

花生壳快速热解液化实验

张长森¹ 石文² 徐兴敏² 马梅英² 赵鸿杰² 张瑞芹²

(1. 郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001)

【摘要】 以花生壳为原料在流化床反应器内进行了快速热解实验。对花生壳的热解过程进行了物料衡算。通过在冷凝器后增加电捕焦油器,考察了热解油收集方式对热解油产率的影响,热解油的收率由40%增加到64%,说明电捕焦油器的使用不仅避免了产品热解油的流失,而且净化了热解燃气。用电能表对热解过程的能耗进行了计量,计算得出花生壳热解耗能在2304 kJ/kg左右。通过对热解油元素分析和物理性质表征,分析了各级热解油的特征及应用。

关键词: 花生壳 热解 热解油 电捕焦油器 能耗

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)05-0082-04

Experiment on Fast Pyrolysis Process of Peanut Shell

Zhang Changsen¹ Shi Wen² Xu Xingmin² Ma Meiyong² Zhao Hongjie² Zhang Ruiqin²

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

2. Research Institute of Environmental Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract

Experimental researches on fast pyrolysis of peanut shell were performed in a self-manufactured bench-scale fluidized bed reactor at 500℃. Mass balance of pyrolysis reaction was carried out. Influence of collecting ways on bio-oil yield was investigated. Results showed that bio-oil yield raised from 40% to 64% after the electrostatic precipitators (ESP) settled at the end part of the fractional condensers which prevented bio-oil from losing together with produced gas and cleaned the produced gas. Energy consumption of peanut shell pyrolysis was monitored at about 2304 kJ/kg with a watt-hour meter. The physical properties and application of bio-oil were discussed by means of analysis instruments.

Key words Peanut shell, Pyrolysis, Bio-oil, Electrostatic precipitators, Energy consumption

引言

作为主要生物质来源的农业废弃物是一种可持续的能源资源,或许可以替代化石能源^[1]。生物质快速热解制取热解油是生物质热化学转化中最重要和最有潜力的一种技术^[2-5]。目前,国内外关于生物质热解的研究主要以热解实验的条件优化以及热解油的分析为主。本文以花生壳为原料,在流化床反应器内进行快速热解反应,研究热解油的不同收集方式对热解油收率的影响,同时对生物质的热解过程进行了质量衡算与热解耗能计算,通过各种检

测分析仪器对热解油的物理属性进行表征。

1 材料与方法

1.1 实验材料

选用开封市某花生加工厂的花生壳为原料。流化床内流化介质为筛分粒度30~60目的河砂,实验使用的流化气体为N₂。表1为原料花生壳的元素分析和工业分析结果。

1.2 反应设备

实验装置是以流化床反应器为主体,集加热、反应、冷凝、监测和控制于一体的自制生物质快速热解

装置,处理能力为 3 kg/h。实验装置如图 1 所示。

表 1 原料的元素分析和工业分析(质量分数)

Tab.1 Proximate analysis and ultimate analysis of feedstock			
元素分析		工业分析	
		%	
C	44.52	水分	7.36
H	6.67	灰分	10.41
O	47.68	挥发分	66.20
N	0.94	固定碳	16.03
S	0.19		

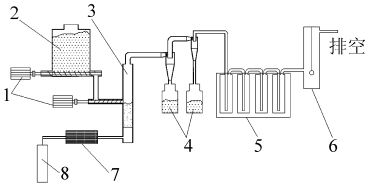


图 1 实验装置简图

Fig.1 Schematic diagram of the pyrolysis system

1.螺旋进料系统 2.料箱 3.流化床反应器 4.二级旋风分离器 5.热解油冷凝器(四级冷凝) 6.电捕焦油器 7.载气预热器 8.流化载气

1.3 实验方法

将一定质量的原料加入料箱,并在反应器内装入经筛分的石英砂,检查气密性,然后开始预热升温。当预热器和反应器温度达到设定的热解反应温度 500℃后,向反应器内输送 N₂,启动一、二级螺旋给料电机开始进料。原料经过反应之后进入一、二级旋风分离器,分离出其中的固体产物炭粉,然后进入四级串联的冷凝器和电捕焦油器内得到各级热解油和电捕油。干净的热解燃气经煤气表计量后排出。实验开始后,记录预热器和流化床加热器的电能表起始数值,在不同时刻对热解气进行定时采样,并对气体成分进行分析。反应产生的气体通过城市煤气表计量体积,反应结束后,记录电能表数值,称量料箱内剩余的原料质量,炭粉质量,以及各级热解油质量。

实验过程中产生的热解气用 CP-3800 型与 CP-3380 型气相色谱仪(美国 VARIAN 公司)同时进行检测。CP-3800 型气相色谱仪主要检测 H₂、CO、N₂、CH₄、O₂ 等气体的浓度,色谱条件为:色谱柱 5A 分子筛,载气:氩气,热导检测器(TCD);CP-3380 型气相色谱仪主要检测 CO₂、C₂H₄、C₂H₆ 的浓度,色谱条件为:色谱柱 Propak Q,载气为氦气,热导检测器(TCD)。

热解油的表征仪器如表 2 所示。

表 2 热解油分析表征仪器

Tab.2 Instruments for bio-oil analysis	
分析项目	仪器名称
元素分析	VarioEL 元素分析仪
水分	Karl-Fischer 水分滴定仪
热值	ZDHW-6000 型自动量热仪
动力学粘度	TP525 型动力学粘度计
闪点	TP512 型开口闪点仪
pH	pH 计
密度	密度计

2 结果与讨论

2.1 热解反应的物料衡算

花生壳经流化床快速热解后的主要产物为热解油、不可冷凝气体(NCG)以及炭粉。以整个热解过程:从进料到反应完成为一个控制体,选择反应时间为 1 h,对进料、反应及产物收集过程中的原料和产品进行了物料衡算,如表 3 所示。物料衡算的误差为

$$E_f = \frac{m_{char} + m_{NCG} + m_{bio-oil} - m_{feed}}{m_{feed}} \times 100\%$$
 (1)

$$E_{N_2} = \frac{m_{N_2o} - m_{N_2i}}{m_{N_2i}} \times 100\%$$
 (2)

$$E_{total} = \frac{m_{char} + m_{NCG} + m_{bio-oil} + m_{N_2o} - (m_{feed} + m_{N_2i})}{m_{feed} + m_{N_2i}} \times 100\%$$
 (3)

式中 E_f ——原料平衡误差
 m_{char} ——碳粉质量 m_{feed} ——原料质量
 m_{NCG} ——不可冷凝气体质量
 $m_{bio-oil}$ ——热解油质量
 E_{N_2} ——N₂ 平衡误差
 m_{N_2i} ——进口 N₂ 质量
 m_{N_2o} ——出口 N₂ 质量
 E_{total} ——总平衡误差

表 3 热解实验物料衡算

Tab.3 Mass balance of pyrolysis				
物料	质量 /kg	原料平衡 误差/%	N ₂ 平衡 误差/%	总平衡 误差/%
输入物料	原料	1.82		
	N ₂	3.80		
输出物料	炭	0.33		
	NCG	0.28	-2.75	-2.37
	热解油	1.16		-2.49
	N ₂	3.71		

通过计算,原料平衡达到 97.25%,热解产物的总质量比输入原料的质量减少 2.75%,可能是热解油未被完全冷凝和捕捉,炭粉滞留在流化床填料内,以及附着在管线内壁表面上等原因所致。 N_2 在系统中不参与热解反应,一方面作为流化载气,另一方面又可以作为物料衡算的加标物,对物料衡算结果的准确性进行衡量。通过氮平衡的计算, N_2 的回收率达到 97.63%,表明物料衡算结果较为准确可靠。

2.2 收集方式对热解油产率的影响

生物质快速热解制取热解油可以根据产品的不同需要,采取不同的产品收集方式,主要有分级冷凝^[6]、喷雾吸收^[7-8],以及外加电捕焦油器(ESP)。由于热解油蒸汽在冷凝过程中不能得到完全冷凝,或者冷凝之后又被不可冷凝气体携带形成类似气溶胶性质进入下游,造成目标产物热解油产率下降,同时对下游设备和阀门以及燃气品质造成不良影响。电捕焦油器是利用高压电场使气体发生电离,热解油微粒带上负电荷且沿电场方向吸附于沉淀极的表面,放出电荷而成为中性的油粒,油雾粒子在极板表面不断凝聚,颗粒也不断增大,最后成为油滴,沿重力方向从沉淀极表面流淌至设备底部,得到收集和利用,从而达到产品收集和煤气净化的作用。

通过采用分级冷凝与电捕焦油器联合收集装置,生物质高温裂解气依次通过各级冷凝器和电捕焦油器分别得到 1、2、3、4 级油和电捕油。花生壳经流化床快速热解后得到的热解油总产率最大可以达到 64%。分级冷凝与电捕热解油的产率分布情况如图 2 所示。电捕油的产率最高为 24.8%,其次是 1 级油 21.6%,2 级油、3 级油及 4 级油的产率依次降低。

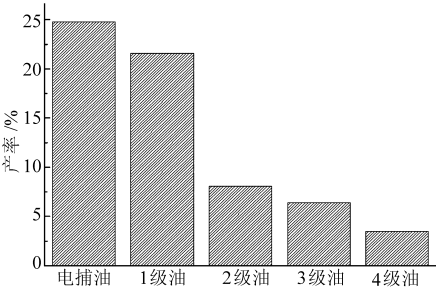


图 2 各级热解油的产率分布

Fig.2 Yield distribution of bio-oils

如图 3 所示,热解油的产率分布状况是由生物质热解产生蒸汽的化学组成及冷凝条件引起的,生物质热解蒸汽主要是由挥发性的有机物与难挥发性的低聚物^[9],小分子气体和水蒸气组成。当 350℃ 的高温热解蒸汽进入 110~120℃ 的一级冷凝器时,首先是较高沸点的有机物及低聚物得到冷凝。随着冷凝温度的不同,不同沸点的热解油组分逐步得到

冷凝,热解油的产率逐级减低,但电捕油的产率则有明显升高,说明热解油较难通过冰-水-氯化钠冷凝体系得到完全的收集,实验结果表明电捕焦油器能有效地收集常规手段无法收集的热解油。

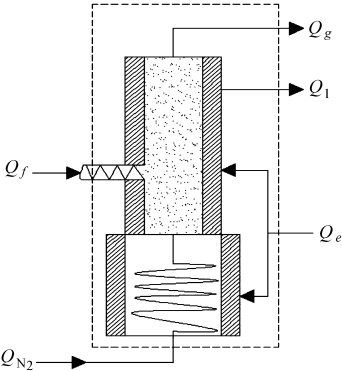


图 3 流化床热解能量衡算示意图

Fig.3 Diagram of energy balance

2.3 热解反应的能耗计算

以流化床加热器以及 N_2 预热器为一整体系统,以室温为基准温度,热解反应温度为 500℃ 时,维持热解所需热量为

$$Q_e + Q_f + Q_{N_2} = Q_g + Q_1$$

式中 Q_e —— N_2 预热器和流化床加热器的总输入热量

Q_f ——生物质原料携带的热量

Q_{N_2} ——流化载气 N_2 携带热量

Q_g ——反应器出口处所有物料携带热量

Q_1 ——系统散热

原料和氮气在室温条件下进入反应体系,携带热量忽略不计,并忽略原料本身能量,预热器和加热器的实际做功功率全部用来维持热解反应热 Q_g 和热量损失 Q_1 ,因此在系统正常保温散热的情况下,单位原料热解耗能就等于 Q_e ,在实验中用电能表计量,如表 4 所示。表中所示单位原料热解平均能耗 0.64 kW·h/kg,即 2 304 kJ/kg,以平均产油率 60% 计算,生产 1 kg 热解油所需热量为 3 840 kJ,高于加拿大 dynamotive 公司报道的以木屑为原料,生产 1 kg 热解油所需热量为 2 500 kJ。原因可能为预热器和

表 4 热解反应能耗

Tab.4 Energy consumption of the pyrolysis reaction

热解进 料量/kg	耗电量/ kW·h	单位原料热解耗 电量/kW·h·kg ⁻¹	平均能耗 /kW·h·kg ⁻¹
1.82	1.16	0.64	
1.83	1.16	0.63	
1.87	1.2	0.64	0.64
1.91	1.23	0.64	
1.73	1.13	0.65	

流化床加热器保温效果较差,散热较大,以及进料口外加水冷套吸热等缘故;另一原因可能为花生壳与木屑的原料本身、粒度等差别,以及导热系数不同的缘故。

2.4 热解油的表征及理化特性分析

热解油的物理特性直接反应了热解油的品质,影响到热解油的进一步开发和应用。热解蒸汽由于分别经过了四级冷凝器,在进入电捕焦油器前大量水分已经得到冷凝,因此电捕焦油器收集到的热解油含水量明显低于分级冷凝所得热解油,如表5所示。热解油中的水分主要来自于物料本身所携带的水分以及物料在热解过程中化学键重新组合所产生

表5 各级热解油的物理特性分析
Tab.5 Physical properties of bio-oils

物理性质	分级冷凝系统				电捕油
	1级油	2级油	3级油	4级油	
含水率/%	25.18	41.68	53.69	51.42	7.83
热值/kJ·kg ⁻¹	18 860				21 770
粘度(40℃)/mm ² ·s ⁻¹	8.09	12.15	1.31	2.39	1 034.86
粘度(60℃)/mm ² ·s ⁻¹	4.32	5.26	1.01	1.53	233.73
闪点/℃	121				124
pH值	2.16	2.39	2.41	2.78	2.74
密度(25℃)/kg·m ⁻³	1.13	1.09	1.09	1.07	1.25
微炭含量/%	0.94	0.25	0.18	0.24	0.44
灰分含量/%	3.70	0.63	0.52	0.49	1.10
C含量/%	26.77	23.62	17.98	18.96	57.39
H含量/%	10.12	9.46	9.36	11.35	8.56
O含量/%	61.74	66.39	72.22	69.18	32.47
N含量/%	0.83	0.35	0.21	0.26	1.29
S含量/%	0.54	0.18	0.23	0.25	0.29

的水分。通过直接冷凝或喷雾冷凝只能收集到一种热解油,含水量在一般在25%~30%^[8,10~11],水的存在降低了热解油的粘度但同时也降低了热解油的热值,影响了热解油的点火特性^[12]。热解油中含有大量的强极性化合物,很难脱除其中的水分,目前这些方法都不能有效地脱除热解油中的水分^[13~15]。与此相比,分级冷凝与电捕焦油器能简便有效地脱除水分,并且可以避免对热解油组分的破坏,为热解油的后续加工处理带来了便利。

2、3、4级热解油由于含水量较高而不可燃烧,但它们有较为适宜的水碳比(摩尔比),适合用于催化重整制取氢气。电捕油与分级冷凝所得热解油相比粘度较大,但是通过实验发现,60℃时电捕油的粘度已明显低于40℃时的粘度,这说明通过稍微加热便可以大幅度的降低热解油的粘度,增加其流动性。通过对各级热解油的pH值检测发现,分级冷凝与电捕焦油器不能改善热解油的酸度。

3 结论

(1) 对花生壳热解实验过程进行了物料衡算,误差均小于3%,验证了实验数据的可靠性和可信度。

(2) 在冷凝器后添加电捕焦油器进一步捕捉热解气中的热解油,不仅避免了热解油的流失,提高了热解油的产率,而且使尾气得到较好的净化,同时使热解油得到了较好的分离和富集。

(3) 用电能表检测了花生壳完全热解所需的能量,并且分析了热解能耗的原因,为热解的进一步释放提供了有效的参数。

(4) 表征了花生壳热解油的主要物理属性,为下一步热解油的进一步利用和加工提供了参考依据。

参 考 文 献

1 张春梅,刘荣厚,易维明,等. 玉米秸秆等离子体热裂解液化实验[J]. 农业机械学报,2009,40(8):96~99.
Zhang Chunmei, Liu Ronghou, Yi Weiming, et al. Experiment on plasma pyrolysis of corn stalk for liquid fuel[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2009,40(8):96~99. (in Chinese)

2 Lu Qiang, Li Wenzhi, Zhu Xifeng. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(5):1 376~1 383.

3 Bridgwater A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 91(2~3):87~102.

4 Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis process for biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4(1):1~73.

5 Bridgwater A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 51(1~2):3~22.

6 Akwasi A B, Daren E D, Nell M G, et al. Bench-scale fluidized-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46(7):1 891~1 897.

域多次测量后的重合程度一般都很好,只是由于区域位置进行了整体漂移而大大降低了准确度,用加入控制点的方法可很好地校正 GPS 测得的动态定位数据发生整体漂移的现象。

(5)为了减少野点现象的发生,应选择合适的场所和时间段进行定位,如山脉密林中使用 GPS 时应提前对枝叶进行适当修剪,对于精度要求较高的精确林业的实时应用,可考虑建立差分系统以提高精度。

参 考 文 献

1 Palmer M C. Calculation of distance traveled by fishing vessels using GPS positional data: a theoretical evaluation of the sources of error [J]. Fisheries Research, 2008,89(1):57~64.

2 曹力,黄圣国. GPS 误差的时间序列分析建模研究[J]. 计算机工程与应用,2005,41(35):213~216.
Cao Li, Huang Shengguo. Studying on GPS errors modeling by time series analysis [J]. Computer Engineering and Applications,2005,41(35):213~216. (in Chinese)

3 张慧春,郑加强,周宏平,等. 农药精确施用系统信息流集成关键技术研究[J]. 农业工程学报,2007,23(5):130~136.
Zhang Huichun, Zheng Jiaqiang, Zhou Hongping, et al. Key technologies for integration of information flow for precision pesticide application system [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2007,23(5):130~136. (in Chinese)

4 俞海红,陈素珊,何勇. GPS 定位试验及提高定位精度的方法研究[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版,2004,30(6):662~667.
Yu Haihong, Chen Sushan, He Yong. Study on GPS orientation experiment and method of improving location precision [J]. Journal of Zhejiang University: Agric. & Life Sci., 2004,30(6):662~667. (in Chinese)

5 Swain D L, Wark T, Bishop-Hurley G J. Using high fix rate GPS data to determine the relationships between fix rate, prediction errors and patch selection [J]. Ecological Modeling, 2008, 212(3~4):273~279.

6 金国雄,刘大杰,施一民. GPS 卫星定位的应用与数据处理[M]. 上海:同济大学出版社,1994.

7 魏二虎,黄劲松. GPS 测量操作与数据处理[M]. 武汉:武汉大学出版社,2004.

~~~~~

(上接第 85 页)

7 朱锡锋,陆强. 生物质快速热解制备热解油[J]. 科技导报,2007,25(21):69~75.  
Zhu Xifeng, Lu Qiang. Fast pyrolysis of biomass for producing bio-oil[J]. Science & Technology Review,2007,25(21):69~75. (in Chinese)

8 Dynamotive Energy Systems Corporation. Fast pyrolysis of bagasse to produce biooil fuel for power generation[C]//The 2001 Sugar Conference. Trinidad and Tobago, 2001.

9 陆强,朱锡锋,李文志,等. 生物质快速热解产物在线催化提质研究[J]. 科学通报,2009,54(8):1 139~1 146.  
Lu Qiang, Zhu Xifeng, Li Wenzhi, et al. On-line catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis products[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(8):1 139~1 146. (in Chinese)

10 朱锡锋,陆强,郑冀鲁,等. 生物质热解与生物油的特性研究[J]. 太阳能学报,2006,27(12):1 285~1 289.  
Zhu Xifeng, Lu Qiang, Zheng Jilu, et al. Research on biomass pyrolysis and bio-oil characteristics[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica,2006,27(12):1 285~1 289. (in Chinese)

11 Bridgwater A V, Meier D, Radleinc D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. Organic Geochemistry,1999,30(12):1 479~1 493.

12 刘荣厚,牛卫生,张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

13 张琦,常杰,王铁军,等. 固体酸改质生物油的研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(6):680~684.  
Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, et al. Study on upgrading of bio-oil catalyzed over solid acids[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2006,34(6):680~684. (in Chinese)

14 Abdelkader Chaala, Tuya Ba, Manuel Garcia-perez, et al. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark: aging and thermal stability[J]. Energy & Fuels,2004,18(5):1 535~1 542.

15 吴汉靓,刘荣厚,邓春健. 木屑快速热裂解生物油特性及其红外光谱分析[J]. 农业工程学报,2009,25(6):219~223.  
Wu Hanjing, Liu Ronghou, Deng Chunjian. Properties and Fourier transform infrared spectrum analysis on bio-oil from fast pyrolysis of poplar sawdust[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(6):219~223. (in Chinese)