

研究报告

# 生物质热解液化装置研制与试验研究

朱锡锋, 郑冀鲁, 陆强, 郭庆祥, 朱清时

(中国科技大学生物质洁净能源实验室, 安徽合肥 230026)

**[摘要]** 介绍了一种电热式快速流化床生物质热解液化装置的研制, 该装置的技术关键是采用两级螺旋进料和大流量喷雾直接冷凝收集生物油。试验结果表明, 该装置完全可以用于各种固体生物质的热解液化, 而且无论何种生物质都存在最佳热解温度。木屑、稻壳、玉米秆和棉花秆4种原料在最佳热解条件下的生物油质量产率分别为63%, 53%, 57%和56%, 热值均为17~18 MJ/kg。通过试验研究还发现, 生物油是一种复杂的含氧有机化合物和水组成的混合物, 包含了几乎所有化学类别的有机物; 减少原料携带的外在水可有效降低生物油中的水分; 储藏时间达半年的生物油仍然可以直接燃烧。

**[关键词]** 生物质; 热解液化; 生物油

**[中图分类号]** TK6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2006)10-0089-05

生物质包括各类农作物秸秆和其它农林残余废弃物等, 据估计我国生物质年资源总量不低于  $10 \times 10^8$  t。生物质是与环境友好的一种可再生资源, 在完全缺氧情况下快速受热可以主要降解为一种称为生物油的初级液体燃料, 以及少量的热解焦炭和热解可燃气。影响生物质热解液化的主要因素是加热速率、反应温度、气相滞留时间和高温有机蒸汽的淬冷<sup>[1,2]</sup>。热解液化作为大规模转化利用生物质的一个重要技术手段已越来越为人们所重视。

欧美发达国家对生物质热解液化技术的研究始于上世纪70年代, 现已开发出多种不同类型的热解工艺和反应器, 少数国家如荷兰等已开始进行商业化示范应用。我国于90年代中期开始进行热解原理和热解工艺方面的研究, 现已取得长足的进步, 一些单位已正在进行产业化中试。

## 1 热解液化装置

### 1.1 装置规模

考虑到生物质资源的特点, 生物质热解液化的规模约为每小时处理2 t 秸秆(即每小时约产1 t 生物油)比较适宜。这样可将秸秆收集半径控制在10

km左右, 农民可用简单的运输工具将秸秆运送至液化站进行出售。据此可以确定中试和小试装置的规模分别为每小时处理200 kg和20 kg左右的物料较为适宜。

本装置属于小试规模, 根据原料不同, 设计能力为每小时可液化处理15~20 kg物料。

### 1.2 反应器类型

生物质热解液化反应器可以分为两大类: 一类是流化床式的, 生物质颗粒和热载体主要依靠气流携带进行碰撞和混合, 以实现动量交换和热量传递, 其优点是运动部件少、结构简单、工作可靠和运行寿命长; 缺点是外加气体不仅增加了加热和冷却的工艺能耗, 还稀释了不可冷凝的热解气体, 使之热值下降<sup>[3,4]</sup>。另一类是机械运动式的, 生物质颗粒和热载体主要依靠机械运动进行碰撞和混合, 以实现动量交换和热量传递, 其优点是不需要或需少量外加气体, 减少了工艺能耗和避免了稀释热解不可凝气体; 缺点是反应器内有运动部件、结构复杂、工作可靠性和运行寿命难以得到保证<sup>[5]</sup>。鉴于这两类热解反应器的特点以及我国民用制造业的具体情况, 作者选择流化床式热解反应器。

### 1.3 热解热源

生物质热解是一种吸热反应，为了维持吸热反应的连续进行，外界须源源不断地供给热解所需的热量。从降低生物油生产成本角度考虑，采用低品位能源如生物质来为热解提供热源，要比消耗优质能源如电能来提供热解热源显得经济。该装置研制分2个阶段进行：第一阶段采用电热式热解热源，并以氮气作为流化载体，其目的是通过简化装置结构和减少影响因素而有利于重点研究热解液化特性和掌握最佳热解反应条件等；在此基础上，第二阶段对热解热源进行改造，以热解焦炭燃烧产生的高温烟气（ $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ）分别替代电热式热源和氮气，从而大幅降低生物质热解液化的成本。

### 1.4 装置特点

该装置示于图1。其关键技术在于流化床反应器、进料系统和快速冷凝器的设计。

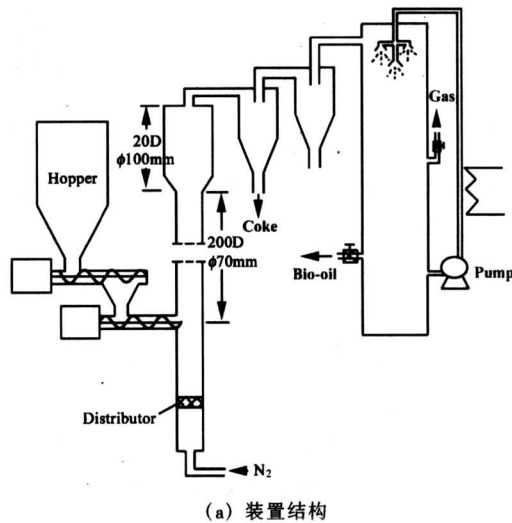


图1 生物质热解液化小试装置

Fig.1 Pilot set for biomass pyrolysis

流化床反应器的主要特点是：**a.** 布风均匀，只要热载体砂子加入量恰当，对各种物料均可实现散式流化；**b.** 床层高径比恰当，气相滞留时间在0.7~1.5 s范围内变化时，均可实现良好的流化操作；**c.** 反应器下部为密相段，气固混合剧烈，气相滞留时间较短，上部为稀相段，固相滞留时间较长，生物质半焦中的木质素能够充分热解。

进料系统由料桶和两级螺旋送料器组成：料桶采用特殊方法设计；生物质物料不会因其密度低而架桥，从而保证送料顺畅；第一级螺旋主要用来控制进料速率；第二级螺旋主要用来防止木质纤维素受热软化而堵塞进料通道。

快速冷凝器的主要特点是：**a.** 采用大流量喷雾的方式对高温有机蒸汽进行直接冷却，冷却介质是冷凝获得的生物油；**b.** 为防止雾化喷嘴被生物油中的固体颗粒堵塞，在油泵入口处设置可以反吹的管道过滤器。

### 1.5 雾化冷凝

试验证明，冷凝方式和冷却速度对提高生物油的收集率有至关重要的影响，而提高冷凝效果的关键是雾化喷嘴的设计。该装置采用单路旋流式压力雾化喷嘴对冷却介质生物油进行雾化，利用喷嘴内旋流件使液体旋转产生离心力，并经收敛通道加速喷出锥状的液雾，液雾与高温有机蒸汽接触后会迅速吸热并蒸发，从而使高温有机蒸汽得以迅速冷凝。

为了解喷嘴的雾化特性，采用三维激光相位多普勒 LDV/APV 系统测试了雾化液滴的平均直径<sup>[6]</sup>，根据冷凝系统正常工作时的压力范围，测试时的压力分别取0.3、0.4和0.5 MPa，并在喷嘴出口轴向距离100 mm处进行测量，同时为了对比，以水为参考对象也进行了测试，试验结果列于表1。

表1 单路旋流式喷嘴的雾化特性

Table 1 Atomization properties of swirl nozzle

试样	流量/ $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	雾化液滴平均直径/ $\mu\text{m}$		
		0.3 MPa	0.4 MPa	0.5 MPa
生物油	500	172	168	160
水	500	158	150	135

## 2 热解液化试验

### 2.1 试验原料

热解液化试验用的原料分别是木粉、稻壳、玉米秆和棉花秆，试验前对它们进行了筛分和分析，

表 2 所列是这些物料筛分后的粒径范围和工业分析结果，表 3 是元素分析结果。

表 2 试验原料的粒径范围和工业分析 (应用基)

Table 2 Proximate analyses of feedstock

原料	粒径/mm	$w_{\text{水分}}/\%$	$w_{\text{灰分}}/\%$	$w_{\text{挥发分}}/\%$	$w_{\text{固定碳}}/\%$	热值/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
木粉	0.59~0.84	7.86	7.36	72.40	12.38	15.21
稻壳	0.84~1.22	7.70	18.80	64.30	9.20	13.36
玉米秆	0.20~0.42	7.67	8.33	71.95	12.05	15.07
棉花秆	0.20~0.42	7.87	6.97	69.54	15.62	15.99

表 3 试验原料的元素分析 (应用基)

Table 3 Element analysis of feedstock

原料	$w_{\text{C}}/\%$	$w_{\text{H}}/\%$	$w_{\text{O}}/\%$	$w_{\text{N}}/\%$	$w_{\text{S}}/\%$
木粉	52.33	5.81	38.87	0.20	0.01
稻壳	38.92	5.10	37.89	2.17	0.12
玉米秆	45.43	6.15	47.14	0.78	0.13
棉花秆	43.50	5.35	49.56	0.91	0.10

## 2.2 试验方法

首先将生物质物料加入到料桶中，并在流化床反应器中加入 4~5 kg 砂子，然后以空气为介质对热解系统进行预热，当床层温度升至设定值时，将空气切换为氮气，待氮气将热解系统内的空气完全置换后开启螺旋进料系统进行热解液化试验。

反应器内的温度由 4 只热电偶进行监控，其中距进料口上方 0.6 m 处的热电偶显示的温度最能反映热解温度。因此，将该热电偶与继电器相连，以控制热解反应温度。反应器内的压力由 U 型压力计进行监控，通过观察压力变化即可获知床层内的流化状态和工作情况。与冷凝器配套的循环油泵出口管道装有一只压力表，通过观察压力变化即可获知喷淋系统的工作情况。

3 种热解产物的测量方法分别是：**a.** 通过液位计观察冷凝器内的液位变化计算获得生物油的产率；**b.** 通过分别测量生物质原料和热解焦炭的灰分和计算它们之间的比值获得热解焦炭的产率；**c.** 通过差减法计算获得热解气体的产率。

## 2.3 试验结果

分别用木粉、稻壳、玉米秆和棉花秆 4 种原料累计进行了数百小时的热解液化试验，主要考察了装置各个主要部件的运行情况以及原料种类、反应温度、滞留时间和冷凝方式等因素对生物油产率的影响。

试验过程中进料系统、流化床反应器和冷凝系统都能长时间连续正常工作，只是冷凝器入口处的

管道每隔 3~4 h 后需要疏通一次，但每次疏通的时间只要几分钟。根据前述测量方法即通过液位变化直接计算获得的生物油产率，要比文献中报道的通过减差法计算获得的生物油产率显得更加科学，据此可以更好进行物料平衡的分析计算。

原料对热解液化的影响主要体现在 2 个方面，一是原料的种类，另一是原料的预处理如颗粒大小和水分高低等。作者主要对前者进行了考察，结果表明：热值越高的物料，热解液化时生物油的产率也越高，这是因为热值高的物料有机质含量也高；反之，物料灰分越高，生物油的产率则越低。

反应温度是影响生物质热解液化的一个重要因素。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素构成，纤维素和半纤维素的热解发生在一个较窄的温度范围内，普遍认为适合于生物质热解的温度范围为 450~550 °C，当温度过高，热解气体中的长链液相分子将发生严重的二次裂解而成为小分子气体，液体产率下降；温度过低时，反应中形成的某些自由基将会缩合变成焦炭，进而也会降低液体产率<sup>[7,8]</sup>。图 2 所示为是试验获得的热解产物随反应温度变化的曲线，从中可以发现，对于任何一种生物质都有一个能得到最大液体产率的最佳温度。气相滞留时间是影响生物质热解液化的另一个重要因素，因为它很大程度上影响到高温有机蒸汽的二次裂解。试验主要通过固定进料速率和调节流化载体气  $\text{N}_2$  流量来控制滞留时间，进料速率 10 kg/h、 $\text{N}_2$  流量 8  $\text{m}^3/\text{h}$  所对应的气相滞留时间约为 0.9 s。试验结果表明，气相滞留时间在 0.5~1.5 s 范围内变化对生物油的产率影响不明显，而高温有机蒸汽能否迅速冷凝则对生物油的产率有着至关重要的影响，试验采用大流量喷雾方式对高温有机蒸汽直接进行冷凝收集生物油的效果非常理想。表 4 所列为 4 种原料在最佳反应温度下热解液化获得的试验结果。

## 2.4 生物油的组成和主要特性

生物油呈棕褐色，几乎包括了醇、醚、酯、

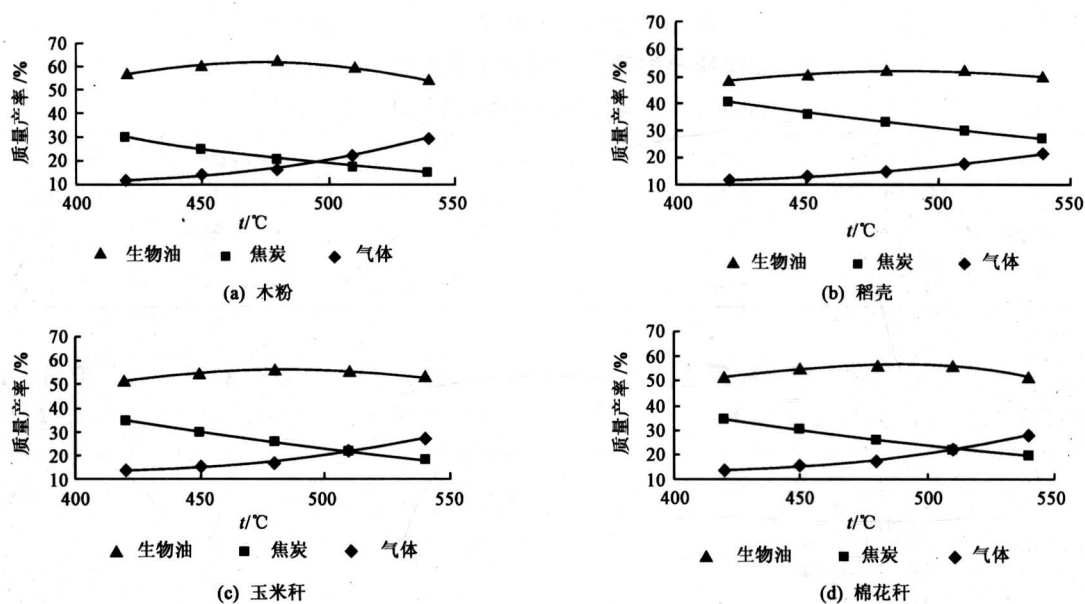


图2 四种物料热解产物与反应温度之间的关系

Fig.2 Pyrolysis products vs temperature for different feedstock

表4 最佳条件下四种原料热解液化的试验效果

Table 4 Pyrolysis results for different feedstock at optimal temperature

原料	原料粒径 /mm	进料速率 /kg·h <sup>-1</sup>	氮气流量 /m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	反应温度 /°C	生物油质量产率 /%	生物油热值 /MJ·kg <sup>-1</sup>
木粉	0.59~0.84	10	8	480	63	17.27
稻壳	0.84~1.22	10	8	490	53	17.16
玉米秆	0.20~0.42	10	8	485	57	17.11
棉花秆	0.20~0.42	10	8	470	56	17.70

醛、酮、酚和有机酸等所有种类的含氧有机化合物。表5所列为木粉、稻壳、玉米秆和棉花秆4种原料热解制取的生物油的元素组成和理化特性。图3所示为玉米秆生物油的GC-MS分析结果,相应的组分列于表6。进一步试验研究还发现:**a.**生物油中的水分来源于原料携带的外在水和热解过程中化合产生的水,故减少原料携带的外在水可有效降低生物油中的水分;**b.**生物油的热安定性虽然不好,但储藏时间达半年的生物油仍然可以直接燃烧使用。

表5 生物油的元素组成和理化特性

Table 5 Elemental compositions and characteristics of bio-oil

分析样品 (应用基)	元素组成/%			w <sub>水分</sub> /%	w <sub>灰分</sub> /%	密度 /kg·m <sup>-3</sup>	粘度 /mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	pH
	w <sub>C</sub>	w <sub>H</sub>	w <sub>O</sub>					
木粉生物油	41.7	7.7	50.3	25.6	0.07	1 170	120	3.4
稻壳生物油	41.0	7.4	51.2	24.5	0.08	1 150	110	3.8
玉米秆生物油	41.9	8.3	49.5	25.2	0.07	1 145	130	3.2
棉花秆生物油	42.3	7.9	49.4	24.4	0.07	1 160	125	3.3

### 3 结论

1) 试验结果表明,该装置完全可以用于各种固体生物质的热解液化试验研究,其技术关键是采用两级螺旋进料和大流量喷雾直接冷凝收集生

物油;

2) 反应温度是生物质热解液化最为重要的影响因素,而且无论何种原料都存在一个最佳反应温度,在这个温度下进行热解生物油的产率将会达到最大;

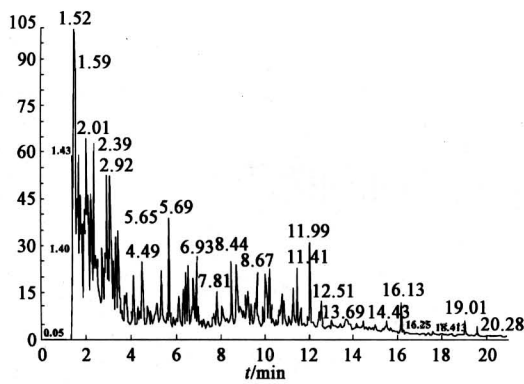


图 3 玉米秆生物油离子总图

Fig.3 Total ion chromatogram of cornstalk bio-oil

表 6 玉米秆生物油的主要成分

Table 6 Chemical compositions of bio-oil from corn stalk

物质	质量分数/%	物质	质量分数/%
甲酸	7.69	1, 2-环丁酮	1.92
乙醇	6.77	2, 3-二羟基丙醛	1.92
甲苯	5.00	1, 3-二甲氧基丙烷	1.85
甲基乙基醚	4.54	3-甲基苯甲酸	1.15
富马酸单乙酯	4.23	3-氰基苯甲酸	1.15
2-氨基环己醇	3.08	3-羟基丙醛	0.69
2, 3-二甲基丁酸	3.00	2, 5-环己烯酮	0.62
$\beta$ -羟基丁酸	2.31	3-辛炔-2酮	0.38
2, 6-二甲基- $\gamma$ -吡喃酮	2.15	香豆酸	0.31

3) 生物油中的水分来源于原料携带的外在水和热解过程中化合产生的水, 故减少原料携带的外在水可有效降低生物油中的水分;

4) 生物油的热安定性虽然不好, 但储藏时间达半年的生物油仍然可以直接燃烧使用。

参考文献

[ 1 ] 姚福生, 易维明, 柏雪源. 生物质快速热解液化技术[J]. 中国工程科学, 2001, 3(4): 63~67

[ 2 ] 郑冀鲁, 朱锡锋, 郭庆祥, 等. 生物质制取液体燃料技术发展趋势与分析[J]. 中国工程科学, 2005, 7(4): 5~10

[ 3 ] 任铮伟, 徐清, 陈明强, 等. 流化床生物质快速裂解制液体燃料[J]. 太阳能学报, 2002, 23(4): 462~466

[ 4 ] 戴先文, 周肇秋, 吴创之. 循环流化床作为生物质热解液化反应器的实验研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(3): 263~269

[ 5 ] 徐保江, 李美玲, 等. 旋转锥闪速热解生物质实验研究[J]. 环境工程, 1999, 17(5): 71~74

[ 6 ] 候凌云, 候晓春. 喷嘴技术手册[M]. 中国石化出版社, 2002. 66~76

[ 7 ] 王树荣, 骆仲洪, 董良杰, 等. 几种农林废弃物热解制取生物油的研究[J]. 太阳能学报, 2004, 20(2): 24~249

[ 8 ] 郭艳, 魏飞, 等. 应用裂解气相色谱对生物质快速裂解反应条件的研究[J]. 燃料化报, 2000, 28(5): 415~419

## Development of Biomass Pyrolysis Set and Its Experimental Research

Zhu Xifeng, Zheng Jilu, Lu Qiang, Guo Qingxiang, Zhu Qingshi

(USTC Biomass Clean Energy Laboratory, Hefei 230026, China)

[Abstract] This paper introduces a kind of biomass pyrolysis set based on fluidized-bed, which has such characteristics as feeding feedstock with two screw feeders and cooling hot pyrolysis steam with spraying of bio-oil. Experimental result shows that the developed pyrolysis set is available to convert biomass into bio-oil and all biomass have an optimal temperature for maximum bio-oil yields. For instance, bio-oil yields of sawdust, rice husk, corn stalk and cotton stalk are 63%, 53%, 57% and 56% respectively at optimal pyrolysis temperature. The analysis indicates that the calorific value of bio-oil is about 17 MJ/kg and bio-oil is a mixture of water and oxygenic compounds including almost all chemical categories. The research also shows that drying biomass can effectively reduce the moisture in bio-oil, and the bio-oil stored for half a year still can be used as fuel oil.

[Key words] biomass; pyrolysis; bio-oil