

操作参数对生物质热解液化及焦炭特征的影响

周雷宇,王 萌,吴 昊,张海茹,杨宏旻

(南京师范大学 能源与机械工程学院,江苏 南京 210042)

[摘要] 以稻壳为研究对象,在固定床中热解制取液体生物油.实验研究了热解温度、氮气流速和升温速率对热解 3 种产物分布的影响.在 25℃/min 的升温速率达到热解终温 550℃,氮气流速为 150 mL/min 工况下液体产率达到最大值 49.91%.随着升温速率的增加液体产率升高,焦炭的产率降低.利用热重分析考察了原料的热分解特性.通过 X 射线衍射方法和 SEM 对热解焦炭的晶相和形态进行分析.研究表明热解温度对焦炭的晶相和表面形态的影响很大,在 550℃ 的热解温度下得到的焦炭有较突出孔状结构.

[关键词] 生物质,热解,操作参数,焦炭

[中图分类号] X511 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2011)04-0029-05

Impact of Operation Factors on Biomass Pyrolysis and the Characteristics of Bio-Char

Zhou Leiyu, Wang Meng, Wu Hao, Zhang Hairu, Yang Hongmin

(School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: The experiments of the rice husk pyrolysis were performed in a fixed-bed reactor to produce bio-oil. The effects of the different operation factors such as pyrolysis temperature, sweeping gas (N_2) flow rates and heating rates on the yields of three products and the characteristics of bio-char were investigated. The maximum bio-oil yield of 49.91% was obtained at 550℃ pyrolysis temperature with a heating rate of 25℃/min and nitrogen flow rate of 150 mL/min. As the heating rate increased, it favored the yields of liquid product, yet the bio-char yields decreased. Thermogravimetric analysis (TGA) was introduced to study the thermal decomposition of the feedstock. Crystals and morphology of bio-char with different pyrolysis temperatures were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The results showed that pyrolysis temperatures played an important role on the surface morphology and crystal phase of bio-char and the prominent porosity with the bio-char which was generated under 550℃ pyrolysis temperature was observed.

Key words: biomass, pyrolysis, operation factors, bio-char

随着石油和其他化石能源的日趋枯竭及全球对燃烧化石燃料产生的污染物的危害及温室气体的排放引起气候变化问题的关注,节约能源、提高能源利用效率和开发利用可再生能源成为能源发展的主旋律.生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体,在各种可再生能源中,生物质能独特,它储存的是太阳能,是唯一一种可再生的碳源,资源丰富且可以再生,其含硫量和灰分都比煤低,而含氢量较高,一直是人类赖以生存的重要能源之一,是仅次于煤、石油、天然气而列第四位的能源^[1].中国是世界第一秸秆大国,我国每年约有 3.995×10^8 t 农作物秸秆可作为能源利用,发展植物能源是解决矿石能源危机的可行措施,生物乙醇和生物柴油产业已在全球得到较快的发展,并受到我国政府的高度重视^[2,3].

生物质主要是由纤维素、半纤维素、木质素和少量附加成分的提取物组成.生物质热裂解是指生物质在完全缺氧或有限供氧条件下利用热能切断生物质大分子中碳氢化合物的化学键,使之转化为小分子物质的热解,这种热解过程最终生成液体生物油、可燃气体(主要是 CO 、 H_2 、 CH_4)、不可燃气体(CO_2)和固体

收稿日期: 2011-10-16.

基金项目: 国家自然科学基金(50976049)、江苏省自然科学基金(BK2011788).

通讯联系人: 杨宏旻,工学博士,教授,研究方向: 燃烧污染物控制理论与技术. E-mail: yanghongmin@njnu.edu.cn

焦炭 3 种^[4]. 生物质热解所得生物油具有代替现有的石油产品和提取化工原料的潜能^[5]. 焦炭可以用做固体燃料或者活性炭吸附材料,还可以用来还田改善土壤的质量^[6]. 热解气中含有一定热值的可燃气成分可以用来补充热解过程中所需的能量^[7-8].

本实验以稻壳为原料,考察不同的条件对其热解产物分布的影响规律. 利用 X 射线衍射方法和 SEM 对热解焦炭的晶相和形态进行分析,为设计开发高效的生物质热解液化设备及焦炭的利用提供理论依据.

1 实验

1.1 样品

本实验采用的稻壳样品来自江苏北部宿迁地区. 首先对稻壳进行磨碎并从中筛选出粒径在 0.3 ~ 0.6 mm 稻壳粉(其中含有 2% 的碎米粒)作为实验的原料. 将稻壳粉放入恒温干燥箱,在 110℃ 下进行干燥 24 h 处理. 原料的元素分析及工业分析如表 1 所示:

表 1 稻壳的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of rice husk

元素分析 /%					工业分析 /%				HHV /
C	H	O	N	S	挥发分	灰分	水分	固定碳	(MJ · kg)
48.59	8.27	33.02	2.67	—	71.47	7.45	2.69	18.39	17.21

1.2 试验系统装置

生物质热解在固定床上进行. 反应器为不锈钢管,长 100 cm,内径 2 cm,管壁厚 0.1 cm. 热解处于氮气中,热解气由氮气带出. 氮气流量由北京汇博隆仪器有限公司生产的 S49-31/MT 系列质量流量计控制,规格为 600SCCM (标准 mL/min). 反应器置于 GWG-1/1400 型高温管式炉中,热解的升温速率及热解终温由 PID 控制器调节,炉膛中部设有热电偶可测量和反馈炉内温度. 为防止热解气冷凝在钢管壁上,在反应器下部设置加热带,控制反应器下部的温度(维持在 400℃). 热解析出物通过玻璃管导入置于冰水浴中一次相连的试管(共 4 根)内冷凝. 经过冷凝后的热解气再通过装有无水氯化钙的干燥器后经过烟气分析仪后最终排出室外,如图 1 所示.

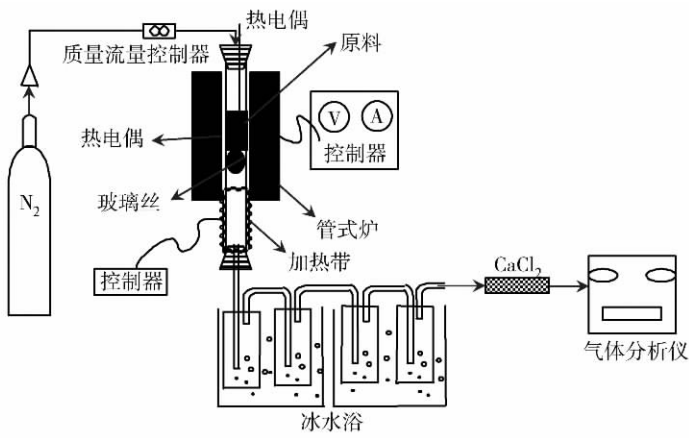


图 1 实验流程图
Fig.1 Schematic diagram of the fixed-bed reactor

1.3 实验仪器和方法

采用北京光学仪器厂 WCT-2A 型微机差热天平对原料进行热特性分析,样品量为 11 mg,载气为高纯氮气,流速为 50 mL/min,升温速率为 20℃/min. 采用日本理学公司生产的 Rigaku D/max 2500VL/PC 型阳极转靶 X-射线衍射仪(XRD)研究生物质焦炭微晶结构. 用日本电子公司生产的 JSM-5610LV 型高分辨率扫描电子显微镜(SEM)对焦炭的形态进行观察. 固定床实验部分每次取样量为 10 g. 当炉内温度升到热解终温时使其维持 30 min 或没有明显的热解产物放出为止. 实验结束时测量焦炭和液体的产量,由质量守恒得出气体的产量. 所有产率的测量采用 3 次测量取均值,误差在 3% 以内.

2 实验结果

2.1 生物质的热解过程

由原料的工业分析可知稻壳中挥发分占主导地位,因此脱挥发分的过程在生物质热解转化过程中具有重要的作用. 热重分析仪是用来考察含碳生物质原料热分解特性的主要仪器之一,特别用来考察原料及中间产物随温度的升高裂解析出的轻质含碳化合物^[9,10].

图 2 是稻壳在升温速率为 20℃/min 的热解失重曲线(TG)图. 由图可知稻壳的初始失重阶段出现在

当室温至 120℃ 样品的失重率为 2.82% 时,该阶段为生物质的外在水分的析出.第二区间是挥发分的析出阶段主要位于 200℃ ~ 385℃ 之间.在此区间稻壳在热解过程中发生的解聚、脱羧和裂解反应,生成各种复杂的新物质.此阶段中挥发分的大量析出主要归因于较容易分解的纤维素和半纤维素的热分解(半纤维素为 180℃ ~ 300℃,纤维素 240℃ ~ 400℃).木质素的分解在 200℃ ~ 700℃,但其分解相对较难,热分解较明显的区间主要集中在 400℃ 以后.400℃ 以后 TG 曲线变化缓慢称为碳化阶段,此时原料中的大部分挥发分已经释放出,焦炭开始形成,到达 800℃ 以后原料失重率基本趋于零.

2.2 热解终温对产物分布的影响

该工况在恒定的氮气流量(150 mL/min)、恒定的升温速率(25℃/min)、不同的热解终温(400℃、450℃、500℃、550℃、600℃和700℃)下进行.实验结果如图3所示.由图可知热解过程中所产生的焦炭随着热解终温的升高而下降,不凝性气体产率随着热解终温的升高而升高.随着热解终温的提高残炭的产率由38.48%(400℃)降至25.61%(700℃),不凝性气体产率由20.01%(400℃)升至27.41%(700℃).生物油的产率变化从41.51%(400℃)升至最大值49.91%(550℃)随热解终温升高后又下降至47.02%(700℃).产生此现象的原因可能是稻壳粉在高于550℃的热解温度时热解气中可冷凝的组分在高温时发生二次分解,从而导致生物油的产率降低,不凝性气体的产率升高.焦炭的产率在较低的热解温度下不能完全热解,所以在较低热解温度下其产率较高.随着热解温度的升高原料热解趋于完全,当热解温度大于550℃后其产率基本不变,所以在此实验条件下当热解温度达到550℃时已经可以以让稻壳完全热解.已有文献知产油率最高的热解温度在500℃~600℃之间,本实验得出的规律与其相符^[11].

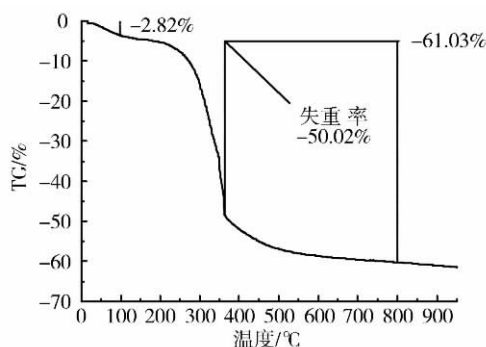


图2 稻壳热解失重曲线

Fig.2 TG curve of rice husk pyrolysis

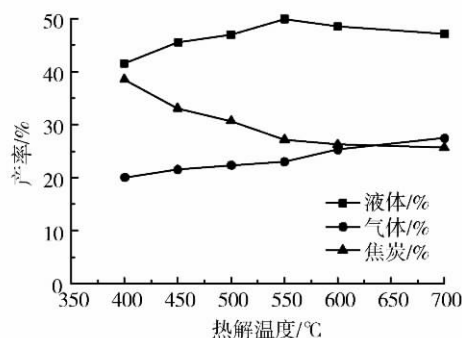


图3 热解终温对产物分布的影响

Fig.3 Effect of temperature on product yields

2.3 氮气流速对产物分布的影响

本部分实验是在恒定的升温速率(25℃/min)、相同的热解终温(550℃)、不同的氮气流量(50、100、150、200、250、300和400 mL/min)下进行.实验结果如图4所示:由于氮气的流速直接影响到热解气在固定床内的停留时间以及其在冰水浴内的冷凝时间.随着氮气流量的增加热解气体的产率呈递增趋势,从24.1%(50 mL/min)升至31.21%(400 mL/min).焦炭的产率随氮气流量的增加略有降低,变化范围在30.05%(50 mL/min)至25.27%(400 mL/min).生物油的最高产率在氮气流速为150 mL/min达到49.65%.在最低(50 mL/min)、最高(400 mL/min)的氮气流量下产油率相对150 mL/min下的值分别降低9.17%和8.77%.产生此现象的原因可能是:随着氮气流量的增加热解气被很快带出反应器,减少了二次反应的发生以及焦炭的结焦^[12],所以当氮气流量较少时(≤ 150 mL/min)生物油的产率增加,焦炭的产率较高.但是当氮气流量继续增加时热解气可能在冰水浴内得不到充分冷凝,其中存在部分的可冷凝的热解产物随氮气排出室外,导致生物油的产率降低、气体产率升高.此规律与文献[13]得出的结论相符.

2.4 升温速率对产物分布的影响

图5给出了在不同的升温速率下的产物分布,实验在恒定的氮气流速(150 mL/min)、不同的升温速率(5、15、25和35℃/min)下到达热解终温550℃.

随着升温速率的增加生物质热解的液体、气体产率增加,焦炭的产率降低.本实验考察的是在较低的升温速率且升温速率变化区间较小的工况下进行,所以产物的变化并不显著.升温速率从5℃/min增加到35℃/min时,液体产物增加5.61%,气体产物增加1.21%,焦炭减少7.69%.此现象与已有文献得出的在较低的升温速率下有利于焦炭的形成、高的升温速率有利于液体产物的形成的规律是相符的^[14].

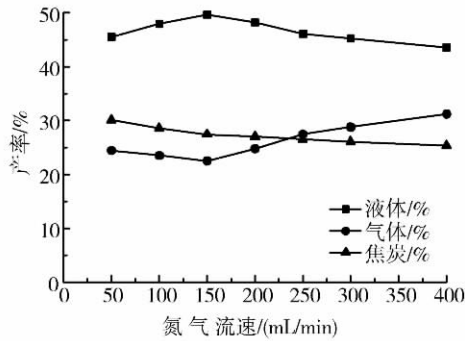


图 4 氮气流速对热解产物分布的影响
Fig.4 Effect of sweeping gas flow rate on product yield

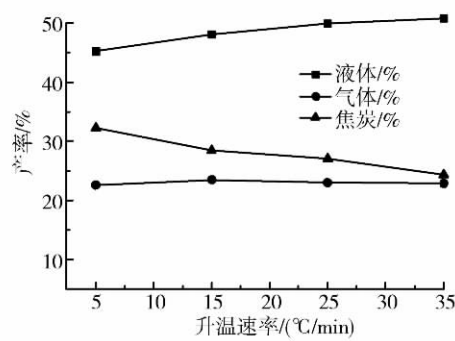


图 5 热解速率对产物分布的影响
Fig.5 Effect of heating rates on product yield

3 焦炭的特性

3.1 焦炭的 X 射线衍射分析

对稻壳原料和不同热解温度(相同的升温速率 25℃ / min ,氮气流速 150 mL/min) 下的焦炭利用 X 射线衍射技术分析其晶相结构 ,衍射图谱如图 6 所示. 原料的图谱中没有比较突出的峰值 ,在 16. 960°和 21. 540°处有两个比较小的峰 ,此为纤维素的晶相. 在 400℃ 的焦炭图谱中这些峰值消失 ,说明原料的原有结构在热解过程中已被破坏. 在此热解温度下的焦炭中存在一定的 SiO₂ 晶相 (20. 580°、22. 920°、24. 820°) ,大部分的炭以无定形的形式存在. 在 550℃ 热解焦炭衍射图谱中存在晶体有 SiO₂ (20. 82°) 、K₂SO₄ (22. 900°、27. 560°) 和 KCl (26. 480°、41. 480°) . 在 700℃ 热解下的焦炭衍射图谱中存在的晶体有 SiO₂ (20. 620°) 和 K₂SiO₃ (26. 440°、27. 820°、28. 360°) ,硅酸盐晶体的峰值较突出. 伴随生物质热解形成焦炭的过程生物质中的碱金属、碱土金属和氯元素 ,主要以硫酸盐、硅酸盐和氯盐晶体形式存在. 硅元素主要以石英和硅酸盐晶体形式存在. 随着热解温度的提高含硅酸盐化合物晶相峰值强度增加 ,因为石英主要以玻璃体的形式存在 ,高温时不易挥发.

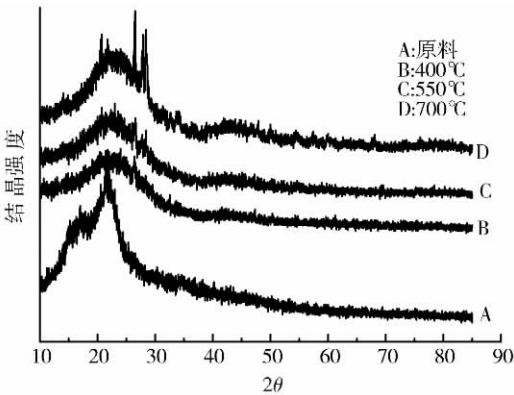
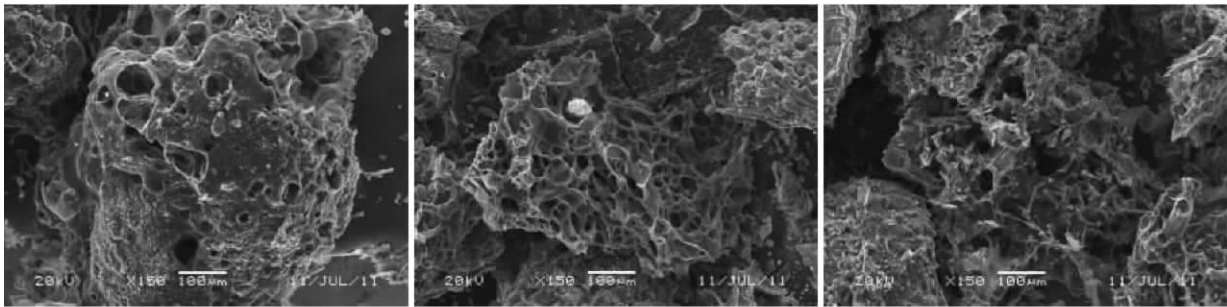


图 6 不同温度下焦炭 XRD 图对比
Fig.6 X-ray diffraction analysis of bio-char at different temperature

3.2 焦炭的形态分析

图 7 所示为稻壳在不同的热解温度下焦炭的表面形貌放大 150 倍下的 SEM 照片. 从图中可以看出在 400℃ 下热解所得的焦炭表面孔洞结构较少 ,焦炭表面覆盖一层熔融层 ,此现象由于挥发分冷却浓缩所致. 这说明稻壳在此热解温度下不能得到完全的热解 ,挥发分不能充分从原料中析出 ,导致焦炭的产量较高 ,因此 ,液体和气体的产率相对较低. 550℃ 热解温度下的焦炭表面熔融层消失 ,表面孔洞大且深 ,孔状结构



(a) 400℃焦炭 (b) 550℃焦炭 (c) 700℃焦炭

图 7 不同温度下焦炭的 SEM 图
Fig.7 SEM of bio-char at different pyrolysis temperatures

发达. 在此热解温度下稻壳已得到充分的分解, 挥发分大量析出, 热解所得到的液体产率较高. 若利用生物质热解制取吸附材料, 其热解温度也应控制在此温度下. 当热解温度进一步提高到 700℃ 时, 从电镜照片上可见焦炭表面的孔状结构已经部分塌陷, 这是由于较高的热解温度对生物质的焦炭进一步的分解所致, 此时热解的气体产率会增加.

4 结论

(1) 热解终温和氮气流速对稻壳粉热解产物分布的影响很大. 随着升温速率的升高热解的液体产率增加. 在恒定的升温速率 25℃/min、热解温度为 550℃、氮气流速为 150 mL/min 时液体产率可达到 49.91%.

(2) 热重分析可知脱挥发分剧烈的热解温度区间在 200℃ ~ 385℃, 达到 500℃ 时生物质中的挥发分已经基本完全析出.

(3) 由 XRD 和 SEM 对焦炭的分析可知, 热解终温对焦炭的晶相和表面形态结构有很大的影响. 550℃ 的热解温度足以使原料完全热解, 此热解温度下的焦炭有较好的孔状结构. 随着热解温度的升高焦炭表面析出一定量硅酸盐晶体.

[参考文献] (References)

- [1] 宋春才, 王刚, 胡浩全. 生物质热化学液化技术研究进展[J]. 太阳能学报, 2004, 25(2): 242-248.
Song Chuncai, Wang Gang, Hu Haoquan. Progress in thermochemical liquefaction of biomass [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2004, 25(2): 242-248. (in Chinese)
- [2] 张培栋, 杨艳丽, 李光全, 等. 中国种作物秸秆能源化潜力估算[J]. 可再生能源, 2007, 25(6): 80-83.
Zhang Peidong, Yang Yanli, Li Guangquan, et al. Energy potentiality of crop straw resources in China [J]. Renewable Energy Resources, 2007, 25(6): 80-83. (in Chinese)
- [3] 张卫明, 史劲松, 顾龚平. 生物质能的利用和能源植物的开发[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2007, 30(3): 68-74.
Zhang Weiming, Shi Jinsong, Gu Gongping. Utilization of biomass energy and exploitation of energy plant [J]. Journal of Nanjing Normal University: Natural Science Edition, 2007, 30(3): 68-74. (in Chinese)
- [4] 陆强, 朱锡锋, 李全新, 等. 生物质快速热解制备液体燃料[J]. 化学进展, 2007, 19(7/8): 1 064-1 071.
Lu Qiang, Zhu Xifeng, Li Quanxin, et al. Biomass fast pyrolysis for liquid fuels [J]. Process in Chemistry, 2007, 19(7/8): 1 064-1 071. (in Chinese)
- [5] Douglas C Elliott. Historical developments in hydroprocessing bio-oils [J]. Energy Fuels, 2007, 21(3): 1 792-1 815.
- [6] Bridgwater A V, Bridge S A, Grass G, et al. Biomass Pyrolysis Liquids, Upgrading and Utilization [M]. Amsterdam: Elsevier, 1991.
- [7] Horne P A, Williams P T. Premium quality fuels and chemicals from the fluidized bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading [J]. Renewable Energy, 1994, 5(5/8): 810-812.
- [8] Antonakou E, Lappas A, Nilsen M H, et al. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals [J]. Fuel, 2006, 85(14/15): 2202-2212.
- [9] Williams P T, Besler S. The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyzer and static batch reactor [J]. Fuel, 1992, 72(2): 151-159.
- [10] Uzun B B, Pütün A E, Pütün E. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 79(1/2): 147-153.
- [11] Başak Burcu Uzun, Nuri Sarioğlu. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(5): 705-716.
- [12] Sevgi Dilek Angin. Pyrolysis of safflower (Charthamus tinctorius L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields [J]. Bioresources Technology, 2008, 99(13): 5 492-5 497.
- [13] El Haifi K, Mokhlisse A, Ben M, et al. Effect of water vapor on the pyrolysis of the moroccan (Tarfaya) oil shale [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 48(2): 65-69.
- [14] Pütün A E, Apayd E, Pütün E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis [J]. Energy, 2004, 29(12/15): 2 171-2 180.

[责任编辑: 刘 健]