

文章编号:1000-582X(2009)05-0604-05

生物质快速热解液化的实验

龙恩深^{1,2}, 周杰², 陈金华²

(1. 四川大学 建筑与环境学院, 四川成都 610065; 2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400030)

摘要:在集成的生物质热解液化系统装置上,进行了生物质快速热解制取液体燃料的实验。以几种代表性生物质为原料,研究了热解温度、生物质种类、运行操作条件等对热解液化率的影响。试验结果表明,在现有系统装置上,生物质最高液化率可达51.7%,不同操作条件对最终热解液化率有显著的影响。

关键词:生物质;快速热解;液化率

中图分类号:Q331

文献标志码:A

Flash pyrolysis liquefaction of biomass

LONG En-shen^{1,2}, ZHOU Jie², CHEH Jin-hua²

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu

610065, P. R. China; 2. College of Urban Construction and

Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: Experiments are conducted using an integrative biomass pyrolysis liquefaction installation to extract liquid fuel via a fast pyrolysis of biomass. With several representative biomasses being used as raw materials, we investigate ways to affect the pyrolysis liquefaction rate by changing the pyrolysis temperature, biomass types and operating conditions. The results show that, in the existing system device, the highest biomass liquefaction rate reaches 51.7% and the operation conditions have a marked impact on the final pyrolysis liquefaction rates.

Key words: biomass; fast pyrolysis; liquefaction

生物质能占当今世界初级能源供应率的14%左右;而在许多发展中国家其比例高达30%~50%^[1]。中国生物质能丰富,在国家初级能源结构中约占17%的份额。生物质具有低灰份、低硫、CO₂净排放量为零的特点,是唯一一种可以转化为液体燃料的可再生能源^[2]。生物质是除化石燃料外所有活性(animate)有机物的总称,不仅包括农、林、水生物质,也包括各种有机废物,如城市固态垃圾、淤泥等。生物质作为一种能源,具有几个显著特征。第一,生物质是唯一可再生的有机资源,也是最丰富的

资源之一。第二,生物质通过光合作用吸收大气中的二氧化碳,具有显著的环保效益。第三,生物质的能量密度较低,未经转化不可能作为目前广泛使用液体燃料的商业设备的替代能源^[3-4]。因此研发高效的生物质液化技术对于缓解目前能源供需矛盾、保护生态环境十分重要^[5-8]。

生物质流化床快速热解技术被公认为是生产生物油的最经济有效的方法,因为其具有升温速率高、热解迅速、焦炭收集容易、常压操作条件等优点,国内外已进行了大量的研究^[8-12]。在国家十五攻关项

收稿日期:2008-12-20

基金项目:国家科技攻关计划项目(2003BA808A19-5);中国博士后基金资助项目(20060400195)

作者简介:龙恩深(1964-),男,四川大学教授,博士,主要从事建筑节能及可再生能源研究,(Tel)028-85411198;

(E-mail)longes2@163.com。

目的支持下,作者研究了生物质堆积特性^[13]、输料量的理论预测方法与实验^[14]、生物质流化态的可视化实验等^[15]。笔者以集成的生物质热解液化系统装置为对象,研究热解温度、生物质种类、运行操作条件等对生物质热解液化率的影响,寻找进一步改进系统装置、提高热解液化效果的途径。

1 实验方法及过程

生物质快速热解液化的系统装置和工艺流程与前述文献相同^[13],快速热解液化系统装置如图1所示。



图1 快速热解液化系统装置

为了维持设定的热解温度,在直径 $\Phi 60$ mm,高2 500 mm的热解反应塔外部,均匀布置电热带加热。加热器与调压器相连接,以便根据需要调节加热功率。为了研究热解温度对生物质热解液化效果的影响规律,热解温度可以在500~1 200 K范围内任意调控。在热解反应塔管壁上均匀布置有7只镍铬-镍硅热电偶,以实时监控热解反应塔的温度;另外,分别在一级离心分离器入口,二级分离器出口,一、二级冷凝器出口及热解反应塔入口等部位布置有6只镍铬-镍硅热电偶,所有热电偶与ADAM-4018型温度数据采集系统连接,数据信号自动输入电脑,每5 min记录保存一次。所有铠装热电偶由正规厂家生产,温度测量误差为 ± 0.5 °C,并在实验前经过了校验。

实验过程中,生物质载气流量与流化气流速(量)的匹配是十分重要的。在系统装置的载气管路、流化气管路及排气管上,分别安装有3个玻璃转

子流量计,流量计量程范围分别为0~2 m³/h, 2.5~25 m³/h, 2.5~25 m³/h,测试精度分别为 ± 0.05 m³/h, ± 0.2 m³/h, ± 0.2 m³/h。在对不同生物质进行热解液化试验时,根据可视化实验观察结果及最小携带流速的理论实验研究结果^[15],通过调节相关管道上的阀门开度,以使载气量、流化气量与实验所选用生物质的粒径范围相匹配。实验中,载气量与流化气流量的比例为1:2.5~5.5。

生物质实验原料的制备对热解过程有重要的影响。如果生物质粒径参数与热解温度及热解反应器参数不匹配,将在很大程度上影响最终的热解液化效果。为此,实验中生物质粒径参数是依据课题组对生物质热解传热传质过程专题研究的结果而精心制备筛选的。参数选取如表1所示。与之匹配的载热体——石英砂的粒径范围为0.2~0.25 mm。物料的筛分方法如下:对于已经粉碎的生物质物料,先用表1所对应的上限粒径标准筛进行筛分,除掉粒径过大的物料;筛物料再用表1对应的下限粒径标准筛进行筛分,去掉粒径过小的物料,这样筛上的物料即为表中相应的粒径范围的生物质物料,以备实验使用。

表1 4种生物质的最佳热解实验粒径范围

原料种类	谷壳	麦麸	锯末	玉米粉
粒径范围/mm	0.2~0.4	0.2~0.5	0.6~1.35	0.2~0.48

实验步骤如下:

1)按生物质热解系统装置的工艺要求,连接好系统各部件,检查系统密封情况,确保系统管道、阀门及连接件的密闭;清洗系统设备,对热介质管段进行保温处理;使测温系统及加热系统各仪器仪表处于正常使用状态。

2)根据预先拟定的实验计划向料斗加入一定量的石英砂(50~100 g),向储料斗加入一定量的、经过预先制备筛分的生物质原料。物料质量称量采用电子称,电子称的测量误差为 ± 5 g。物料加入系统前,在干燥箱105 °C的环境中烘干1 h以除掉其中的水分。

3)开启循环气泵,使载热体在热解反应塔中处于悬浮状态;根据石英砂可视化流态实验及最小流化速度的理论预测结果^[15],调节热解反应塔前的流量计读数至合适位置,以免石英砂被吹走。

4)接通辅助加热器和主加热器电源,使调压器调节到适中的电压位置,缓慢预热热解反应塔及管路系统,在线监控热解反应塔及系统各温度测点的温升状况,每5 min记录一次实验数据;热解反应塔温度达到预定的热解温度并稳定半小时后,进行后续过程。

5) 关闭循环气泵, 开启 N_2 罐切换阀, 通入 N_2 , 调节 N_2 流量到合适的流量, 置换系统中的空气, 直至系统中的空气被 N_2 完全置换 (10 min 以上)。

6) 打开一、二级冷凝器的冷却水阀门, 使冷凝换热器处于正常工作状态。

7) 开启调速电机和搅拌电机电源, 将调速电机转速设定到合适值, 通过螺杆输料装置向系统输入生物质原料。根据生物质和石英砂流态可视化实验结果, 适当调节流量读数, 使其达到最佳流化状态。随时监控热解反应塔各测点温度, 通过适当调节加热器功率保持热解温度在设定值。

8) 生物质原料输送完毕后, 系统继续工作一段时间 (10 min), 然后切断所有加热器电源, 关闭氮气罐阀门, 切换开启循环气泵, 监控系统温度, 直至系统内最高温度在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, 关闭所有设备, 停止实验。

9) 系统自然冷却到正常温度后, 进行生物质热解试验过程的质量平衡分析。① 液体产物测量: 打开储油罐下部阀门, 排出液体产物并用药用天平称量。由于试验的规模较小而第一、二级冷凝器、储油罐的设计尺寸较大 ($\Phi 250\text{ mm}$), 因此粘附于容器壁面的油物不能完全排除; 加之实验后期系统采用循环气泵冷却, 可能使容器内的油物干燥, 故对实验前后整个容器采用质量称重法测量容器内壁的油物量, 以对直接排出的液体产物进行修正。② 生物质固态产物测量: 实验结束后, 打开热解反应塔下部的进料管, 使其通入布袋中, 开启气泵, 使热解反应塔中的载热体——石英砂和粒径较大的生物质残碳排出并全部收集; 开启一、二级分离器下部阀门, 排出并收集残碳和灰分, 用电子秤称取收集物质量; 对实验前后分离器的质量进行称量, 计算在容器中未排尽的固态产物质量。③ 不凝气体质量计算: 根据实

验前后加入系统的石英砂质量 (实验前后石英砂的状态和质量不变)、实验过程中生物质的给料量、实验后测量出的液体产物质量及固体残留物质量, 按质量平衡原理可以计算出整个实验过程中不凝气体的产量。实验数据整理计算的方法如下:

$$\text{产油率} = \frac{\text{试验所得的生物油的质量}}{\text{试验所用的生物质的质量}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{产炭(灰)率} = \frac{\text{试验所得的焦炭(灰)的质量}}{\text{试验所用的生物质的质量}} \times 100\%。 \quad (2)$$

产气率则可由质量平衡计算。

2 实验结果与分析

2.1 热解温度对液化率的影响

图 2 给出了锯末粉、谷壳等 5 种代表性生物质在不同热解温度下进行热解实验得到的热解液化率的实验结果。从图 2 可以看出, 热解温度对生物质热解液化效果具有十分显著的影响。当热解温度较低时, 各种生物质的热解液化率较低; 随着热解温度的提高, 热解液化率升高; 当达到某一温度范围时, 热解液化率达到最大值。若进一步提高热解温度, 热解液化率非但没有提高, 还略有降低。对于不同的生物质原料, 其热解液化规律具有一定的类似性。从该图还可发现, 不同种类的生物质, 在同一热解温度下, 其热解液化率存在较大的差异, 最佳的热解温度范围和最高热解液化率也可能不同, 从该图可以看出其趋势, 但由于实验过程的复杂性及时间关系, 大部分生物质还未找到最佳参数范围, 这是值得深入研究的。从该图还可以发现, 对实验所及的生物质, 其最高液化率为 51.7% , 通过取样对其热值测量, 液体产物的热值为 18.3 MJ/kg 。

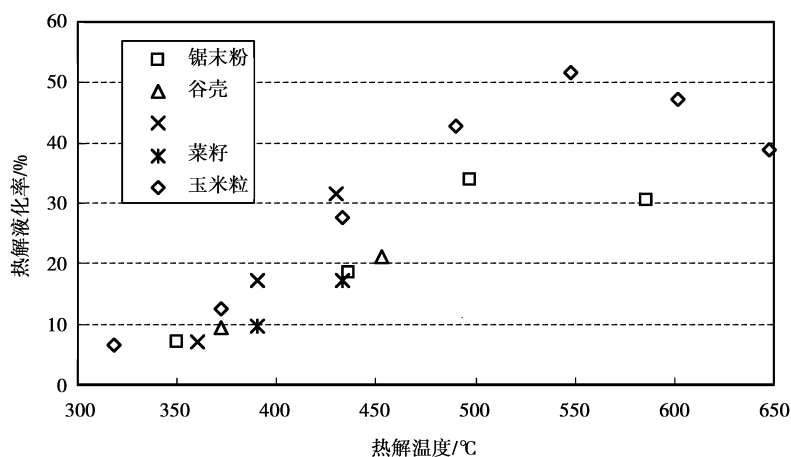


图 2 热解温度对不同生物质热解液化率的影响

2.2 热解温度对热解产物构成的影响

图3给出了玉米粒在不同热解温度下,根据生物质物料量平衡得到的液化率、残碳率及产气率的实验结果。从该图可以看出,1)随着热解反应塔内温度的升高,热解液化率逐渐提高,当热解温度达到550℃时,液体产率达到最大值。2)当热解温度较低时,在实验产物中,固态成分(残碳及灰分)占有较高的比例;随着热解温度的升高,残碳等固态产物比例降低;当热解温度550℃时,残碳率达到最低值,随着热解

温度的进一步升高,残碳率略有上升;3)当热解温度较低时,产气率变化差异不大,随着温度的增加,产气率略有降低,在450~500℃范围内,产气率最低;随着热解温度的进一步增加,产气率有明显增加的趋势。4)上述实验结果与文献报道的相关规律有一定的类似性,即适中的温度有利于产生可燃气体(液化),而较高的温度更有利于生物质气化。5)从该图还可以看出,最高热解液化率、最低残碳率和产气率所对应的热解温度范围存在一定的差异。

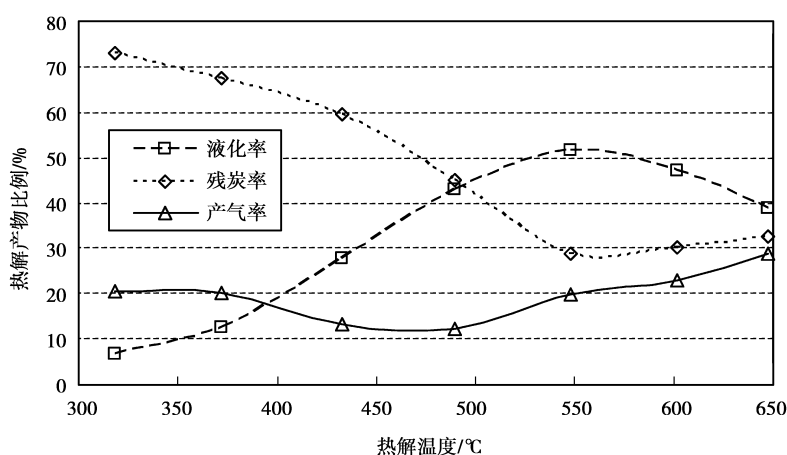


图3 热解温度对生物质热解产物比例的影响

2.3 冷凝器运行状况的影响

在实验过程中,作者发现,在不凝气体排出管道中,有油状液体产物凝结的现象;如果将排出的不凝气体通入水中,水面上仍然有油珠状产物。以上现象表明,即使把气体冷却到接近常温的状态,也不可能完全将气体中可凝结的油分子完全冷凝成生物油,从而产生一定的损失。为此,作者特意改变冷凝器的运行状况,进行了一组对比实验。

在生物质进料量及粒径参数完全相同、热解温度及流化床控制参数等条件基本相同的情况下,冷凝器的一种运行条件是完全开启冷却水管阀门,让热解气体充分冷却,最大限度地收集液体产物;另一种运行条件是在实验过程中完全关闭冷却水管阀门,人为地让冷凝器工作条件恶化。对比实验的过程及数据处理方法与前述相同。在基准实验中,充分开启冷却水,得到热解液化率为46.7%;在对比实验中完全关闭冷却水阀,得到热解液化率为38.9%,两者相差达8.8%。从对比实验可以看出,冷凝器的运行状态对生物质的最终热解液化率有着较为重要的影响;在实验过程中,正确的运行操作条件对实验得到客观的结果尤其重要。

3 努力的方向

从以上实验结果可以发现,热解系统装置仍需

在以上实验基础上加以改进和完善,热解液化的操作控制参数优化问题需要进一步探索。

尽管系列试验的生物质最高热解液化率达到了51.7%,但是通过以下途径可望使热解液化率进一步提高。其一是运行参数的优化匹配和有效控制。根据生物质热解过程的机理研究可知,热解效果的好坏与运行参数的优化匹配密切相关。如热解时间是否充足(小于停留时间),取决于生物质粒径和选取的流化速度的匹配要求。其二是试验的难度使优化工作极其困难。进行一次完整的试验,从准备工作到正式实验,直至完成产物的热平衡分析和数据处理,至少需要4~5 d时间,且要投入大量的人力物力,因此取得一个实验数据点极其艰难。若实验过程中,出现输料机构卡堵、加热系统烧毁或管道系统油灰堵塞不畅等故障,还需花费更多时间查找原因及排除障碍。因此,从客观上导致在有限的时间内不可能取得更多的试验结果。第三,系统管路的密闭性不高也是导致热解液化率降低的因素之一。为了检修方便,在系统中采用了几个法兰和活接头连接方式,增加了系统密封的难度,在实验时,少部分热解气体未经冷凝器泄露出来,在保温材料上可以发现油状物凝结,造成最终液化率降低。第四,系统中的空气是否完全置换也是导致热解液化率降低的因素之一。理想状态下,生物质热解液化过程

应该在无氧条件下进行,因为在高温条件下,生物质的热解气体与氧气会发生氧化反应而被部分消耗,从而降低热解液化效果。实验中采用工业纯度的氮气置换系统中的空气,由于系统较为复杂,特别是生物质储料斗等容器很难被氮气完全置换,可能会有少量氧气进入热解反应塔,从而降低了生物质的热解液化率。这些问题是进一步需要改进、解决的。第五,运行操作不当也可能使液化率降低。实验发现,冷却水关闭可能使液化率降低 8.8%,不难推测若因冷却水箱水位降低或进水管路阻力增加而使冷却时进水量减少,必然会不同程度地降低热解液化率。此外改进冷凝方式、减少排气中油分子损失,是可望得到更加准确的实验结果的必要措施。

4 结 论

本文以对输料系统特性、输料量实验与预测方法、流态可视化研究、最小携带流速理论预测与实验验证、生物质热解条件与料粒参数匹配方法等若干专题研究为基础,在自主研发的集成的生物质热解液化系统设备上对生物质快速热解液化实验,得到如下结论:

1) 热解温度对生物质热解液化效果具有十分显著的影响。随着热解温度的提高,热解液化率升高;当 500~550 °C 范围时,热解液化率达到最大值。

2) 随着热解温度的升高,残碳等固态产物比例降低;当热解温度 550 °C 时,残碳率达到最低值,随着热解温度的进一步升高,残碳率略有上升;

3) 当热解温度较低时,产气率变化不大,随着温度的增加,产气率略有降低,450~500 °C 产气率最低;随着热解温度的进一步增加,产气率有明显增加的趋势。

4) 在现有系统装置上,生物质最高液化率可达 51.7%,不同操作条件对最终热解液化率有显著的影响。

5) 作者指出了改进系统装置、提高生物质热解液化效果的途径。

参考文献:

- [1] DEMIRBAS A. Conversion of biomass using glycerin to liquid fuel for blending gasoline as alternative engine fuel[J]. *Energy Conversion & Management*, 2000, 41 (16): 1741-1748.
- [2] YAHYA H, KHRAISHA, NABIH A, et al. Spectroscopic and chromatographic analysis of oil from an oil shale flash pyrolysis unit [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(1): 125-134.
- [3] KHRAISHA Y H. Flash pyrolysis of oil shales in a fluidized bed reactor[J]. *Energy Conversion & Management*, 2000, 41(16):1729-1739.
- [4] 李改莲,王远红,杨继涛,等. 中国生物质能的利用状况及展望[J]. *河南农业大学学报*, 2004, 38(1):100-104.
LI GAI-LIAN, WANG YUAN-HONG, YANG JI-TAO, et al. The exploitation condition and outlook of the Chinese biomass energy[J]. *Journal of the He Nan Agriculture University*, 2004, 38(1):100-104.
- [5] XIU S N, YI W M, LI B M. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 29(2):135-141.
- [6] LUO Z Y, WANG S R, CEN K A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor[J]. *Renewable Energy*, 2005, 30(3):377-392.
- [7] 崔天,李亮,龙恩深. 生物质热解液化的回顾与展望[J]. *林业机械与木工设备*, 2006, 34(9):4-6.
CUI TIAN, LI LIANG, LONG EN-SHEN. The review and outlook of the pyrolysis liquefaction of biomass[J]. *Forestry Machine and Carpenter Equipments*, 2006, 34(9):4-6.
- [8] 潘丽娜. 生物质快速热裂解工艺及其影响因素[J]. *应用能源技术*, 2004(2):7-8.
PAN LI-NA. Biomass quick hot solution craft and its influence factor[J]. *Applied Energy Technique*, 2004(2):7-8.
- [9] 何芳,易维明,徐梁,等. 应用同步热分析仪确定小麦秸秆热解需热量[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(8):122-125.
HE FANG, YI WEI-MING, XU LIANG, et al. Apply the synchronously hot analysis instrument to assurance wheat stalk needs calories[J]. *Journal of Agriculture Engineering College*, 2005, 21(8): 122-125.
- [10] GRAHAM R G, FREEL B A. Rapid thermal processing Biomass fast pyrolysis overview. *Biomass processing*[M]. Newbury, UK: CPL Press, 1992:52-63.
- [11] DEMIRBAS A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass [J]. *Energy Conversion & Management*, 2000, 41(6):633-646.
- [12] DAI X W, WU C Z, LI H B, et al. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2000(3):552-557.
- [13] 龙恩深,马校飞,王亮,等. 生物质热解液化装置输料系统特性试验研究[J]. *重庆建筑大学学报*, 2005(6):76-79.
LONG EN-SHEN, MA XIAO-FEI, WANG LIANG, et al. The system characteristic experiment research of transportation system of biomass pyrolysis liquefaction installation[J]. *Journal of Chong Qing Architecture University*, 2005(6):76-79.
- [14] 龙恩深,马校飞,王亮,等. 不同种类生物质输送量的理论预测方法与实验回归公式[J]. *林业机械与木工设备*, 2006, 34(3):23-26.
LONG EN-SHEN, MA XIAO-FEI, WANG LIANG, et al. The theories estimate method and experiment of the quantity back to return formula for transport quantity of the different kind of biomass[J]. *Forestry Machine and Carpenter Equipments*, 2006, 34(3) :23-26.
- [15] 龙恩深,赵建辉,崔天,等. 生物质热解液化反应塔中最小携带流速的可视化试验验证[J]. *可再生能源*, 2006(3):19-23.
LONG EN-SHEN, ZHAO JIAN-HUI, CUI TIAN, et al. Visualization experiment identification of the least schleping current velocity in the tower of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass[J]. *Renewable Energy*, 2006(3):19-23.

(编辑 张小强)