

生物质焦及其特性

罗凯，陈汉平，王贤华，杨海平，张世红

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室，湖北武汉 430074)

摘要：生物质焦是生物质热解的固体产物。文章综述了生物质焦的产生机理，热解反应条件及生物质的种类、颗粒大小、灰分含量、无机物含量等原料特性对生物质焦产量的影响规律，介绍了生物质焦的物理吸附特性，燃烧、气化的化学特性以及生物质焦的应用，其目的是为今后生物质焦的研究提供参考依据。

1 生物质焦的概念

地球上的生物质资源相当丰富，作为可再生的清洁能源，生物质能受到了人们的关注，各国相继开展了生物质能利用技术的研究。生物质热解技术通过热化学的方式将生物质转化为高品质的固体、液体和气体燃料，其反应工艺简单，反应条件容易控制，因而作为先进的生物质转换技术得到普遍重视。

生物质热解是在无氧或者缺氧的条件下，将生物质加热到高温状态，利用热能切断生物质大分子的化学键，使之转变为低分子物质的过程。生物质热解是复杂的化学过程，包括分子键的断裂、异化和小分子的聚合等反应。热解产物主要为焦炭、可燃气体和焦油。通过控制反应条件可以获得不同质量比例的产物。

从大量的文献中我们可以看到，人们对生物质热解气和热解油的研究已经相当充分，而对生物质热解的另一种产物——生物质焦的研究相对较少。生物质焦主要是由生物质中木质素的裂解得到。文献中叙述了生物质焦的形成过程：生物质在加热过程中脱水，随着温度的升高，生物质在缺氧的条件下受热分解，析出挥发分，温度继续上升，深层挥发物质由生物质表面向外扩散，最终形成了生物质焦。

2 生物质焦产量的影响因素

热解反应条件对生物质焦产量的影响非常大。由文献可知，生物质在低温、低升温速率和较长的反应时间下慢速热解可以获得最大产量的生物质焦。这可能是因为该反应条件促进了热解气体的二次裂解，使生物质焦产量因二次结焦与重聚反应而增加。

温度是影响生物质焦产量的最重要因素。大量文献报道，低温对生物质焦的形成非常有利。D.A.Della Rocca指出，随着温度的升高，生物质焦中的C-H、C-O键纷纷断裂，氢、氧从生物质焦中分离出来，生物质焦中的氢、氧含量减少，碳富集。另外，加热速率和反应时间也对生物质焦的形成有较大影响。

除了热解反应条件以外，其他影响生物质焦产量的因素还包括生物质的种类、颗粒尺寸、灰分含量等。

生物质中纤维素的裂解主要产生挥发性物质，木质素主要裂解成为生物质焦，因此，生物质中木质素含量的多少将直接影响生物质焦的产量。A.Sakakibara通过试验比较证实，生物质的木质素含量越多，生物质焦的产量也就越大。

灰分含量对生物质焦产量的影响也很大。这是因为灰分主要存在于木质素中，生物质热解以后，几乎所有的灰分都残留在生物质焦中。因此，生物质中木质素含量越多、灰分含量越高越有利于提高生物质焦的产量。

R.Zanzi研究了生物质颗粒尺寸对生物质焦产量的影响。生物质颗粒越小，加热速率越快。由于生物质焦产量随着加热速率的增加而减少，所以大颗粒生物质可以减慢加热速率，提高生物质焦的产量。

K.Raveendran通过试验发现，生物质灰分中含有的无机矿物质对生物质焦的形成具有一定的催化作用。DeGroot研究发现，对木屑进行酸洗以后，生物质焦的产量会有所减少。他们认为，酸洗洗掉了木屑中的无机物质，而这些无机物对生物质焦的形成是有帮助的。华中科技大学煤燃烧国家重点实验室利用添加金属盐的方法对生物质焦产量进行了研究，指出在生物质热解中添加 K_2CO_3 和 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ 都可以提高生物质焦的产量，且产量随着添加金属盐浓度的增加而增大。

3 生物质焦的特性

3.1 生物质焦的物理特性

生物质焦是生物质热解以后得到的固体产物，呈黑色粉末状，它具有复杂的孔隙结构和良好的表面特性，表面总面积高达600m²

/g。生物质焦多孔的高含碳结构使其对气体和液体具有强大的物理吸附功能，在气体净化、污水处理等领域被广泛用作吸附剂。

K.Ramesh在常压150~500℃下针对生物质焦孔隙结构的形成过程进行了试验研究，采用Brunauer-Emmett-Teller法（BET）测量生物质焦的表面积，用扫描电镜（SEM）获得其表面形态。他们发现木质素热解时，挥发分依次从表面及内部逐层析出，随着温度的升高，大量挥发分的析出促使木质素内生成了许多气泡与气孔。这些气泡由生长到破裂，形成了生物质焦的孔隙结构。

K.Ramesh发现在高温下木质素的软化、熔融会导致生物质焦气孔部分堵塞，从而致使生物质焦的物理吸附特性减弱，因此他们认为高温不利于生物质焦形成孔隙结构。华中科技大学煤燃烧国家重点实验室在不同温度下采用扫描电镜的方法，通过对热解前后甘蔗渣形态的分析比较，证实了高温会导致生物质焦的表面变平，并指出这种现象的发生可能是由高温下硅酸盐结构的变化所引起的。Mahajan认为，灰分会减小生物质焦的气孔尺寸，从而降低生物质焦的吸附功能。R.Zanzi通过试验发现，热解反应条件对生物质焦的物理特性也有一定的影响，与获得最大产量生物质焦的慢速热解相比，快速热解过程中产生的生物质焦具有更好的孔隙结构和反应性。浙江大学对生物质焦进行了活化处理的试验，目的是通过物理和化学手段获得更好的孔隙结构和更大比表面积的生物质焦，以增强其物理吸附功能。

另外，不同物质的生物质焦的吸附能力也有很大差别。Karupiah Raveendran和Anuradda Ganesh通过纤维素焦和木质素焦对碘的吸附能力的比较看出，纤维素焦具有很强的碘吸附能力，而木质素焦则正好相反。

3.2 生物质焦的化学特性

生物质随着温度的升高逐渐发生碳化形成生物质焦，生物质焦由有机物组成，其中富集了大量的碳元素。在热解过程中，生物质焦中的挥发性物质的质量分数、碳氢质量比，氧碳质量比都随着温度的升高而降低，而且生物质焦随着温度的升高逐渐具有芳香族化合物结构的特征。

生物质焦含碳量高、热值高，N和S的含量很少，含有许多有机官能团，因此，无论是研究生物质焦的燃烧、热解还是气化都具有一定的意义。侯凯湖针对生物质焦的燃烧反应特性研究了生物质焦制备条件的影响因素，他们发现由快速热裂解得到的生物质焦的燃烧反应性随着热解温度的升高而降低，在较低的热解温度下制得的生物质焦具有较高的反应活化能。华中科技大学的米铁对生物质焦的气化反应动力学进行了相关研究，他们认为，生物质焦的反应性随着碳转化率的增加而增加，这不仅是因为气化过程中生物质焦表面积增加的缘故，还与生物质焦中存在的碱金属（主要是钾、钠）对气化反应的催化作用的增强有关。另外，他们通过对生物质焦气化反应动力学的研究，提出了用收缩核模型来描述生物质焦的气化行为的方法。

此外，有研究表明，生物质焦可以催化热解气的二次裂解，催化生物油组分之间发生聚合、缩合反应，导致生物油特性的不稳定。

3.3 生物质焦的应用

生物质焦具有较强的物理吸附特性，可以用来生产具有商业价值的活性炭；生物质焦C含量高，N，S含量低，具有较好的燃料特性，可以作为燃料利用；生物质焦中含有大量的炭黑，可以用于橡胶生产或者作为建筑填料和染料使用。另外，生物质焦还具有一定的催化作用，可以用作化学工业和冶炼工业的催化剂。

4 结论

生物质热解形成了生物质焦。热解反应条件，生物质的种类、颗粒尺寸、灰分含量等因素都会影响生物质焦的产量。生物质焦孔隙结构复杂，具有良好的表面性和强大的吸附特性，可以用作生产活性炭的原料；生物质焦含碳量高，含有大量的炭黑和有机物，可以用作生产橡胶的原料，也可以用作燃料和催化剂。

目前，国内生物质焦的研究工作还有待进一步发展，深入认识生物质焦的特性，提高生物质焦的商业利用价值对提高生物质热解的整体经济性具有重要的意义。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/86608.html>