

玉米秸秆连续干馏条件下能量平衡分析

丛宏斌, 赵立欣*, 姚宗路, 孟海波, 贾吉秀, 李贤斌, 王雅君

(农业部规划设计研究院农村能源与环保研究所, 农业部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125)

摘要: 为分析外源加热与分段连续干馏技术工艺条件下的生物质热解特性, 以玉米秸秆为原料, 通过自行开发的生物质连续热解炭气油联产平台, 开展了生物质连续干馏试验测试, 分析了炭气油三态产物的理化性质、组分分布和受工艺参数影响的基本规律, 并在此基础上进行了系统热量衡算和能量平衡分析。结果表明, 连续热解条件下, 玉米秸秆炭品质受物料在反应室的滞留时间影响大, 滞留时间一般应不低于 30 min, 热解气热值可达到 15~20 MJ/m³, 热解油组分极其复杂; 玉米秸秆炭携带热量最多, 约占产物总能量的 47.88%, 热解气占产物总能量的 36.17%, 木焦油和轻油分别占 13.14%和 1.74%; 连续热解系统能耗比为 0.97, 能量回收率为 75.7%。该研究可为外加热分段连续式生物质炭化设备的开发和推广应用提供重要的基础支撑。

关键词: 秸秆; 热解; 能量平衡; 生物炭; 连续干馏

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.07.027

中图分类号: TK6, TQ013

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2017)-07-0206-07

丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 孟海波, 贾吉秀, 李贤斌, 王雅君. 玉米秸秆连续干馏条件下能量平衡分析[J]. 农业工程学报, 2017, 33(7): 206—212. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.07.027 http://www.tcsae.org

Cong Hongbin, Zhao Lixin, Yao Zonglu, Meng Haibo, Jia Jixiu, Li Xianbin, Wang Yajun. Energy balance analysis of corn straw continuous distillation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(7): 206—212. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.07.027 http://www.tcsae.org

0 引言

生物质热解多联产技术以现代生物质干馏技术为核心, 通过热解气的气液分离和净化提质, 生产生物炭、生物质燃气、木焦油和木醋液等多种产品。生物炭用于吸附材料、土壤改良剂、肥料缓释载体和二氧化碳封存剂等, 能够解决农业、环境和气候等多个方面的问题; 热解气是一种清洁燃料, 木焦油和木醋液作为生物质热解副产品, 可用作燃料或化工原料^[1-3]。中国具有丰富的农作物秸秆, 据统计扣除还田、饲料等用途, 每年约有近 3 亿 t 被焚烧、废弃, 造成极大的浪费。秸秆热解多联产技术是秸秆综合利用的重要途径之一, 符合秸秆资源化、能源化综合利用战略需求, 可进一步提高秸秆资源开发综合效益, 具有良好的推广应用前景^[4-8]。

连续式生物质炭化技术具有生产连续性好、生产率高, 过程控制方便、产品品质相对稳定等优点, 代表了生物质炭化技术的发展和重点^[9-13]。但在生物质热解特性等基础理论研究方面, 目前大多数聚焦在生物质热重分析和固定床生物质热解特性与工艺参数优化方面,

对于连续干馏技术条件下的热解产物特性研究不足, 尤其在基于系统热量分析和能源平衡的技术评价方面, 鲜见报道。

以农业部规划设计研究院开发的生物质连续热解炭气油联产系统为试验平台, 开展玉米秸秆连续干馏试验测试, 旨在分析炭气油三态产物的理化性质、组分分布和工艺参数对其影响的基本规律。在此基础上通过热量分析和系统能量衡算, 研究连续干馏技术条件下的能量转化规律和系统能源利用效率, 以期为该技术工艺的研究与生产系统的开发提供必要的基础支撑。

1 试验设备与测试方法

1.1 试验原料

试验原料为当季玉米秸秆, 采集自北京市大兴区礼贤镇, 粉碎长度 4~7 mm, 堆积密度 1 118 g/cm³, 原料收到基全水分 7.69%, 挥发分 82.44%, 灰分 3.85%, 低位热值 16.82 MJ/kg, 固定碳质量分数 6.03%。采用 Vario EL III 型元素分析仪, 测试其主要元素含量如下: C 元素质量分数为 44.92%、H 元素质量分数为 5.77%、O 元素质量分数 41.00%、N 元素质量分数为元素 0.98%、S 元素质量分数 0.21%、Cl 元素质量分数为 1.30% (其他元素主要包括 Ca、Mg、Na 等金属元素)。以上分析均在农业部农业废弃物资源化利用重点实验室完成。

1.2 连续式生物质热解多联产系统

连续式生物质热解多联产系统主要包括连续热解、生物炭冷却、热解气二次裂解、气液冷凝分离、密封进料和系统控制等功能单元, 其组成如图 1a 所示。连续热

收稿日期: 2016-07-25 修订日期: 2017-01-25

基金项目: 引进国际先进农业科学技术计划 (948 计划) “连续式生物质分段均质炭化技术系统引进研究” (2016-X55)

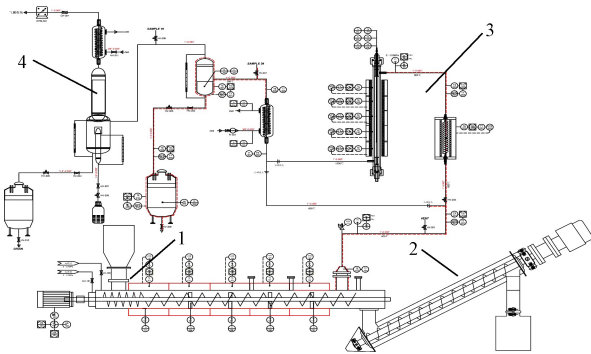
作者简介: 丛宏斌, 男, 山东巨野人, 高级工程师, 主要从事农业生物环境与能源工程方面技术研究。北京 农业部规划设计研究院, 100125。

Email: dabinc123@163.com

*通信作者: 赵立欣, 甘肃兰州人, 研究员, 主要从事生物质能资源开发利用技术与政策研究。北京 农业部规划设计研究院, 100125。

Email: zhaolixin5092@163.com

解装置是系统的核心，采用变距螺旋输送物料，热源由 5 段电加热炉提供，分段温度可单独调节（分段最大加热功率为 3 kW，可变频调节）；采用密封料仓、关风器和电动刀阀组合机构，实现密封进料和均匀布料；生物炭冷却采用间壁式循环水冷系统。热解气二次裂解装置和冷凝分离装置可串行工作也可并行工作，冷凝分离器前的热解气管道装 200~300 °C 电伴热系统，防止部分气体在管道中冷凝成油；热解气二次裂解装置上限温度为 1 200 °C，能够完成催化裂解或高温裂解试验，气液冷凝分离采用两级间壁式水冷系统，冷凝温度分别为 150~200 和 10~30 °C，该系统通过三相分离器分离，最终得到木焦油、轻油和木醋液（含水）。控制系统完成对炭化温度、滞留时间、进料量等工艺参数的自动控制和热解气流量、系统压力的实时采集。系统采用微正压设计，无引风装置，热解气克服管道微气阻后从系统中自然逸出，试验平台实物如图 1b 所示。



a. 系统组成
a. System composition



b. 实物图
b. Real figure

1. 生物质热解系统 2. 生物炭冷却系统 3. 二次裂解系统 4. 冷凝分离系统
1. Biomass pyrolysis system 2. Biochar cooling system 3. Secondary cracking system 4. Multi-stage condensation separation system

图 1 生物质连续干馏多联产系统

Fig.1 Multi-production system of biomass continuous distillation

1.3 试验条件与测试方法

连续热解工艺中涉及的试验因素包括分段热解温度、物料滞留时间和进料量等，物料升温速率受以上因素共同影响，无法单独控制。自进料端至出炭端 5 段炉温依次设置为 550、600、600、600 和 550 °C，反应器主螺旋转速为 2.0、1.5 和 1.0 r/min（对应物料在反应室滞留时间分别为 24、36 和 48 min），相匹配的进料关风器转

速分别为 2.8、2.1 和 1.4 r/min（玉米秸秆理论进料量分别为 9.6、7.2 和 4.8 kg/h），为减小系统测试误差，一次试验时长设定为 4.0 h。

从系统开始出炭的时刻开始计时，直至生物炭完全排出，计量一次试验过程中的原料处理量与生物炭产物量。在热解系统运行稳定后，每隔 60 min 对热解气采样 1 次，共进行 3 次采样，采用气相色谱仪（浙江福立 9790A）分析不可冷凝气体组分，并依据气体组分以及单一气体热值计算热解气热值，试验结果取 3 个试样的平均值。

本研究涉及的相关测试指标，其内涵及计算方法所述如下。生物炭得率指经水分平衡计算后生物炭与原料的质量比

$$D = \frac{M_{\text{char}}(1-H)}{M_{\text{mat}}(1-J)} \times 100\% \quad (1)$$

式中 D 为生物炭得率，%； M_{char} 为生物炭质量，kg； H 为生物炭含水率，%； M_{mat} 为原料质量，kg； J 为原料含水率，%。

热解产气率指原料热解所产生的燃气量（标准体积或质量）与原料质量之比

$$P_{\text{gv}} = \frac{V}{M_{\text{mat}}} \quad (2)$$

$$P_{\text{gm}} = \frac{\rho V}{M_{\text{mat}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中 P_{gv} 为体积产气率，Nm³/kg； P_{gm} 为质量产气率，%； V 为产生热解气标准体积，Nm³。

热解油产率指原料热解所产生的热解油质量与原料质量之比

$$P_{\text{tar}} = \frac{M_{\text{tar}}}{M_{\text{mat}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中 P_{tar} 为热解油产率，%； M_{tar} 为热解油产量，kg。

木醋液产率指原料热解所产生的木醋液质量与原料质量之比

$$P_{\text{acid}} = \frac{M_{\text{acid}}}{M_{\text{mat}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中 P_{acid} 为木醋液产率，%； M_{acid} 为木醋液产量，kg。

2 连续热解产物特性及分布

2.1 玉米秸秆炭特性

生物质热解过程大致可分为 3 个阶段。1) 干燥阶段 (<150 °C)：生物质原料在反应器内吸收热量，水分蒸发逸出，生物质内部化学组成几乎没有变化；2) 挥发热解阶段 (150~300 °C)：生物质大分子化学键发生断裂与重排，形成并释放有机质挥发分，这时少量挥发分的静态渗透式扩散燃烧，可逐层为物料提供热量支持分解。3) 全面炭化阶段 (300~550 °C)：物料发生剧烈的分解反应，产生焦油、乙酸等液体产物和甲烷、乙烯等可燃气体，随着大部分挥发分的不断析出，得到主要由碳和灰分组成的生物炭。连续热解条件下的物料滞留时间指物料历经以上 3 个过程的总时长，在此过程中，

物料的升温与移动同时进行,以上 3 个阶段既相互独立又彼此渗透,物料滞留时间是影响生物炭品质和设备产能的核心要素。

不同滞留时间对应的玉米秸秆炭理化特性如图 2 所示。从图 2 中可以看出,物料滞留时间为 24 min 时,挥发分和固定碳质量分数分别为 20.09%和 55.63%,玉米秸秆炭中的挥发分含量高而固定碳含量偏低,说明此工艺条件下挥发分析出不理想,玉米秸秆第 2 和第 3 阶段的理化反应不充分。当物料滞留时间增加至 36 和 48 min 时,玉米秸秆炭中挥发分质量分数分别降至 12.17%和 8.72%,而固定碳质量分数分别增加至 61.99%和 64.70%。说明玉米秸秆的挥发热解和全面炭化,需要一个过程,较短的物料滞留时间虽能大幅增加设备的生产能力,但对玉米秸秆炭品质有影响。

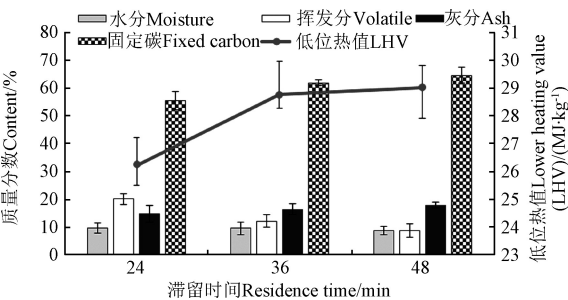


图 2 连续干馏条件下的玉米秸秆炭特性
Fig.2 Corn straw charcoal characteristics under continuous distillation

与内源加热式炭化技术相比,大致相同的热解温度和滞留时间下,玉米秸秆炭中的挥发分明显偏高。外源加热时挥发分析出较慢^[14-15],这可能与本试验平台采用微正压设计,导致反应室的气流环境、温度场与内加热工艺条件相差较大有关。

2.2 热解气与热解油特性

基于本试验平台,除分析热解不可冷凝原始气组分外,还对催化裂解后的气体组分进行了初步研究。催化裂解温度 750 ℃,催化剂为白云石(粒径 3~5 mm),空速 5 000~7 000。物料滞留时间为 48 min 时,气体组分与含量如表 1 所示,连续热解条件下的热解气组分与其他热解工艺相似,主要包括 CO、H₂、CH₄、CO₂ 和 C₂H₆、C₂H₄、N₂ 等。从气体组分分布看,含量前 4 位的气体依次是 CO、CO₂、CH₄ 和 H₂,经催化裂解后,热解气中 CH₄ 和 H₂ 含量分别增加 5.2 个百分点和 2.0 个百分点,说明经催化裂解后,热解气中的部分大分子可冷凝气体转化为不可冷凝可燃气。

连续热解工艺技术条件下,随着生产系统的持续运行,反应室及管道内空气逐渐被排净,加之系统采用了组合密封和微正压设计,与气化技术和内加热炭化技术相比,热解气中可燃气组分的含量明显较高^[16-18]。另外,因含有一定量的乙烷、丙烷、乙烯和丙烯等大分子高热值气体,裂解前后热解气热值分别达到 20.32 和 21.67 MJ/m³,因此,秸秆热解多联产技术生产的热解气是一种高品质的清洁能源,具有很好的利用价值。

表 1 生物质连续干馏热解气组分及热值

燃气 Combustible gas	组分 Component/%										低位热值 Lower calorific value/(MJ·m ⁻³)
	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
原始热解气 Original pyrolysis gas	32.3±2.3	12.6±1.3	13.9±2.6	25.8±4.1	2.1±0.5	0.4±0.1	3.1±0.3	4.9±0.8	0.6±0.2	3.9±0.1	20.3±1.3
二次裂解气 Twice pyrolysis gas	27.4±3.1	14.6±1.5	19.1±1.9	24.4±2.9	1.0±0.3	0.1±0.1	5.2±0.4	5.9±1.3	1.1±0.3	0.9±0.1	21.6±2.2

注:表中各气体含量为体积百分比含量;样品检测结果由清华大学分析中心提供;低位热值根据单一气体热值与含量计算所得。
Note: Gas content in the table is the volume percent content; The test results of the sample were provided by Analysis Center of Tsinghua University; Lower calorific values were obtained based on every single gas calorific value and its content.

可冷凝气体冷凝后得到的液相产物分为三相,一是冷凝温度为 150~200 ℃时得到的重油(木焦油),另外两相是常温下(20 ℃左右)冷凝后经三相分离器分离得到的轻油和木醋液,其中木焦油和轻油统称为热解油。刚冷凝分离出的木焦油为黏稠状黑色液体,冷却至室温后将变为结晶状黑色固体;刚分离出的木醋液为橙黄色均质半透明液体,放置数日后将出现少许灰色沉淀;轻油浮于木醋液的上层,常温下为褐色液体,流动较好。

采用气相色谱-质谱联用仪,分别对木焦油、轻油和木醋液组分进行了分析,各级产物 GC-MS 谱图如图 3 所示。总体而言,各相产物主要由有机酸类、酮类、酚类、醛类和稠环芳烃类物质组成,多数有异味、有害甚至有毒,但基本均为重要的化工原料或化工合成的中间体^[19-22]。木焦油组分最为复杂,其中小分子组分主要是苯酚类,大分子物质为酰胺类和脂类,大分子中 C

原子个数超过 20。轻油组分中主要以杂酚类物质为主,另外有一些烯类和炔类物质, C 原子个数绝大多数在 10 以下,此类物质是重要的化工合成中间体,也可用于炼制高品位液体燃料。木醋液中含有大量乙酸和杂环类化合物,具有消毒、杀菌、防虫、防腐和除草等功能,是一种环境友好的农业植保产品,但木醋液中 90%以上的为水分。

2.3 炭气油产率分析

连续热解条件下,物料滞留时间为 48 min 时(后文无特殊说明时均为此试验条件),经测试玉米秸秆炭得率 30.7%,体积产气率为 0.28 m³/kg,热解气密度 1.24 kg/m³,质量产气率为 34.7%。由于后端热解气多级冷凝分离系统管道较长且容器中的产物彻底清理困难,本研究仅对液态产物产率进行了概算,木焦(重)油产率约为 7.1%,轻油产率约 1.3%,木醋液产率(含水)约为 18.1%。

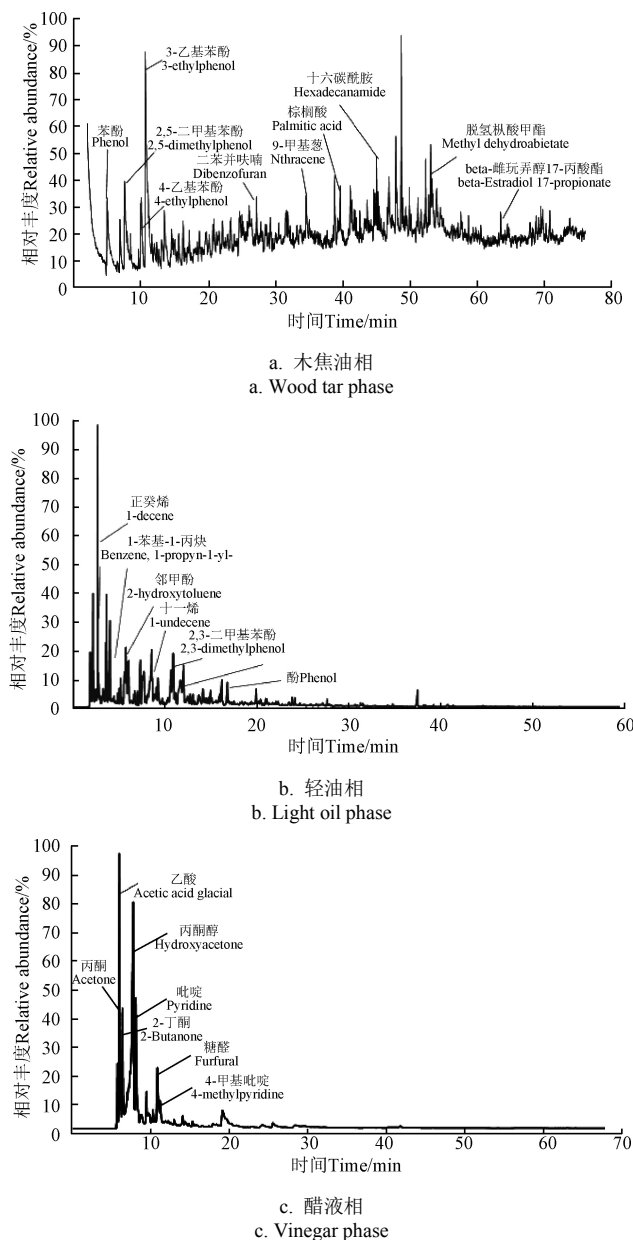


图3 各级液相产物 GC-MS 谱图

Fig.3 GC-MS spectra of liquid product at various levels

玉米秸秆炭得率与质量产气率随物料滞留时间的变化规律如图4所示。

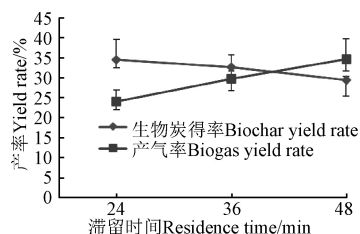


图4 连续干馏条件下的玉米秸秆炭和热解气产率

Fig.4 Biochar and biogas yield rate under corn straw continuous distillation

随着物料滞留时间的增加, 玉米秸秆得率降低, 热解气产率持续增加, 增加幅度略高于玉米秸秆得率的降低幅度。说明滞留时间增加, 高温下气相产物发生分解

与重整反应, 使可冷凝气体产物形成小分子气体, 气相产物的增长速率大于玉米秸秆炭的减小速率, 理论上热解油的产率会有所降低。连续热解条件下, 物料升温速率无法作为独立的控制因素, 受加热温度和物料滞留时间的共同控制。因此, 从产物产率单一要素的控制机制分析, 连续热解条件下应控制加热温度和物料滞留时间(主轴螺旋转速)。

3 反应热与能量平衡分析

3.1 热解产物热量与反应热分析

玉米秸秆炭与热解油的热值通过氧弹热量仪(FX-DM3200)直接测定, 木醋液中的含水率达到90%以上, 无法直接测试其热值, 根据气质联用仪(QP2010 Plus)测试的样品 GC-MS 谱图估算。如表1所示原始热解气热值为 20.3 MJ/m^3 , 另外, 测得玉米秸秆炭热值 25.2 MJ/kg , 木焦油与轻油热值分别为 31.1 、 29.3 MJ/kg 。结合2.3中对各产物产率的分析, 可知玉米秸秆炭所占热量最多, 约占总能量的47.88%。其次是热解气, 占产物能量的36.17%, 再次分别为重油(木焦油)和轻油, 分别占13.14%和1.74%, 而木醋液中的能量约占1.07%。

生物质的热解过程是一个先吸热后放热理化反应过程, 一般而言, 生物质热解过程的第1阶段为脱水升温吸热反应过程, 第2和第3阶段挥发分析出和热解, 主要为放热反应过程。连续热解反应热是指为保障反应室温度恒定, 生物质完成连续热解反应所需要吸收的热量, 即确保反应室内温度恒定所需注入系统的热量, 可通过生物质升温 and 热分解吸收的热量与热解反应所放出的热量之差计算获得^[23-25]。但生物质成分复杂, 热解过程中物料状态不断变化, 不同类型物料、不同热解状态下热物性参数难以测定, 本研究通过测试与热解试验相同工况下的热解反应器空载运行耗电量间接计算获得, 即连续热解反应热为热解试验过程中的能量消耗与反应器空载时的能量消耗(系统散热)之差, 经测试单位质量的玉米秸秆热解需要的总热量和反应热分别为 2.1 和 1.3 MJ/kg ^[26-27]。

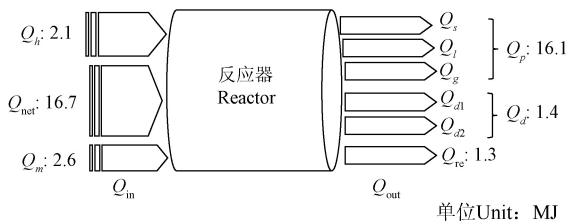
3.2 能量平衡分析

通过分析进出物料的焓差或热力学能的改变, 确定反应过程传递的热量。对本研究能量平衡分析中的假设条件与相关计算方法说明如下: 1) 以处理 1 kg 玉米秸秆原料为例进行分析, 玉米秸秆热值为 16.7 MJ/kg ; 2) 对二次能源消耗的电能进行等价热量换算, 不计能量转化效率; 3) 热解产物热量计算中三态产物所携带的能量由化学焓和显热组成, 将各产物热容值均看作常数; 4) 连续热解反应热采用3.1中提及的方法测量; 5) 忽略位差、功的传递。连续热解系统运转需要一定的动能, 可通过耗电量进行换算, 这部分能耗不参与能量平衡分析, 但在后续技术评价时用到。

根据上文数据分析计算, 玉米秸秆连续热解条件下的系统能流图如图5所示。从能量平衡角度分析, 系统能量传递满足式(6)对应的平衡方程

$$Q_{\text{net}} + Q_h = Q_{\text{out}} = Q_p + Q_d + Q_{\text{re}} \quad (6)$$

式中 Q_{net} 为生物质原料的化学能, 即低位发热量, MJ; Q_h 为外部热源提供的能量, MJ; Q_{out} 为系统能量输出, MJ; Q_p 为三态产物的总化学能, MJ; Q_d 为系统散失的热量, MJ; Q_{re} 为热解反应热, MJ。



注: Q_{net} 为生物质原料的化学能, 即低位发热量; Q_h 为外部热源提供的能量; Q_m 为其他能源输入, 主要是动力系统能量消耗; Q_s 、 Q_l 、 Q_g 分别为炭、油、气三态产物的化学能; Q_p 为三态产物总化学能; Q_d 为系统散失的热量, 其中 Q_{d1} 为三态产物散失的热量; Q_{d2} 为设备散失的热量; Q_{re} 为热解反应热, Q_{in} 、 Q_{out} 分别为系统能量输入与输出。

Note: Q_{net} is chemical energy or low calorific value of the raw materials; Q_h is external heating energy; Q_m is other inputting energy; Q_s 、 Q_l 、 Q_g are respectively the chemical energy of the product for biochar, oil and gas; Q_p is total chemical energy of production; Q_d is dissipating heat, including Q_{d1} as dissipating heat from production; Q_{d2} as dissipating heat from equipment; Q_{re} is pyrolysis reaction heat; Q_{in} 、 Q_{out} are input and output energy of the system respectively.

图 5 连续干馏系统能流示意图

Fig.5 Energy flow diagram of continuous distillation system

以处理 1 kg 玉米秸秆为例, 能量输入部分原料能量 Q_{net} 和加热能量 Q_h 分别为 16.7 和 2.1 MJ, 能量输出中的玉米秸秆炭、热解气和热解油能量 (Q_s 、 Q_g 、 Q_l) 分别为 7.7、5.9 和 2.6 MJ, 热解反应热为 1.3 MJ, 因此可知设备和产物总散热为 1.4 MJ。另外, 连续热解条件下处理单位质量的原料系统运转动力耗能为 2.6 MJ。

3.3 技术可行性评价

参照其他领域设备能耗评价方法和标准^[28-31], 本研究采用能耗比和能量回收率 2 个技术指标评价连续热解技术设备能耗水平, 其中能耗比是各类产物的总能量与原料能量的比值, 能量回收率指各类产物的总能量与总能量输入 (包括动能对应的能量) 的比值。计算公式分别如式 (7)、式 (8) 所示。

$$\varepsilon = \frac{Q_p}{Q_{\text{net}}} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{Q_p}{Q_{\text{in}}} \times 100\% \quad (8)$$

式中 ε 为能耗比, η 为能量回收率, %; Q_{in} 为系统总能量输入, MJ。

代入能流图中对应的测试数据, 系统能耗比为 0.97, 能量回收率为 75.7%。系统能耗比说明, 从原料能量转化的角度分析, 表观 97% 的能量转化到了产品中。能量回收率说明, 从系统能量剩余角度看, 投入总能量的 75.7% 可转入到产品中。能流图与连续热解反应热分析可知, 通过部分燃气或燃油的回用燃烧, 热烟气作为系统外部热源, 可支撑系统热解, 因此, 搭建秸秆连续热解多联产最小系统, 能够有效减少系统输入性能源消耗, 降低生产成本。另外, 由于生物炭在农业上应用广泛, 热解

气是一种清洁燃料, 可改善农村用能结构, 因此生物质连续热解多联产技术具有重要的应用价值, 可作为农作物秸秆资源化、能源化综合开发利用的重要方向。

4 结 论

1) 连续干馏工艺技术条件下, 生物炭特性受物料滞留时间影响大, 对于玉米秸秆而言, 550~600 °C 的热解温度下, 物料滞留时间需在 30 min 以上才能达到较优的炭化效果, 同时, 热解气和热解油产率也受物料滞留时间的影响较大。连续热解条件下热解气热值可达到 20 MJ/m³ 左右, 热解油组分复杂, 直接作为燃料使用时应考虑其中有毒、有害物质的燃料特性, 减少污染物排放。

2) 玉米秸秆连续热解过程中, 玉米秸秆炭携带热量最多, 约占能量的 47.88%, 其次是热解气, 占产物总能量的 36.17%, 再次分别为重油 (木焦油) 和轻油, 分别占 13.14% 和 1.74%, 而木醋液中的能量约占 1.07%。分析各产物组分, 热解三态产物均具有重要的应用价值。

3) 测试结果表明, 连续热解系统能耗比为 0.97, 能量回收率为 75.7%。即从原料能量转化的角度分析, 表观 97% 的能量转化到了产品中, 从系统能量剩余角度看, 投入总能量的 75.7% 可转入到产品中。因此生物质连续热解多联产具有技术可行性, 是农作物秸秆资源化、能源化综合开发利用的重要方向。

【参 考 文 献】

- [1] 李飞跃, 汪建飞. 中国粮食作物秸秆焚烧碳排放量及转化生物炭固碳量的估算[J]. 农业工程学报, 2013, 29(14): 1—7. Li Feiyue, Wang Jianfei. Estimation of carbon emission from burning and carbon sequestration from biochar producing using crop straw in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(14): 1—7. (in Chinese with English abstract)
- [2] Shrestha G, Traina S J, Swanston C W. Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review[J]. Sustainability, 2010, 2(1): 294—320.
- [3] Mašek O, Brownsort P, Cross A, et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar[J]. Fuel, 2013, 103(1): 151—155.
- [4] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. Soil Science, 2009, 174(2): 105—112.
- [5] 何绪生, 耿增超, 余雕, 等. 生物炭生产与农用的意义及国内外动态[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 1—7. He Xusheng, Geng Zengchao, She Diao, et al. Implications of production and agricultural utilization of biochar and its international dynamics[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(2): 1—7. (in Chinese with English abstract)
- [6] 潘根兴, 张阿凤, 邹建文, 等. 农业废弃物生物黑炭转化还田作为低碳农业途径的探讨[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(4): 394—400.

- Pan Genxing, Zhang Afeng, Zou Jianwen, et al. Biochar from agro-byproducts used as amendment to cropland: An option of low carbon agriculture[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 26(4): 394—400. (in Chinese with English abstract)
- [7] 赵建宁, 张贵龙, 杨殿林. 中国粮食作物秸秆焚烧碳释放量的估算[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(4): 812—816. Zhao Jianning, Zhang Guilong, Yang Dianlin. Estimation of carbon emission from burning of grain crop residues in China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(4): 812—816. (in Chinese with English abstract)
- [8] 刘标, 陈应泉, 何涛, 等. 农作物秸秆热解多联产技术的应用[J]. 农业工程学报, 2013, 29(16): 213—219. Liu Biao, Chen Yingquan, He Tao, et al. Application of cogeneration technology of gas-liquid-solid products pyrolyzed from crop straw[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(16): 213—219. (in Chinese with English abstract)
- [9] Van der Stelt M J C, Gerhauser H, Kiel J H A, et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(9): 37—48.
- [10] Paradela F, Pinto F, Ramos A M, et al. Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1/2): 392—398.
- [11] Park S W, Jang C H, Baek K R, et al. Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: Evaluation of fuel characteristics of the products[J]. Energy, 2012, 45(1): 676—685.
- [12] 丛宏斌, 赵立欣, 孟海波, 等. 内加热移动床生物质炭化中试设备监控系统开发[J]. 农业工程学报, 2015, 31(3): 268—274. Cong Hongbin, Zhao Lixin, Meng Haibo, et al. Monitoring and control system development for pilot-scale moving bed biomass carbonization equipment with internal heating[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(3): 268—274. (in Chinese with English abstract)
- [13] 刘荣厚, 袁海荣, 徐璐, 等. 玉米秸秆热解反应动力学的研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(5): 527—531. Liu Ronghou, Yuan Hairong, Xu Lu, et al. Kinetic study of maize straw pyrolysis[J]. Journal of Solar Energy, 2007, 28(5): 527—531. (in Chinese with English abstract)
- [14] 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 等. 我国生物质炭化技术装备研究现状与发展建议[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(2): 21—26. Cong Hongbin, Zhao Lixin, Yao Zonglu, et al. Research status of biomass carbonization technical equipment and its development proposals in China[J]. Journal of China Agricultural University, 2015, 20(2): 21—26. (in Chinese with English abstract)
- [15] 管志超, 胡艳军, 钟英杰. 不同升温速率下城市污水污泥热解特性及动力学研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(3): 35—39. Guan Zhichao, Hu Yanjun, Zhong Yingjie. Pyrolysis Characteristics and kinetics analysis of municipal wastewater sewage sludge[J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34(3): 35—39. (in Chinese with English abstract)
- [16] Mustafa K Hossain, Vladimir Strezov K, Yin Chan, et al. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*)[J]. Chemosphere, 2010, 78: 1167—1171.
- [17] 丛宏斌, 姚宗路, 赵立欣, 等. 内加热连续式生物质炭化中试设备炭化温度优化试验[J]. 农业工程学报, 2015, 31(16): 235—240. Cong Hongbin, Yao Zonglu, Zhao Lixin, et al. Carbonization temperature optimization experiment of pilot-scale continuous biomass carbonization equipment with internal heating[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(16): 235—240. (in Chinese with English abstract)
- [18] 丛宏斌, 姚宗路, 赵立欣, 等. 自燃连续式生物质热解炭气油联产系统燃气净化分离技术工艺研究[J]. 可再生能源, 2015(9): 1393—1397. Cong Hongbin, Yao Zonglu, Zhao Lixin, et al. Research on gas separation and purification technology for continuous pyrolysis system with biomass spontaneous combustion[J]. Renewable Energy Resources, 2015(9): 1393—1397. (in Chinese with English abstract)
- [19] Diéguez-Alonso A, Anca-Couce A, Behrendt F, et al. Characterization of thermochemical conversion processes in a technical-scale fixed-bed reactor: Pyrolysis and gasification[J]. Eurasian Chemico-Technological Journal, 2014, 16: 209—217.
- [20] Kasozi G N, Zimmerman A R, Nkedi-Kizza P, et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars)[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 6189—6195.
- [21] Li A M, Li X D, Li S Q, et al. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 50: 149—162.
- [22] 柳善建, 易维明, 柏雪源, 等. 流化床生物质快速热裂解试验及生物油分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 203—207. Liu Shanjian, Yi Weiming, Bai Xueyuan, et al. Experimental study on biomass fast pyrolysis in fluidized bed and analysis of bio-oil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(1): 203—207. (in Chinese with English abstract)
- [23] Ying Yao, Bin Gao, Mandu Inyang, et al. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential[J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 6273—6278.
- [24] Marshall M R, et al. Low pH inactivation of polyphosphatase in apple juice [J]. Journal of Food Science, 1990, 55(2): 562—565.
- [25] Kyle Crombie, Ondřej Mašek. Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying

- operating conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 148–156.
- [26] Dong Li, William C H, Caroline A M, et al. Earthworm avoidance of biochar can be mitigated by wetting[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43: 1732–1737.
- [27] Rezaei P S, Shafaghat H, Daud W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 469: 490–511.
- [28] Zhao Ling, Cao Xinde, Mašek O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 256/257: 1–9.
- [29] 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 Weiming, Xu Liang, et al. Caloric requirement determination of biomass pyrolysis using simultaneous thermal analyzer[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2005, 21(8): 122–125. (in Chinese with English abstract)
- [30] 沈祥智, 严建华, 池涌. 垃圾热解能耗及反应热测试方法的探讨[J]. *热力发电*, 2008, 37(11): 30–34.
- Shen Xiangzhi, Yan Jianhua, Chi Yong. An approach to test method of energy consumption and reactive[J]. *Thermal Power Generation*, 2008, 37(11): 30–34. (in Chinese with English abstract)
- [31] Zheng Wei, Guo Mingxin, Teresa Chowa, et al. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 121–126.

Energy balance analysis of corn straw continuous distillation

Cong Hongbin, Zhao Lixin^{*}, Yao Zonglu, Meng Haibo, Jia Jixiu, Li Xianbin, Wang Yajun

(Center of Energy and Environmental Protection, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: Biomass pyrolysis poly-generation technology employs modern biomass distillation technology as the core, and biochar is a kind of solid product generated by low temperature pyrolysis of biological organic material (biomass) in hypoxia or anaerobic environment. Biochar can be used as adsorbent, soil improver, slow release carrier of fertilizer and carbon dioxide sealing agent. It can solve many problems such as agriculture, environment and climate. Pyrolysis gas is a kind of clean fuel, and wood tar and wood vinegar as the byproduct of biomass pyrolysis, can be used as fuel or chemical raw material. In recent years, the biomass pyrolysis poly-generation technology had aroused widespread attention at home and abroad. Compared to batch processing, continuous biomass carbonization technology had many advantages, such as high productivity, good process control and consistent product quality, and therefore it had been the primary focus of applied research and deployment of biomass carbonization technology. However, there are still considerable gaps in knowledge when it comes to carbonization of different biomass, especially non-woody biomass, in continuous units, and to the product characteristics, and energy and mass balances. In order to analyze the pyrolysis characteristics of biomass under the process of exogenous heating and continuous distillation, the biomass continuous pyrolysis experiment was carried out with corn straw, and the influence of process parameters on physical and chemical properties, and composition distribution of the three-state products was tested and analyzed. The pre-processed corn straw was pyrolyzed in a pilot-scale continuous pyrolysis poly-generation unit at the Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue, Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. The unit consists of a sealed feed system, an auger pyrolysis unit, biochar discharge screw with indirect water cooling, secondary cracking unit for pyrolysis vapours and gases, and multi-stage condensation separation system. The core of the poly-generation system was the electrically heated continuous pyrolysis unit with a variable pitch screw to convey material. Heating was provided by a five-segment electric furnace, with independent PID (proportion, integral, derivative) control for each segment. The pyrolysis unit was fed by a rotary feeder connected to a hopper by a system of airlocks to prevent ingress of air. On the basis of above researches, the system calorimetry and energy balance were analyzed. The results showed that the quality of the maize straw charcoal was affected mostly by the residence time of the material in the reaction chamber, and the residence time should be not less than 30 min. The lower calorific value of the pyrolysis gas could reach 15–20 MJ/m³, and the pyrolysis oil's composition was extremely complex. The maize straw charcoal carried the most heat, accounting for 47.88% of the total product energy, and the biogas pyrolysis gas accounted for 36.17% of the total energy of the product; besides, wood tar and light oil accounted for 13.14% and 1.74%, respectively. Energy consumption ratio of continuous pyrolysis system was 0.97, and the energy recovery rate was 75.7%. The research can provide important support for the development and application of the exogenous heating biomass continuous carbonization equipment.

Keywords: straw; pyrolysis; energy balance; biochar; continuous distillation