微波加热技术在生物质能源领域的应用研究进展

蔡春芳

(汉中职业技术学院机电工程系，陕西汉中723000)

摘要：生物质能源是目前世界范围内被认为可替代石油和天然气的新一代清洁能源。生物质能源必须经过转化才能成为可利用的能源，微波加热技术由于加热速度快，热能利用率高特点，在生物质能源利用中起到了重要的推动作用。本文简要介绍了微波加热技术的原理及优势，重点综述了其在生物质能源领域的应用情况，最后对生物质能源未来发展进行了展望。

生物质能源是利用自然界的植物将太阳能以化学能的形式储存起来转化成的能源，物质结构主要为半纤维素、纤维素和木质素，其挥发性高、炭活性高，氮、硫含量低，是目前被看好的可替代石油的全球主要能源之一，具有能力为可持续的未来能源需求做出实质性贡献的潜力。当生物质能源结构中相邻碳原子、氢原子和氧原子之间的键断开时，化学能就被释放出来。目前，生物质在可再生能源中的贡献最大，林业、农业和城市残留废弃物等均被用作生物质能源的原材料来发电和产热。在欧洲，生物质能源占所有再生能源的62%以上[1-2]。

生物质转化为最终的能源和化学产品一般要经过热化学和生物化学两个主要路径。生物质的转化效率和很多因素有关，原材料种类、数量、采用的加工技术等。虽然生物质能源是最有潜力的可持续发展的清洁能源，但是与化石燃料相比，它的低能量密度和异质性使其在运输和储存上具有较大的难度，而且价格比化石燃料贵很多，此外，其内在组分中的化学成分、水和碱的含量因生物质原料的变化差异很大。这就导致生物质原料需要经过某种前处理，以满足物质转换技术的质量和同质性要求。

因此，前处理成为生物质能源转化的关键因素。传统的前处理方式均是通过热风干燥来实现的，处理时间较长，效率低。微波技术作为高效的热处理方式，具有加热均匀、温度梯度小、无滞后性、微波能利用率高等特点，而且不会产生其他电离辐射，可以对物质进行选择性加热，是生物质前处理新的热点研究方向[2]。本文简要介绍了微波加热预处理的工作原理，重点综述了微波加热在生物质能源领域的应用现状。

1微波加热技术工作原理

微波是频率在300MHz~300GHz范围的电磁波，穿透力极强。为了避免干扰电信和移动手机的频率，微波反应器(通常用于化学合成反应)和国内微波炉的运行频率在2.45M～900MHz。微波对极性分子或者离子作用就会诱导快速加热，微波作用在物质上，可能产生原子极化、分子极化、界面极化和偶极转向极化，其中对物质加热起主要作用的是偶极转向极化[3]。

极性分子的介电常数较大，能与微波较好地耦合，将大部分微波能转化为热能，而非极性分子的耦合作用较弱，能量转化效率就相应较差，为了克服非极性分子的这一缺点，在使用微波加热时，可以借助有机化合物、极性无机盐及含水物质等来加强微波能的吸收和转化。微波加热效果与物质本身的介电特性密切相关，实际上是物质在电磁场中因本身介质损耗而引起体积加热。如果是混合物，微波会选择性进行加热，与传统加热方式相比，微波加热无滞后性，只要无微波能的传导，物质加热就会终止，因此对于加热温度控制要求较高的反应，微波加热的优势特别明显。同时，微波加热能量利用率高于传统加热，被加热的物质升温迅速，对于工业化应用其经济优势非常明显。

微波加热的方向与传统加热方向相反，传统的加热方式是将热量从材料表面(从一个外部热源)通过对流或者辐射而传导到物质内部。微波加热可以被看做是一种能量转换，穿透力极强的电磁波进入材料内部，向四周辐射能量，同步的转化为热能，使被加热物质均匀受热。这种独特的逆向加热具有很多优点，能提高能量转移效率、减少加热时间(实现一个给定的过程温度，几乎是瞬间加热)，有利于加热过程本身的控制，消除了材料表面过热的风险[4-5]。

2微波加热在生物质能源中的应用

相对传统加热技术来说，微波加热技术使用一种独特的加热方法(由内向外加热)，保证加热效率，快速实现目标反应温度。干燥是生物质能源转化的必要条件之一，也是生物质能源转化耗能最大的操作单元之一。干燥的主要目的是减少生物质的含水量，进一步提高能源转化效率，提高产品质量，延长产品的保质期。只有当生物质中的含水量足够低，才能抑制微生物生长，减少酶解的反应和其他副反应。微波加热技术与常规热风干燥相比，热量分布更为均匀，还有研究表明，微波加热干燥生物质可以改善孔隙结构，最终优化生物质原料燃烧性能[6-8]。下面，就微波加热技

术在生物质能源中的应用做详细描述。

2.1微波热解生物质制备合成气

热解是生物质热化学转化方式的一种，可以将生物质转化为气、液、固三相产物。但是生物质热解气中携带较多的CO_2、CH_4、水蒸汽及焦油等，这些物资如果能进一步转化为合成气不仅对生物质定向转化合成气技术本身具有重要意义，而且对于减排温室气体有积极影响。基于微波加热即时性、整体性、选择性和高效性的特点，很多学者通过微波热解生物质制取合成气，获得了很好的效果。李龙之[9]以玉米秸秆为原料，在电耗为2.3kw · h/(kg秸秆)条件下，生物质微波转化合成气的能量转化效率为52.76%。在合成气收率为52.5%(质量百分比)、原料收购价格为300元/t和系统处理量为2 t/h等条件下，估算出合成气制备成本为2805元/t。在生物质微波转化合成气的基础上，充分利用合成气和生物质焦的高附加值，提出了一条生物质多联产综合利用的技术路线。

于颖等[10]利用实验室微波加热装置，研究了微波功率、椰壳活性炭(微波受体)添加量和反应气氛条件对污泥(含水率76.8%)热解产物产量和特性的影响。结果表明，足够的微波辐照强度和7.5%以上的活性炭添加量可实现污泥的快速热裂解。随着微波辐照强度的增加，合成气中H_2和CO的体积百分比增大，合成气的品质有明显的提升。王允圃等[11]以稻壳为研究对象，采用碳化硅、残炭为微波吸收剂，研究微波吸收剂辅助微波快速热解稻壳气化特性，结果表明，微波吸收剂辅助吸波快速热解稻壳产物以气体为主，最高达53%，热解气体产物主要成分为H_2、CO_2、CO、CH_4，占到纯热解气总量的97%以上。稻壳与残炭添加量质量比为1：1时，氢气体积分数可达48.12%，合成气(H_2+CO)含量大于60%。董庆等[12]的研究也得到了相似的结论：随着微波功率的增加，竹材最高热解温度及对应的升温速率逐渐提高，竹材热解程度加剧。研究发现，微波热解得到的气体产率总是大于液体产率，且颗粒粒径的减小提高了竹材升温速率和最高热解温度，更有利于不可冷凝气体的生成。

2.2微波热解生物质制备液体燃料

生物质热解生成液体燃料时，如果其中的含水质量超过30%，则会发生相分离，油品的热值也会因此降低，品质变差。生物质中的质量含水率<10%最理想。如果使用常规的方法干燥生物质原料，会消耗高达生物质自身总能量的60%的能量。微波加热技术与常规热风干燥相比，热量分布更为均匀，消耗生物质自身总能量<40%，还可改善生物质孔隙结构，最终优化原料燃烧性能。木质纤维素作为地球上最丰富、最廉价的可再生资源，是最重要的燃料酒精生产的后备资源。潘晓辉研究结果发现，传统的预处理方法使秸秆致密的结构变得疏松的原因都是通过纤维素与半纤维素或木质素的分离实现的，底物的可消化性因此提高；而微波预处理是微波能穿透物质过程中的“钻孔”能力，增大秸秆与纤维素酶的接触面积，也使得纤维素酶容易进入秸秆内部进行水解从而达到提高酶解效率的目的。当以秸秆和水的固液比为1：40，在800W的微波下加热4min。以该条件下预处理的秸秆作底物，用纤维素酶水解和等温同时糖化(SSF)时，乙醇理论产率达76%[13]。

微藻具有含油量高、油质好、生长速度快、不占用耕地、减排二氧化碳、净化环境等独特优势，作为第三代生物质能受到越来越多的重视。直接使用湿藻在微波加热条件下一步法制取生物柴油，解决了微藻全部生物质水热反应得到的生物柴油成分复杂、工艺复杂、能耗大、脱氧脱氮困难的问题。湿藻分级转化的制油过程得到的总生物柴油产量与湿藻全部生物质一步水热反应得到的产油量相当，而分级转化可以把生物柴油分成高低两个不同品位的生物柴油，能够更有效地进行后续加工利用[14]。

万益琴等[15]利用自行优选、培养、收获并干制的海藻粉，采用自行研制的玉米秸秆微波裂解的相关设备，对微波裂解海藻制取生物燃油的技术进行试验研究，获得大量在自然条件下可分层的海藻生物柴油。其研究表明，微波裂解海藻是一种低成本、快速、高效制取海藻生物燃油的方法。王涛[16]的研究发现，秸秆微波热解的耗电量在0.58～0.88 kW · h/(kg秸秆)之间，随着微波功率的增大，单位质量秸秆完成热解所需电耗增大；在功率可对比的情况下，微波加热比电加热速度快、热解气热值高，微波热解气焦油含量比电加热热解气高。为了研究玉米秸秆形成可再生能源，杨昌炎[17]等通过热解可转化为液体燃料——生物柴油，当热解温度500°C、处理量0.3kg/kW、热解时间15min、堆密度大于0.40kg/m^3、碳的添加量为秸秆的5%～10%时，生物柴油产率最达到56%。

2.3微波热解生物质制备吸附剂

农林业废弃物等生物质是制备吸附剂的良好原材料，具有资源丰富、经济环保、易获取、可再生利用及表面疏松多孔等天然优势。大部分农林废弃物中都由纤维素、半纤维素、木质素等组成，其结构中含有大量的羟基与羧基等多种活性基团，易于改性，也可通过螯合、配位、络合、氢键等作用结合重金属离子和有机小分子污染物。赖志彬[18]以无患子为原料，通过微波快速裂解技术制备生物质油和活性炭，突破了无患子种壳坚硬的难题。裂解温度600.80°C、微波功率1.93kw、吸收剂添加量1.87%、裂解时间7.43min，生物柴油产率为47.67%。微波热解制备的无患子活性炭的吸附性能检测结果显示，碘吸附值达1036mg/g，符合国家净水用一级品标准。孙建等[19]以稻壳为原料，氯化锌为活化剂，采用微波处理，制备出微细孔发达的商业级活性炭。微波法生物质制活性炭，加热时间短，能耗低，具有很好的商业前景。

板栗壳、核桃壳经过微波处理可制备高效的水处理吸附剂。对微波辐照苹果酸改性后的核桃壳及板栗壳吸附剂的结构进行表征发现1737cm^{-1}
处出现了一个尖锐而明显的吸收峰，同时由于在1250cm^{-1}和1050cm^{-1}两处左右出现比1737cm^{-1}
处强的吸收峰，表明经过改性后核桃壳和板栗壳均在微波辐照下与苹果酸发生了酯化反应，从而在表面引入了新的C—O官能团；通过扫描电镜(SEM)观察到改性后核桃壳、板栗壳吸附剂表面粗糙，出现孔状结构，从而有利于对Cr(VI)离子的吸附[20]。微波裂解使稻壳裂解为气、液、固三相，其中气体、液体可作为新型可再生能源加以利用，而固体部分，即稻壳炭，作为原材料制备新型活性炭，这部分物质得率约在30%～45%，经过化学活化法制备高品质的稻壳活性炭，其碘吸附值为965.22mg/g，超过了净水用活性炭的国家二级品指标，而亚甲基蓝吸附值为148.50mg/g，达到了净水用活性炭的国家一级品标准[21]。

3展望

微波加热技术能将生物质能源高效转化为生物燃料的高新技术，如果能工业化应用，必将大幅度降低生物质再生处理的成本。生物质热解产物液体燃料、气体及固体物质是相互伴生的，是在不同温度梯度下产生的不同物质。微波加热效率因物质而异，因此无法确保生物质在微波加热过程中能吸收足够的热量，产生热梯度，使各种产物相对较易分离，这也是目前限制微波加热技术在生物质能源工业化应用中的关键因素。同时由于微波加热影响因素较多，也加大了其从实验室到中试的难度。相信随着微波加热原理的进一步明晰，其在生物质能源的应用中也将创造更多的价值。

生物质能源主要包括秸秆、粪便、城市生活垃圾、海洋生物、污油、污泥等，每年的产量特别大，大部分都被当作垃圾焚烧掉，不仅污染空气，还造成资源浪费，生物质能源经过加工可以转化为有用的能源燃料、热能、交通能源、固态吸附剂等，是多元化的再生能源。我国是农业大国，生物质资源比较丰富，在目前能源紧张的局势下，开发生物质资源对于缓解紧张的石油资源具有重要的战略意义，同时还能为环保做贡献，长期看来，是一条可持续发展的道路。相信随着科研工作者的努力和国家政策的倡导，生物质能源必将发挥更大的作用。

参考文献

[1] 张帅. 生物质微波预处理的实验研究[D]. 武汉：华中科技大学，2014.

[2] 曾庆倬，于凤文，盛佳峰，等. 微波对生物质原料预处理及热解的作用研究进展[J]. 过程工程学报，2013，13(6)：1061-1064.

[3] 杨伯伦，贺拥军. 微波加热在化学反应中的应用进展[J]. 现代化工，2001，21(4)：8-12.

[4] Motasemi F, Afzal M T. A Review on the microwave-assisted pyrolysis technique[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2013, 28: 317-330.

[5] Kappe C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(46): 6250-6284.

[6] Mujumdar A S, Law C L. Drying technology: Trends and applications in postharvest processing[J]. Food Bioprocess Technology, 2010, 3(6): 843-852.

[7] Yan F L, Ze H H, Xiao M. Energy analysis and environmental impacts of microalgal biodiesel in China[J]. Energy Policy, 2012 (45): 142-151.

[8] Gao X. Comparison of enzymatic reactivity of corn stover solids prepared by dilute acid, AFEX™, and ionic liquid pretreatments[J]. Biotechnol Biofuels, 2014, 7(1): 71.

[9] 李龙之. 微波辐照下生物质热解气定向转化合成气研究[D]. 济南：山东大学，2012.

[10] 于颖，于俊清，严志宇. 污水污泥微波辅助快速热裂解制生物柴油和合成气[J]. 环境化学，2013，31(3)：486-491.

[11] 王允圃，刘玉环，阮榕生，等. 微波吸收剂辅助吸波快速热解稻壳的气化特性[J]. 化工进展，2015，34(8)：3183-3185.

[12] 董庆. 基于微波加热的竹材生物质热解机理及特性研究[D]. 南京：东南大学，2015.

[13] 潘晓辉. 微波预处理玉米秸秆的工艺研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2007.

[14] 于陶. 湿藻微波一步法制生物柴油以及藻渣水热反应制生物柴油研究[D]. 杭州：浙江大学，2012.

[15] 万益琴，王应宽，林向阳，等. 微波裂解海藻快速制取生物燃油的试验[J]. 农业工程学报，2010，26(1)：295-299.

[16] 王涛. 整包秸秆的微波热解特性研究[D]. 济南：山东大学，2008.

[17] 杨昌炎，吴祯祯，郑冬洁，等. 玉米秸秆微波热解研究[J]. 武汉工程大学学报，2011，33(6)：20-23.

[18] 赖志彬. 无患子微波裂解及其产物研究[D]. 福州：福州大学，2014.

[19] 孙建，石庆朝，黄琼. 微波法稻壳制备活性炭研究[J]. 再生资源与循环经济，2011(9)：14-17.

[20] 单博华. 板栗壳及核桃壳吸附剂的制备与应用[D]. 苏州：江苏科技大学，2014.

[21] 王宇迪，王质斌，赖志彬，等. 微波裂解稻壳制备活化炭的工艺研究[J]. 中国农学通报，2013，29(26)：78-87.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/177252.html