

利用小型流化床的生物质热裂解影响因素分析

刘宇¹, 李颖^{2*}

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘要: 化石能源的储量减少与污染使人们必须寻找其他替代能源, 其中生物质能是一个很好的替代品。该文以榆木木屑、红松木屑和秸秆为原料, 在自制的小型流化床上开展了生物质热裂解生物油的实验研究。结果表明红松木屑的产油率最高, 热裂解的温度对产油率的影响很大, 500℃时生物油的产量最高, 热裂解温度越高, 裂解气体产量越高, 气体热值也越高, 而碳的产量越低。而且随着反应时间的变化, 裂解气体成分也发生变化, 在裂解10 min左右, 裂解气体中可燃气体成分最高。

关键词: 生物质; 热裂解液化; 流化床; 生物油

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-8-0206-04

刘宇, 李颖. 利用小型流化床的生物质热裂解影响因素分析[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 206-209.

Liu Yu, Li Ying. Influence factors of biomass pyrolysis with a small fluidized bed reactor[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 206-209.(in Chinese with English abstract)

0 引言

当今社会面临着环境与发展的双重压力, 能源是人类社会进步最为重要的基础^[1]。纵观人类几千年的文明史, 能源结构的重大变革导致了人类社会的巨大进步, 对于急需增强综合国力的发展中国家, 能源更是关系到国计民生的大事。1973年的中东石油危机, 使全世界更加深刻地了解能源的重要性, 展望21世纪的发展, 国外不少学者使用了“能源革命”(energy revolution)一词, 认为人类将面临严重的能源问题, 解决能源短缺问题是人类社会可持续发展的关键所在^[2]。今天, 全世界能源消耗的78%依赖于不可再生的能源, 其中74%为化石能源。自20世纪70年代以来, 人们对石油、煤炭和天然气的储量和可开采时限做过种种的估算与推测, 几乎都得出了一致的结论:21世纪中叶化石燃料将被开采殆尽, 或因开采成本过高而失去开采价值, 地质学家早已明确指出, 未来石油耗竭已为期不远。现在尽管地质学家和经济学家们在激烈地争论石油开始匮乏的时间, 但无论如何, 化石燃料终将耗竭却是无可争辩的事实, “居安思危”开发可替代能源具有重要意义^[1]。

生物质热裂解液化技术可将生物质有机废弃物转换成生物油、可燃气和木炭等产物, 生物油经过加氢处理可以作为化石燃料的替代品。生物质热裂解液化技术是生物质转换技术的重要方式之一^[3], 其中生物油产率可达到60%。在该领域, 国外报道较多^[4,5], 国内起步较晚, 报道较少^[6,7]。因采用的热裂解工艺不同, 生物质原料不

同, 尚不存在最好的热裂解工艺。流化床反应器由于具有独特的优点而在生物质热裂解研究中得到广泛的重视。因此, 对生物质在流化床中的热裂解行为进行深入研究, 进一步开发高效清洁的生物质能实际利用技术, 最大限度地满足中国国民经济发展和人民生活的需要。本研究的目的是探索不同生物质的产油率以及不同工况对生物油产率的影响。

1 实验设备与方法

1.1 实验系统

流化床反应器生物质热裂解实验装置总体上由喂入部分、反应器部分和产品收集部分组成。流化床反应器生物质热裂解液化工艺流程如图1所示。

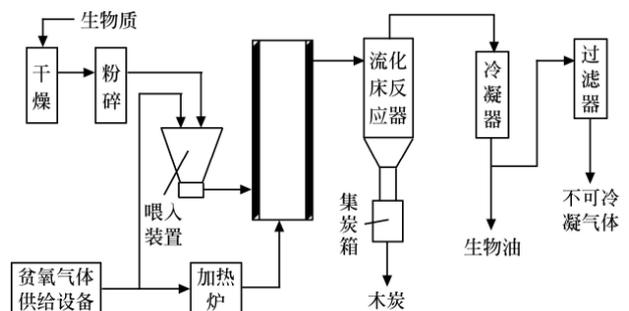


图1 流化床反应器生物质热裂解液化工艺流程

Fig.1 Flow chart of biomass pyrolysis for liquid production in a fluidized bed reactor

1.1.1 喂入部分

由于生物质颗粒流动性较差, 颗粒之间容易搭接, 进料过程中料仓和螺旋进料器接口处常形成空隙, 使螺旋进料器空转而无物料颗粒进入反应器本体, 影响流化床正常工作。因此, 在料仓内装设搅拌器, 以保证连续给料。为防止反应器内高温气体反窜入进料器和料仓, 从料仓上部通入贫氧烟气(与贫氧烟气进气管相通), 保

收稿日期: 2007-11-21 修订日期: 2008-08-13

基金项目: 国家重点基础研究规划973计划项目资助(2004CB719704)

作者简介: 刘宇(1977—), 男, 博士生, 主要从事环境工程研究。北京中国科学院地理科学与资源研究所, 100101。Email: liuy.04b@igsrr.ac.cn

*通讯作者: 李颖(1978—), 女, 助理研究员, 博士后, 主要从事环境工程研究。北京 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 100081。

Email: liyinglucky2001@yahoo.com.cn

持料仓和反应器间有一定的压差, 使物料能稳定顺利地进入反应器。由于生物质颗粒密度较小, 从反应器顶部进料时物料与流化床内高温烟气相向运动, 造成进料口积炭, 影响反应器正常工作。因此, 采用螺旋进料器使生物质沿反应器筒体垂直的方向进入反应器。

1.1.2 反应器部分

反应器底部设气体分布板。下部为载气预热段, 上部为流化床段。气体分布板以下部分装有陶瓷填料, 用以预热惰性载气, 并在气体分布板前预分布载气。流化床主体反应器最高设计温度为1000℃, 外部由电阻丝加热, 电阻丝外部套有陶瓷绝缘, 电阻丝加热功率为2000 W。该反应器的处置能力为50 kg/h。

1.1.3 产品收集部分

由旋风分离器、集炭箱、冷凝器、过滤器和生物油接收瓶组成。热裂解蒸气离开反应器后, 先进入旋风分离器, 由于离心作用, 固体炭被分离出去。接着, 热裂解蒸气进入冷凝器中, 大部分可冷凝热裂解蒸气被冷凝成生物油, 靠重力流入生物油接收瓶中。通过冷凝器后, 剩余气体进入过滤器, 过滤掉气体中剩余生物油和极微小的炭粒。剩下的不可冷凝气体排空。

1.2 气体分析仪

本研究使用9801型半自动气体分析仪, 可以测定出CO、CO₂、H₂、CH₄、CnHm和O₂ 6种成分的含量, 剩余为氮气。

1.3 实验原料与方法

1.3.1 生物质原料

生物质原料选用易获取的榆木木屑、红松木屑和秸秆。经过干燥箱干燥, 小型生物质粉碎机粉碎并筛选, 选取颗粒粒径<0.2 mm的生物质为实验材料。

1.3.2 石英砂

石英砂是流化床中的惰性热载体, 向生物质物料传递热量。石英砂粒径为0.2~0.45 mm。

1.3.3 惰性载气

惰性载气是空气通过炽热的木炭, 使空气中的氧气被消耗, 变成主要成分是氮气和二氧化碳的气体。

1.3.4 实验方法

将适量的砂子放入流化床反应器中, 并将经过干燥、筛分的木屑称取一定量后放入料仓中。称量并记录集炭箱、生物油接收器(包括接收瓶和过滤器)的质量后, 将反应器各部分安装好。接通反应器和贫氧气体发生器的加热电源, 设定温度, 在温度显示控制器的监控下达到设定温度。当贫氧气体发生器达到500℃以上时, 启动空气压缩机向其通入空气, 不断进入集气罐, 直到达到一定压力。当反应器加热至设定的温度时, 打开气阀向反应器通入贫氧惰性载气, 使砂子流化。通过流量计、压力表, 检查装置的气密性和通畅性。当流化床内温度达到稳定时, 打开料仓顶部的气阀向料仓内输入木屑, 通入惰性载气。与此同时, 启动螺旋进料器, 以固定的速度向反应器加料, 热裂解反应开始进行。生物质物料一进入反应器, 立即开始反应, 可以看到黄褐色的烟雾状生成物通过玻璃管冷凝器和过滤器, 玻璃管冷凝器的

下部分是经冷凝生成的生物油。记录反应过程中的实验数据。为保持反应温度稳定, 应适当调节物料喂入率。当反应达到稳定时, 从取样口采集气样。反应进行一段时间后, 切断螺旋进料器电源, 停止进料。进料结束后反应器的生成物逐渐减少, 直至反应器中的物料全部反应完为止。切断反应器加热电源后, 过一段时间, 停止通入气体。为防止螺旋进料器入口处残余生物质焦化, 该处继续通入冷却水, 直至反应器内温度降到室温为止。称量并记录料仓中剩余物料、集炭箱、集油瓶和过滤器的质量。

1.3.5 实验方案

采用单因素作变量进行实验。实验材料选取易获取、对环境影响大、有实际意义的生物质废弃物。实验后测量反应掉的生物质质量、产生的生物油和碳。通过能量守恒方程得到产生裂解气体质量。

1) 将流化床反应器内温度设定在500℃, 进行红松木屑、榆木木屑、秸秆热裂解实验。

2) 使用红松木屑作为实验材料, 分别进行450~550℃热裂解实验。

2 实验结果及分析

2.1 不同生物质对生物油产量的影响

不同生物质为实验材料, 实验结果如表1所示。红松木屑的生物油产量最高达到58.23%。榆木木屑的产量最低达到44.67%。生物油的成分差别主要是含水率。秸秆生产的生物油含水率达到50%, 而红松木屑生产的生物油含水量为25%~36%, 榆木木屑的含水量介于两者之间。

表1 不同生物质的热裂解试验结果

Table 1 Experimental results of pyrolysis with different biomass

生物质	粒径/mm	温度/℃	生物油/%	碳/%	气体/%
红松木	<0.2	500	58.23	12.23	29.54
榆木	<0.2	500	44.67	14.03	41.3
秸秆	<0.2	500	49.06	25.28	25.66

2.2 不同热裂解温度对生物油产量的影响

以红松木屑为原料, 进料率为50 kg/h。热裂解产物产率与温度之间的关系如图2所示, 图中可见, 生物油产率有一个明显的极值点。随着温度的增加, 生物油产率逐渐增加, 在450℃时生物油平均产率为48.08%, 当达到500℃时, 生物油平均产率最大为53.13%, 当温度继续上升时生物油产率反而逐渐下降, 在550℃时生物油产率为38.2%。不可冷凝气体产率则随着温度的上升不断增大, 从450℃时的37.84%逐渐上升至550℃时的56.62%。生物质炭的产率则相反, 随着温度的升高, 炭产率逐渐下降。

该现象可以解释为: 当热裂解温度达到一定值后, 一次裂解产物中的生物油发生二次裂解反应。液态长链分子键进一步断裂, 发生二次反应的速度加剧, 从而使得短链分子产率明显增加, 则产气率显著增高, 进而导致产油率下降, H₂迅速增加, CO也增加, 并伴有CH₄和C₂H₄等碳氢化合物及游离炭产生。固相炭的生成主要来自一次热裂解反应, 而且炭在高温下会进一步与水蒸气

发生还原反应释放出气体,所以炭产率随热裂解温度的升高而减少。因为高温下液态长链分子的一次裂解反应更为剧烈而占优势,所以炭产率受温度影响不如气、液相产率敏感。

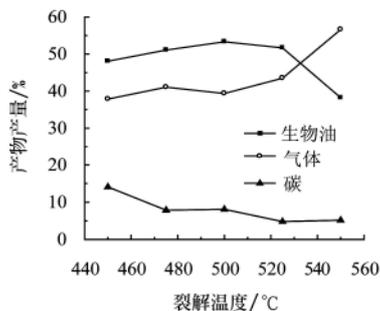


图2 热裂解产物产率与温度之间的关系
Fig.2 Relationship between product yields and temperature of pyrolysis

2.3 贫氧气体预热对生物油产率的影响

采用预热装置可避免没有预热的冷氮气与生物质颗粒在密相床层内接触,从而影响颗粒的加热速率。有试验表明^[8]:预热装置的采用与否并没有对热裂解产物分布造成影响,但是由于密相区的气固混合极为剧烈,冷惰性气体进入流化床底部很小一段距离即被迅速加热至设定的床温。因此预热装置的采用并没有造成多大的影响,但可减轻主反应器的热负荷,尤其是当反应温度和给料率较高时更是如此。

2.4 热裂解气体

热裂解气体产物由CO、CO₂、H₂、CH₄、少量的多碳氢组分(如C₂H₄和C₂H₂)、O₂、H₂O、N₂和各种杂质(如炭微粒、焦油、灰粒)等组成。对裂解后气体成分进行分析,从而得到裂解后气体热值。

不同热裂解温度对不可冷凝气体热值的影响如表2所示。由于热裂解温度的提高,二次裂解反应增加,越来越多的可燃生物质成分裂解成气体,这样气体热值随着热裂解温度的提高而逐渐增加。

表2 热裂解温度对气体热值的影响

裂解温度/°C	450	475	500	525	550
气体热值/MJ·m ⁻³	2.804	3.016	3.184	3.792	4.157

2.5 生物油

在裂解气体成分中,氢碳比例越高的气体热值越高,反之亦然。图3中剩余的气体为氮气。裂解气体成分随着时间的变化而变化,当反应时间为10 min左右,裂解气体中可燃气体成分达到最大,然后随着时间的增加而逐渐减少。

生物油是含氧量极高的复杂有机成分的混合物^[9-12],主要是一些分子量大的有机物,其化合物种类有数百种之多,从属于数个化学类别,几乎包括所有种类的含氧有机物,诸如醚、酯、醛、酮、酚、有机酸、醇等。不

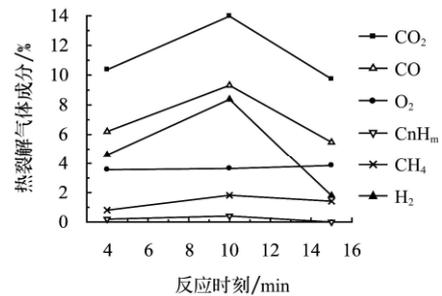


图3 热裂解过程中气体成分含量的变化(红松木屑)
Fig.3 Variety of each component yield with the pyrolysis time (pine sawdust)

同生物质的生物油在主要成分的相对含量上大都表现出相同的趋势^[13],在每种生物油中苯酚、萘、蒽、菲和一些酸的含量相对较大。生物油的含水率最大可以达到30%~45%,主要来自于物料所携带的表面水和热裂解过程中的脱水反应^[14]。水分有利于降低油的粘度^[15],提高油的稳定性,但降低了油的热值。

表3 木屑热裂解生物油的典型物理性质和特点

Table 3 Typical physical properties and characteristics of crude pyrolysis oil derived from wood

物理性质	典型值
含水量率/%	15~30
pH 值	2.5
比重	1.20
元素分析/%	
C	56.4
H	6.2
O	37.3
N	0.1
灰	0.1
高位热值(随含水率变化)/MJ·kg ⁻¹	16~19
粘度(40°C、25%含水率)/cp	40~100
固体杂质(炭)/%	1
真空蒸馏	最大降解量为50%

生物油特点:
·液体燃料
·可以代替常规燃料应用于锅炉、内燃机和涡轮机上
·含水率为25%时热值为17 MJ·kg⁻¹,相当于汽油/柴油燃料热值的40%
·不能和烃类燃料混合
·不如化石燃料稳定
·在使用前需进行品质测定

2.6 生物质炭

生物质热裂解产物炭是一种比煤炭更纯的炭,炭热值的高低,化学成分是否稳定,灰分、固定碳以及硫的含量是衡量炭利用性能的重要标志^[16],以木屑为原料生产的炭,灰分少,近似为纯碳^[17],而秸秆因为本身所含的灰分较高,热裂解生成的炭的灰分也较高。

由于生物质炭灰分含量低、反应性能好、表面积大、具有良好的燃烧特性,可用作火力发电厂及家庭取暖或炊事的燃料,有色冶金优质的还原剂,医疗、仪器、环保行业的吸附剂,同时,也可用作农业土壤的改良剂,其用途比煤炭更广泛^[18]。

3 结论

通过实验, 揭示了热裂解反应条件对热裂解产物产率的影响。结果表明, 热裂解反应温度在500℃时会得到最大的生物油产率, 为58.23%。生物质炭产率随着温度的升高而下降, 但受温度影响不显著。热裂解气体随着裂解时间的变化而变化, 当裂解时间为10 min时, 裂解气体中可燃气体成分最高。随着热裂解温度的提高, 二次裂解反应增加, 可燃气体成分增加, 发热值增加。热裂解生物油的组成成分非常多, 既可以作为化石燃料的替代品, 也可以作为化工产品。生物质热裂解产物炭是一种比煤炭更纯的炭, 灰分少, 近似为纯碳, 也有很大用处。

[参考文献]

- [1] 张无敌, 宋洪川, 韦小岩, 等. 21世纪发展生物质能前景广阔[J]. 中国能源, 2001, (5): 35-38.
- [2] 李瑞阳. 世纪的重要能源—生物质能[J]. 世界科学, 1999, (10): 25-27.
- [3] Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis process for biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4 (1): 1-73.
- [4] Tsai W T, Lee M K, Chang Y M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction heating reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 76 (1-2): 230-237.
- [5] Cyrille R, Shrikant K, Frederic C, et al. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61 (1-2): 130-139.
- [6] 刘荣厚, 鲁楠, 曹玉瑞, 等. 旋转锥反应器生物质热裂解工艺过程及实验[J]. 沈阳农业大学学报, 1997, 28(4): 307-311.
- [7] 何方, 王华. 生物质制取液体燃料和化学品[J]. 能源工程, 1999, (5): 14-17.
- [8] 王树荣, 骆仲泐, 董梁杰, 等. 生物质闪速热裂解制取生物油的试验研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(1): 4-10.
- [9] Raveendran K, Anuradda G, Kartic C K. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products[J]. Fuel, 1996, 75(15): 1715-1720.
- [10] 刘荣厚, 鲁楠, 曹玉瑞, 等. 旋转锥反应器生物质热裂解工艺过程及实验[J]. 沈阳农业大学学报, 1997, 28 (4): 307-311.
- [11] 戴先文, 吴创之, 周肇秋, 等. 循环流化床反应器固体生物质的热解液化[J]. 太阳能学报, 2001, 22(2): 124-130.
- [12] Williams P T, Horne P A. Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass[J]. Journal of Analytical and Applied pyrolysis, 1995, (31): 15-37.
- [13] 王树荣. 生物质热裂解制油的试验与机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1999.
- [14] 彭卫民, 吴庆余. 生物质热解燃料的生产[J]. 新能源, 2000, 22(11): 39-44.
- [15] Maggi R, Delmon B. Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass[J]. Fuel, 1994, 73(5): 671-676.
- [16] Anderson L L, Tillman D A 编, 白怡然, 等译. 废物和燃料[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1984.
- [17] 郭艳, 魏飞, 王垚, 等. 应用裂解气相色谱对生物质快速裂解规律的研究[J]. 太阳能学报, 2001, 22(3): 280-285.
- [18] 南方. 生物质热解气化技术及其应用前景[J]. 农村能源, 1998, (1): 21-23.

Influence factors of biomass pyrolysis with a small fluidized bed reactor

Liu Yu¹, Li Ying^{2*}

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Beijing 100101, China;
2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: Biomass energy was one kind of substituent energy due to the decrease of fossil fuel and its pollution. The effects of factors on biomass pyrolysis were investigated using wood sawdust and straw as biomass materials by a self-manufactured fluidized bed reactor. Results showed that the highest bio-oil yield was obtained at 500℃ with pine wood sawdust as biomass material. The effect of pyrolysis temperature on yield of bio-oil was big. When pyrolysis temperature was increased, the yield of pyrolysis gas as well as its heating value was increased, and the yield of char was decreased. Pyrolysis gas component varied with reaction time, the rate of flammable gas in pyrolysis gas was the highest at about 10 min.

Key words: biomass; pyrolysis for liquid production; fluidized bed reactor; bio-oil