

# 农业生物质秸秆低温热解预处理技术

王贵军, 罗永浩, 陆方, 邓剑, 匡江红, 张云亮

(上海交通大学机械与动力工程学院, 上海200240)

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, 它能够显著改善生物质的特性。选取棉花秆和小麦秆在固定床

实验台上 $N_2$

氛围下分别升温至200、250、300℃热解, 加热时间均为30min。制得的生物质半焦能量密度显著提高, 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。第一作者王贵军水性, 便于储存运输或制粉用于气流床气化。最后根据实验结果进行预处理技术的可行性分析(1982—), 山东鄒城析, 推荐预处理条件为250℃, 30min。

## 0引言

由于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特点, 不适合大规模利用。如何使得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; 热解得到的生物质半焦能量密度提高、体积减小, 有利于降低运输储存成本, 固体半焦制作成型燃料可以进一步提高能量密度。由于固体半焦可磨性提高且能有效地改善粉体流动性, 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, 另外半焦气化气中的焦油含量明显降低。

低温热解又称为碳化(Torrefaction)、烘焙, 是一种在无氧或缺氧情况下加热温度200~300℃脱除生物质中的水分和轻质挥发分的过程。早在1988年Bourgeois等<sup>[1]</sup>就研究了松木在260℃加热时间为15min的烘焙情况, 发现烘焙后的固体产物能量密度和灰分含量明显增加, 并且具有疏水性。Mark J. Prins等<sup>[2]</sup>在230—300℃下在热重以及半工业规模的实验台上对柳树枝、稻草、落叶松热解过程的机理、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。印度的A. Saravanakumar等<sup>[3]</sup>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。

Felix Fonseca Femi等<sup>[4]</sup>研究在220—270℃对废木材成型材料的热解情况, 发现了生物质半焦具有良好的疏水性, 还万方数据根据能量产率确定250~270℃为适合的制焦温度; 并且根据巴西国情做出了成型材料烘焙的技术经济可行性分析。

B. Arias等<sup>[5]</sup>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。发现烘焙能够减小季节对生物质特性的影响。蒋恩臣等<sup>[6]</sup>研究了木块、锯末成型块和稻壳成型块在烘焙过程中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℃以下温度进行烘焙能得到最大的效益。张巍巍等<sup>[7]</sup>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, 还研究了棉花秆、松木屑的热解情况, 并且从能量衡算的角度分析得出, 热解吸热量很少。

赵辉等<sup>[8]</sup>对稻壳、红松、樟木松、水曲柳在230~290℃温度下进行烘焙实验, 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。肖军等<sup>[9]</sup>研究了锯屑、谷壳、花生壳在热解温度220~300℃, 热解时间30~60min下进行低温热解过程中的失重率变化、物理性质变化、工业分析变化、元素分析变化和发热量变化, 发现热解过程主要受热解温度控制, 受热解时间控制较弱; 随着热解温度升高, 热解时间延长, 生物质的热失重率逐渐升高; 生物质逐渐变得易于研磨; 在工业分析上挥发分逐渐减少, 固定碳及灰分不断提高, 水分含量大幅下降; 在元素分析上氧元素的含量不断下降, 碳元素的含量不断上升, 从而发热量不断增加; 当热解温度为270~300℃时, 热解生物质的各项性质可与煤接近。

## 1实验

### 1.1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25mm左右的小段, 然后在电热鼓风恒温干燥箱中95℃干燥24小时, 取出放在密封袋保存备用。

表1 生物质的工业分析和元素分析

| 样品  | 工业分析/%   |          |           |          | 热值 $Q_{gr,ad}$<br>/(MJ·kg <sup>-1</sup> ) | 元素分析/%   |          |          |          |          |
|-----|----------|----------|-----------|----------|-------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|     | $M_{ad}$ | $V_{ad}$ | $FC_{ad}$ | $A_{ad}$ |                                           | $C_{ad}$ | $H_{ad}$ | $O_{ad}$ | $N_{ad}$ | $S_{ad}$ |
| 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     |

## 1.2 实验设备及过程

低温热解实验在立式固定床电加热炉上进行(如图1)，加热炉内部的刚玉反应管内径为60mm，长度为500mm。硅碳管加热区域布置在刚玉管的中部，长度为200mm，放置样品的炉篦距离刚玉管底部200mm。布置在紧贴刚玉管外壁上的2只上下相隔150mm的热电偶(A, B)，用于温度测量和自动控制。作为保护气的氮气从刚玉管通入，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，进入红外多气体分析仪。分析仪能够实时显示CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>浓度百分比，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密封式制样粉碎机上进行研磨制粉，然后用筛子进行筛分称重。棉花秆、小麦秆半焦发热量的测量使用智能热量测定仪测定。

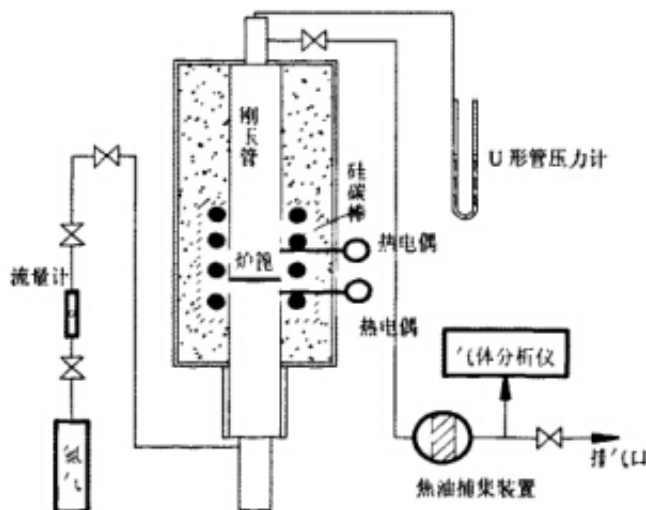


图1 固定床电加热炉示意图

每次实验取 $22 \pm 0.1$ 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500ml/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，然后停留10min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℃、250℃、300℃，以同样的加热速率升高到实验所需的温度，保持样品在各温度下加热0min。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，最后的结果取3次实验的平均值。可磨性实验样品研磨时间均为8min，然后经过3种不同规格(100μm、150μm、450μm)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CO<sub>2</sub>)

、CO)。固体和液体产物质量由电子天平测量得出，气体产物通过减差法得出。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转化效率。转化效率的大小表达了预处理过程对原始生物质的影响。

它和预处理过程以及生物质的种类有关。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。生物质加热过程半纤维素首先分解，温度范围225~325℃，纤维素分解的温度范围240—350℃，而木质素最后分解且持续时间长，温度范围280~500℃。可见秸秆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，木质素热解主要生成焦炭。固体焦与挥发分产物是由于炭化反应与脱挥发分反应竞争的结果，温度越高越有利于脱挥发分反应。固体颗粒在热解时发生了收缩，颗粒之间的纤维连接也中断了，因此颗粒变得球形化，改善了流动特性。同时由于固体焦尺寸小于原始生物质，因此堆积密度增大。

| 表2 生物质低温热解产物分布 |      |        |        |        | (重量百分比) |
|----------------|------|--------|--------|--------|---------|
| 样品             | 温度/℃ | 固体产率/% | 液体产率/% | 气体产率/% | 转化率/%   |
| 棉花秆            | 200  | 89.89  | 3.14   | 6.97   | 10.11   |
|                | 250  | 75.80  | 9.92   | 14.28  | 24.20   |
|                | 300  | 58.04  | 17.28  | 24.68  | 41.96   |
| 小麦秆            | 200  | 87.56  | 4.93   | 7.51   | 12.44   |
|                | 250  | 71.24  | 11.69  | 17.07  | 28.76   |
|                | 300  | 52.61  | 18.57  | 29.82  | 48.39   |

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，表观体积明显缩小，而且固体的产物变得脆而易碎，其形状向圆柱形或球形方向发展。

由于同体产物脱去了大部分的水分和挥发分，其能量密度得到了提高，而且这种产物具有疏水性。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。

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的分解，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、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等气体化合物，最终随着温度的升高得到的液体产物产量迅速增加，液体颜色加深。

## 2.2 固体焦可磨性及能量产率

物质半焦的粒径分布。原始生物质秸秆经过研磨后小于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，生物质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。可见200~250℃之间秸秆的微观结构发生了剧烈的变化，可磨性大大增强，这是因为这段温度区间内半纤维素发生了分解。从可磨性上考虑，对于农作物秸秆烘焙采用250℃的温度比较合适，这样制得的生物质半焦的可磨性既得到很大的提高，又不会耗费太多的能量。

如表3所示，经过预处理后生物质半焦的热值得到了极大的提高，随着烘焙温度的升高热值升高，从200℃到250℃固体半焦的高位热值升高的百分率达到10%左右，但是从250℃到300℃热值升高的百分率最多只有5%。

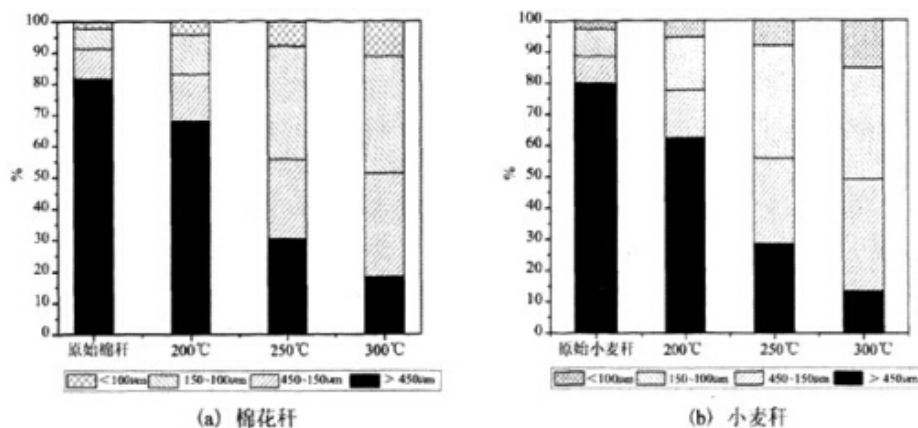


图2 低温热解预处理秸秆可磨性对比

表3 生物质半焦热值(空气干燥基)及其增长百分率

| 温度/℃ | 棉花秆半焦热值<br>$Q_{gr \cdot ad} / (MJ \cdot kg^{-1})$ | 棉花秆半焦热值<br>相对增长/% | 小麦秆半焦热值<br>$Q_{gr \cdot ad} / (MJ \cdot kg^{-1})$ | 麦秆半焦热值<br>相对增长/% |
|------|---------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------|------------------|
| 200  | 20.24                                             | 4.76              | 18.84                                             | 5.78             |
| 250  | 22.07                                             | 14.23             | 20.65                                             | 15.95            |
| 300  | 23.13                                             | 19.72             | 21.07                                             | 18.30            |

生物质半焦的热值只是反映了经过低温预处理得到的半焦单位质量的能量，显示了生物质半焦能量密度的提高。为了研究固体产物的能量收益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，它有利于对预处理过程作出合理的评价。能量产率计算方法如下：

$$y_{energy} = \frac{m_{char}}{m_0} \frac{(Q_{gr \cdot ad})_{char}}{(Q_{gr \cdot ad})_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中m表示重量，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3所示。200℃时主要是水分和一小部分气体的析出，因此固体产物保持了较高的能量产率。随着热解温度从200℃升高到250℃，棉花秆能量产率迅速下降到了约10%，继续升高到300℃，能量产率下降了将近20%。小麦秆的能量产率随着热解温度变化的规律与棉花秆相似，但是热解能量产率低于棉花秆。从250℃到300℃能量产率降低比较大的原因可能是这段范围内释放的挥发分含有的热值比较高。对比类似条件下的木质类生物质，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。250℃条件下固体产物能够保持生物质大部分的能量。

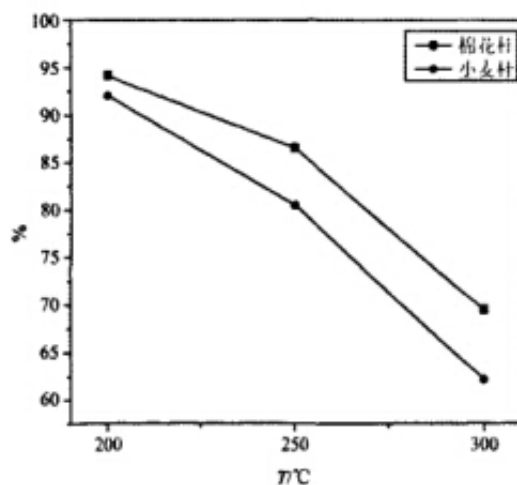


图3 不同温度下秸秆半焦的能量产率

### 3低温热解可行性分析

在实验条件下，250℃、30min时得到固体产物的可磨性好，发热量比较高，生产周期短，同时固体产率也比较高，既改善生物质颗粒气流床输送特性，又能最大限度地减小烘焙过程中挥发分释放所产生的能量损失。经过低温热解预处理后的生物质，可磨性得到了提高。相比原始生物质研磨电耗大幅度地减小。生物质具有纤维结构，并且含水率高，可磨性差，一般生物质秸秆粉碎能耗占生物质热值的比例达1%—2%。经过预处理后的生物质可磨性与煤相近，而煤的粉碎能耗占热值的比例低于0.5%。有研究表明研磨低温热解后的木材到一定粒径分布时要比研磨未经热解的木材电耗降低50%—85%。赵辉副研究了预处理前后的水曲柳可磨性的能耗，研磨粒径为100—200 μm。对于水曲柳直接研磨所需的电功率为 $0.06\text{kW}_e / \text{kW}_{th}$ 。（ $W_e$ ：球磨机所输出的电功率； $W_{th}$ ：

单位时间内燃料燃烧焓），对于

预处理过的水曲柳所需电功率一般为 $0.01—0.02\text{kW}_e / \text{kW}_{th}$

。ECN经过研究发现柳木在250℃、30min条件下经过烘焙后的固体产物研磨到与未经处理的柳木相同程度的粒径分布前者大约只需后者所需能量的15%，然而烘焙温度从250℃升高到270℃并不能有效地降低研磨能耗。

由于秸秆类生物质的价格变化幅度较大，受到地域、季节等因素影响比较大，并且与运输成本和运输方式、工具等因素有关，储存成本的具体数据比较缺乏，如果所有的数据只是相对原始生物质进行比较计算，反而是结果更有普遍性。因此可行性评价是基于250℃、30min条件下烘焙前后的生物质秸秆的对比，并且假设生物质烘焙过程所消耗的能量全部来自于生物质自身。

从表4可以看出250℃、30min下经过烘焙后的生物质秸秆的运输成本仅为未经预处理生物质的8.5%~13.7%，储存成本为原始生物质的1/3~1/4，研磨能耗降低60%以上，热值上升25%以上。由于生物质热解后各方面的特性得到很大的提高和改善，其价格也会比原始生物质有很大的提高，并且增幅大于相对热值的提高。生物质经过烘焙预处理以后在各方面都有比原始生物质秸秆优越的性质，而且利用和处理费用下降明显。可见烘焙预处理技术在经济和技术上是可行的，在实际的生产过程中也具有竞争力。

表4 原始生物质和生物质半焦比较表

| 样品  | 固体产率/% | 相对热值/% | 研磨后相对体积 | 研磨相对能耗/% | 运输相对成本/%  | 储存相对成本  |
|-----|--------|--------|---------|----------|-----------|---------|
| 棉花秆 | 75.80  | 114.3  | 1/3~1/4 | 17~34    | 8.5~11.3  | 1/3~1/4 |
| 小麦秆 | 71.24  | 116.0  | 1/3~1/4 | 17~34    | 10.3~13.7 | 1/3~1/4 |

#### 4结论

##### 农业生物

质秸秆经过烘焙后的主

要产物为固体生物质半焦、液体产物(水分和焦油)以及气体产物(以 $\text{CO}_2$

、 $\text{CO}$ 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。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。经过烘焙预处理的生物质体积明显减小，可磨性有了很大的改善并且具有疏水性，这不仅降低储存运输成本也有利于降低制粉能耗。因此生物质低温预处理是一种改善生物质特性，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，建议生物质秸秆的预处理温度控制在250℃左右，时间保持30min。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/84572.html>