下降47.2%。

烘焙时间对质量产率的影响根据温度有所不同。烘焙温度在240 以下，固体产率随烘焙时间变化不大，但随着烘焙温度的升高，烘焙时间对固体产率的影响逐渐显现，烘焙时间越长，固体产率越小。这是由于在较低温度下（<230 ）烘焙时，只发生了部分脱水反应，未发生明显失重[20]，当烘焙温度较高时，生物质中的半纤维素、纤维素和木质素开始热解，其中半纤维素是烘焙预处理过程中反应活性最强的组分，也是烘焙时质量损失的主要来源[21]。

2.4烘焙固体产物的热值增强因子和能量产率

热值增强因子（enhancement factor）反映了所获得固体产物的能量输出和能量密度[17-19]。能量产率（energy yield）是烘焙特性的重要评价指标之一。热值增强因子和能量产率可定义如下：

$$\text{能固增强因竹} = \frac{\text{HHV}_{T,t}}{\text{HHV}_0} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{能固产率} &= \frac{m_{T,t} \times \text{HHV}_{T,t}}{m_0 \times \text{HHV}_0} \times 100 \quad (4) \\ &= \text{质固产率} \times \text{热值增强因竹} \end{aligned}$$

其中： $\text{HHV}_{T,t}$ 为烘焙温度 T 和烘焙时间 t 对应烘焙后固体的高位热值，MJ/kg； HHV_0 为原生生物质的 高位热值，MJ/kg。

图6为三种生物质样品烘焙后能量产率图。由图6可以看到，烘焙后的三种生物质样品呈现不同的能量产率，其中竹子在烘焙温度为260 、烘焙时间为60min时出现能量产率最高值，而花生壳和锯末则在烘焙温度为240 以下、烘焙时间较短的时间内出现能量产率最高值。随着生物质烘焙温度升高和时间的延长，尤其是温度高于280 、烘焙时间大于60min，烘焙后固体的能量产率仅为70%左右，能量损失较大，因此，根据生物质种类选择合适的烘焙温度和烘焙时间是烘焙预处理提高生物质特性的必要因素。

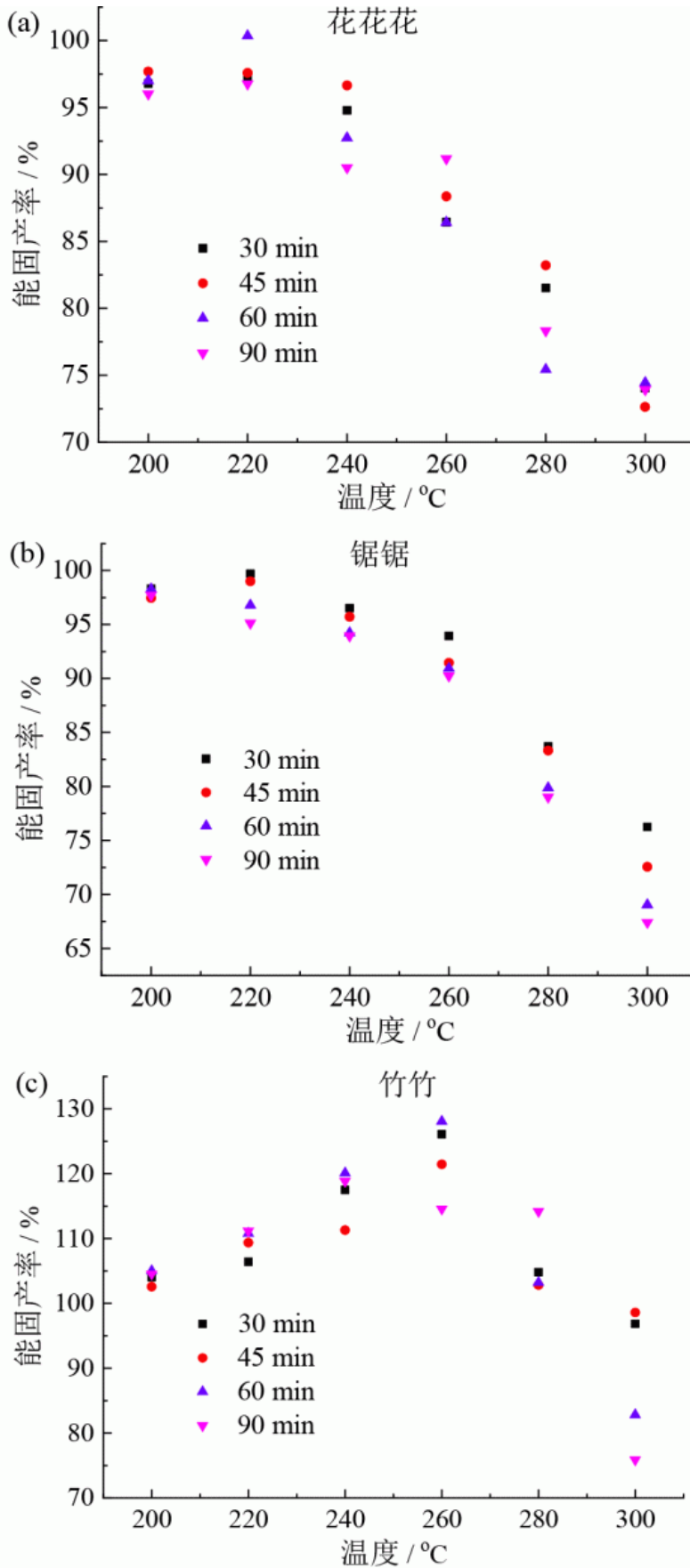


图 6 三种样品烘焙后能量产率

Fig. 6 Energy yield of three biochar

引入烘焙程度指数 (torrefaction severity index, TSI) [18,22] 来解释不同烘焙条件下生物质的重量损失程度，并定义为：

$$TSI = \frac{WL_{T,t}}{WL_{300^{\circ}\text{C},90\text{min}}} = \frac{100 - SY_{T,t}}{100 - SY_{300^{\circ}\text{C},90\text{min}}} \quad (5)$$

其中： $WL_{T,t}$ 为确定烘焙温度 T 和烘焙时间 t 时的质量损失； $WL_{300^{\circ}\text{C},90\text{min}}$ 为烘焙温度 300°C 、烘焙时间 90 min 时的质量损失； $SY_{T,t}$ 为烘焙温度 T 和烘焙时间 t 下的质量产率； $SY_{300^{\circ}\text{C},90\text{min}}$ 为烘焙温度 300°C 、烘焙时间 90 min 下的质量产率。

图7所示为三种样品的热值增强因子和能量产率与烘焙程度指数的关系。由图可以看到，花生壳和锯末烘焙后固体的热值增强因子随着烘焙程度的增加呈线性增加；但竹子烘焙后的固体热值增强因子却呈抛物线型，即先增大后减小，在烘焙程度指数为0.8时达到最大值。花生壳的热值增强因子与烘焙程度系数的关系式为 $y=0.288x+0.1$ ，误差为1.15%，拟合优度判定系数 R^2 为0.935，这表示热值增强因子的变异中有93.5%由烘焙程度指数引起。锯末的热值增强因子与烘焙程度系数的关系式为 $y=0.32905x+0.99822$ ，误差为0.71%， R^2 为0.966，说明该关系式相关性较高。竹子的热值增强因子与烘焙程度系数的关系式为 $y=-1.11x^2+1.74x+0.98$ ，误差为4.84%， R^2 为0.948。

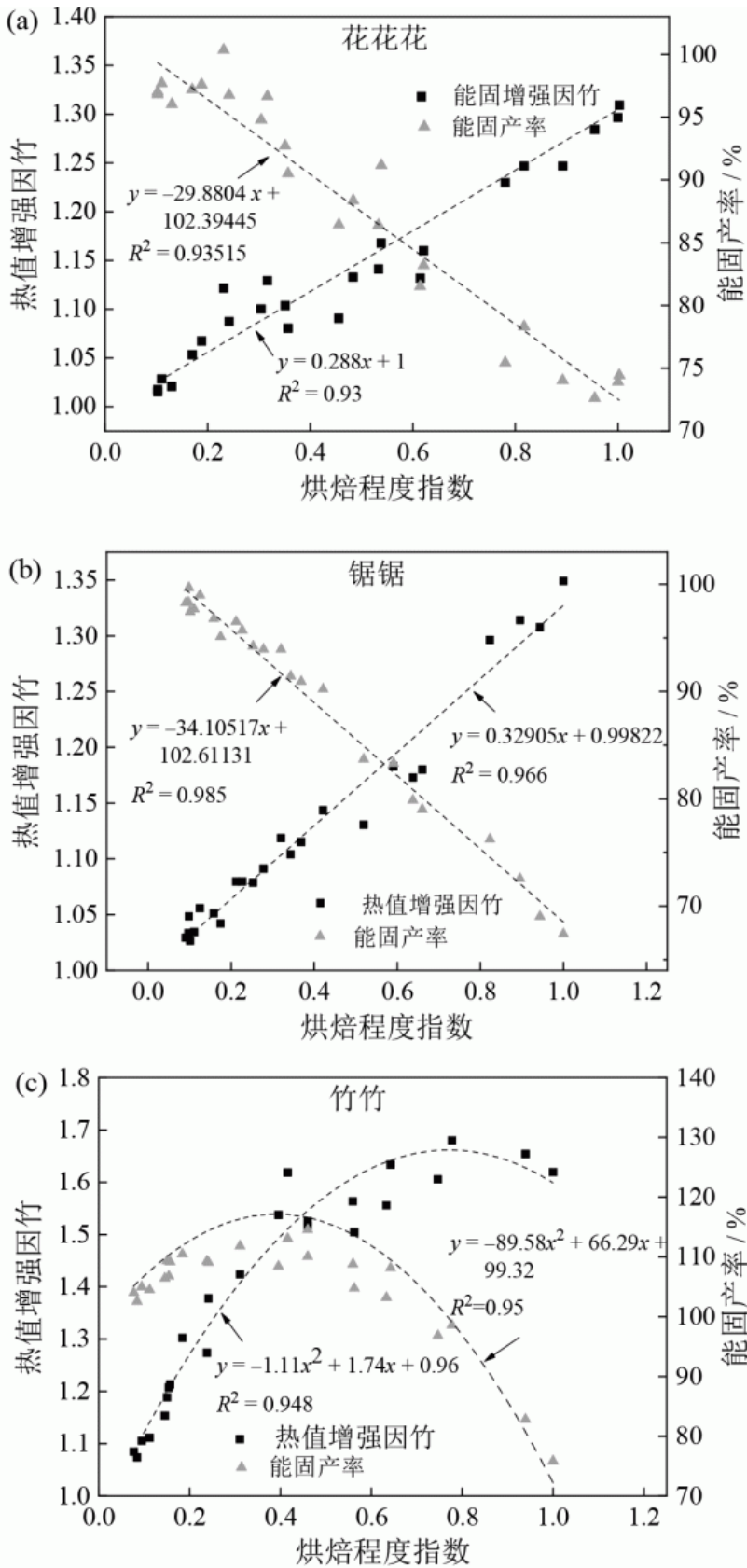


图 7 三种样品的热值增强因子和能量产率与烘焙程度指数的关系

Fig. 7 Relationship between enhancement factor with energy yield and torrefaction severity index

花生壳和锯末的烘焙后固体能量产率随烘焙程度指数增大而呈线性下降；竹子的烘焙后固体能量产率也呈抛物线型，在烘焙程度指数为0.5时达到最大值。负斜率的能量产率回归线意味着固体产率的下降程度超出了增强因子的增加程度[23]。三种物质的能量产率相关性较好 ($R^2 > 0.93$)，TSI可被视为描述或预测生物质烘焙性能的可行指标。

3结论

(1) 随着烘焙温度的升高，三种生物质的固定碳含量增加到40%以上，挥发分含量减少到50%以下。相比于烘焙温度，烘焙时间对固定碳和挥发分含量的影响较小。三种生物质的O/C和H/C随着烘焙温度的升高而降低，其中O/C降低了0.5以上，H/C降低了0.3以上，烘焙后的生物质炭的性质更接近于煤。

(2) 三种生物质均出现随着烘焙温度的升高，烘焙后固体的质量产率呈下降趋势，且烘焙温度越高，温度对质量产率影响越大。随着烘焙温度的升高，烘焙时间对固体产率的影响逐渐显现，烘焙时间越长，固体产率越小。烘焙温度高于280、烘焙时间大于60min，烘焙后固体的产率仅为70%左右。

(3) 三种物质的热值增强因子和能量产率相关性较好，相关性 R^2

均大于0.93，TSI可被视为描述或预测生物质烘焙性能的可行指标。花生壳和锯末烘焙后固体的热值增强因子随着烘焙程度的增加呈线性增加，而能量产率则随烘焙程度的增加呈线性降低。但竹子的烘焙后固体热值增强因子和能量产率均却呈抛物线形，先增大后减小。烘焙程度为0.8时，竹子的热值增强因子达最大值；烘焙程度为0.5时，竹子的能量产率达到最大值。

参考文献：

- [1] PENG J H, BI X T, SOKHANSANJ S. Torrefaction and densification of different species of softwood residues[J]. Fuel, 2013, 111: 411-421. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.048.
- [2] BRIDGEMAN T G, JONES J M, SHIELD I, et al. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties[J]. Fuel, 2008, 87(6): 844-856. DOI: 10.1016/

- j.fuel.2007.05.041.
- [3] PRINS M J, PTASINSKI K J, JANSSEN F J G. Torrefaction of wood: part 2. Analysis of products[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2006, 77(1): 35-40. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.01.001.
- [4] WILK M, MAGDZIARZ A. Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*[J]. Energy, 2017, 140: 1292-1304. DOI: 10.1016/j.energy.2017.03.031.
- [5] 蒋恩臣, 何光设. 稻壳、锯末成型燃料低温热解特性试验研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(1): 188-191. DOI: 10.3321/j.issn:1002-6819.2007.01.036.
- [6] FRIEDL A, PADOUVAS E, ROTTER H. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition[J]. Analytica chimica acta, 2005, 544(1/2): 191-198.
- [7] KUTLU O, KOCAR G. Upgrading lignocellulosic waste to fuel by torrefaction: characterisation and process optimization by response surface methodology[J]. International journal of energy research, 2018, 42(15): 4746-4760. DOI: 10.1002/er.4228.
- [8] 周伟, 毕亚东, 陈慧, 等. 木质纤维素生物质组分的催化快速热解[J]. 天津理工大学学报, 2018, 34(3): 61-64. DOI: 10.3969/j.issn.1673-095X.2018.03.013.
- [9] 薛阳, 冯银虎. 乌拉盖地区褐煤综合利用方案设计[J]. 矿产综合利用, 2017(1): 109-112. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6532.2017.01.025.
- [10] CHEN D Y, MEI J M, LI H P, et al. Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products[J]. Bioresource technology, 2017, 228: 62-68. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.12.088.
- [11] 马中青, 马乾强, 王家耀, 等. 基于 TG-FTIR 和 Py-GC/MS 的生物质三组分快速热解机理研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(9): 59-66. DOI: 10.3969/j.issn.1671-1815.2017.09.010.
- [12] BURATTI C, BARBANERA M, LASCARO E, et al. Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach[J]. Waste management, 2018, 73: 523-534.
- [13] WANG S R, GUO X J, WANG K G, et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2011, 91(1): 183-189. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.02.006.
- [14] 张雨, 王浚浩, 马中青, 等. 温度对竹材烘焙过程中气固液三相产物组成及特性的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(18): 242-251. DOI: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.18.030.
- [15] 胡双清, 王亚琢, 刁兴兴, 等. 烘焙对生物质热化学转化特性影响的研究进展[J]. 新能源进展, 2018, 6(1): 26-35. DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2018.01.005.
- [16] 汪军, 马其良, 张振东. 工程燃烧学[M]. 北京: 中国电力出版社, 2008: 18-19.
- [17] OLUOTI K, DODDAPANENI T R K C, RICHARDS T. Investigating the kinetics and biofuel properties of *Alstonia congensis* and *Ceiba pentandra* via torrefaction[J]. Energy, 2018, 150: 134-141. DOI: 10.1016/j.energy.2018.02.086.
- [18] ZHANG C Y, HO S H, CHEN W H, et al. Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and

- their correlations with torrefaction severity index[J]. Applied energy, 2018, 220: 598-604. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.03.129.
- [19] PAHLA G, NTULI F, MUZENDA E. Torrefaction of landfill food waste for possible application in biomass co-firing[J]. Waste management, 2018, 71: 512-520. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.035.
- [20] 朱波. 农业秸秆烘焙与高质化应用耦合研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [21] ROUSSET P, DAVRIEUX F, MACEDO L, et al. Characterisation of the torrefaction of beech wood using NIRS: combined effects of temperature and duration[J]. Biomass and bioenergy, 2011, 35(3): 1219-1226. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.12.012.
- [22] CHEN W H, HUANG M Y, CHANG J S, et al. Torrefaction operation and optimization of microalga residue for energy densification and utilization[J]. Applied energy, 2015, 154: 622-630. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.05.068.
- [23] CHEN W H, CHENG W Y, LU K M, et al. An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction[J]. Applied energy, 2011, 88(11): 3636-3644. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.03.040.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/176080.html>