

玉米秸秆粉末闪速加热挥发特性的研究

易维明, 柏雪源, 李志合, 李永军, 何 芳

(山东理工大学山东省清洁能源工程技术研究中心, 淄博 255012)

摘 要: 为了获得生物质在闪速加热条件下的热解挥发特性, 引入一套层流炉系统进行实验研究。可变工况参数包括反应加热温度从 800 K 至 950 K 变化, 热解停留时间从 0.108 ~ 0.224 s 变化。实验材料是粉碎的玉米秸秆, 粒径 0.117~ 0.173 mm, 不作为变量考虑。利用等离子体加热技术, 可以保证层流炉内部温度稳定保持在恒定设置数值。工作气体为氩气, 流量 1.5~ 2.5 m³/h。热解残渣由一个水冷收集器(冷激器)收集, 并且利用旋风分离器与气流分离。利用灰分示踪法确定玉米秸秆粉末热解的挥发程度。引入 Arrhenius 形式的一级挥发反应模型分析实验数据, 得到了相应的热化学动力学参数。结果表明, 闪速加热热解与慢速热解存在明显不同, 与加热速率无关。闪速加热挥发特性对于研究生物质液化机理有重要意义。

关键词: 生物质能; 热裂解; 闪速加热; 层流炉; 挥发特性

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)06-0246-05

0 引言

生物质裂解液化技术是近些年来国际上流行的一种生物质废弃物处理和利用技术。其核心是生物质粉末在极高加热速率(达到 1000 /s 以上, 也称为闪速加热)条件下发生分子裂解, 使得原本分子量几千或者上百万的固体生物质分子裂解为分子量几十到一、二百的小分子结构。马上冷却这些热裂解蒸汽, 终止可能的二次反应, 就得到大量的液体产物——生物油。现有技术使生物油得率可以达到 50% 以上, 一些木材可以达到 90% 以上的生物油得率。生物油既可以作为燃料直接或者处理后使用, 同时因为含有许多常规化工合成路线难以得到的有价值成分, 还可以作为精细化工原料, 其应用前景十分广阔。

为了在理论上研究生物质液化机理, 提供液化设备设计的理论依据, 使得热裂解参数和设备结构更趋合理, 许多研究者利用热重仪研究了不同种类生物质的热挥发特性^[3, 4, 7]。热重仪的加热速率可达到 100 /min, 属于慢速加热条件。利用热重仪测定的生物质挥发特性应用于一般热解干馏气化和水煤气气化非常有效; 但是因为加热速率过低, 其结果不能应用于生物质裂解液化技术的研究之中。因为不同的加热速率条件下, 物质的热裂解挥发表现是不同的^[2, 4, 5]。生物质裂解液化是在极高加热速率(通常也称为闪速加热条件)下进行的, 要进行理论分析, 必须设法研究在这样加热条件下的挥发规律和特点。因此, 闪速加热条件下生物质挥发特性的获得对于生物质液化机理的研究有重要意义。

1 实验系统

高温条件的层流加热炉已经成功地应用于煤的快速热挥发特性研究中, 它同时也可以应用于闪速加热条

件下生物质热挥发的研究^[1, 2, 4, 6, 8- 10]。在层流炉内, 工作气体为氮气、氩气等, 它们被加热到一定温度, 经过导流环进入主炉管内, 使其气体处于层流状态(对于管内流动雷诺数小于 2000), 极细(120 目以上)的可燃物质颗粒(煤粉、生物质粉等)加入到这样的气流中, 瞬间即可达到炉内气体温度, 实现快速升温。利用冷激收集装置收集炭粉, 采用灰分示踪法确定挥发程度, 即失重程度。改变气体流动速率、加热环境的温度、冷激收集装置与生物质出口距离等参数可以得到不同加热条件下可燃物质的挥发程度~ 时间曲线。对曲线进行分析得到闪速加热条件下可燃物质热挥发的化学动力学参数, 用于理论分析。

为了解决这一问题, 我们专门设计了一套以等离子体为主加热热源, 配合管壁保温措施的新型层流炉系统。基本结构参见示意图 1。

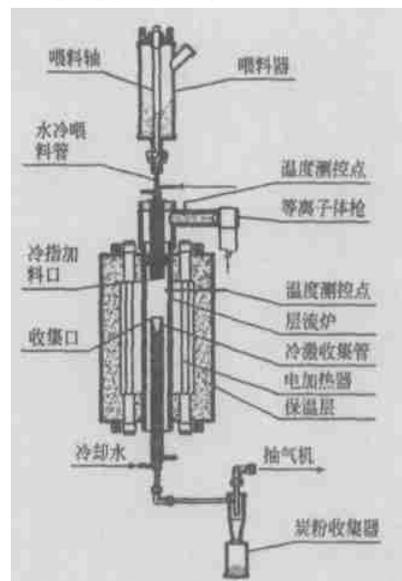


图 1 等离子体加热层流炉结构示意图

Fig 1 Schematic diagram of plasma heated laminar flow furnace

收稿日期: 2004-09-26 修订日期: 2004-10-08

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2001AA 514030, 2003AA 514030); 国家自然科学基金资助(50376031); 教育部高等学校骨干教师资助项目

作者简介: 易维明, 教授, 博士, 山东淄博 山东理工大学山东省清洁能源工程技术研究中心, 255012

该系统采用氩气等离子体加热, 通过改变等离子体电流可以方便地调节氩气惰性射流温度。配合硅碳棒加热保温系统, 能够实现层流炉反应区内氩气温度恒定, 且温度空间分布均匀。保证生物质粉末在同一加热温度下热挥发。

利用该系统可以得到不同粉末粒径、加热温度、不同升温速率条件下多种生物质的热挥发特性曲线, 通过理论分析确定在这些条件下生物质的热挥发化学动力学参数。由此可以建立生物质快速热挥发特性数据库, 为进一步探讨生物质快速裂解液化机理和规律提供依据。同时, 通过气体采样和色谱联用分析, 可以确定不同加热速率和温度条件下, 生物质热挥发产物的组成成分变化, 得到生物质快速热裂解的表现成分分布规律, 为制定生物质快速裂解液化工艺提供指导。本文只介绍利用此系统进行玉米秸秆闪速加热挥发特性研究。层流炉基本结构参数为: 层流炉炉管直径 50 mm; 冷激收集口与冷指加料口距离 150~400 mm 可调; 保温硅碳棒加热功率 2 kW, 采用程序控制; 等离子体功率 1.5~50 kW; 氩气流量 1.5~2.5 m³/h 可调。层流炉主流温度 700~1100 K 连续可调。

喂料器为螺旋加料方式, 加料量 0.8 g/min 左右; 冷指加料孔直径 4 mm, 加料携带流量 0.5~1.5 L/min。

2 冷态实验

为了合理设计实验参数, 需要对此设备进行冷态实验, 确定层流炉内部流动规律。为此设计了一套透明有机玻璃冷态实验装置(图 2)。

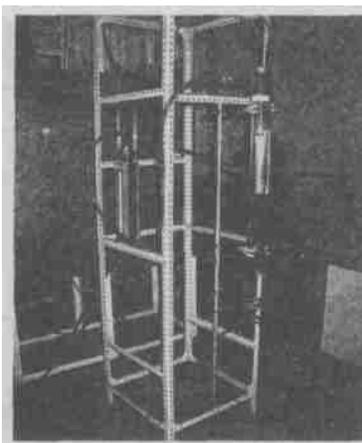


图 2 层流炉冷态模拟装置

Fig 2 Photo of cold flow test apparatus

该装置的主要实验目的是观察不同主流量、加料流量条件下, 流动是否为层流状态; 导流环位置对于流动的影响。模拟的相似准则是流动的雷诺数。

2.1 气流层流控制

本层流炉冷态装置炉管内径 50 mm, 利用圆管内层流直径平均流速雷诺数最大值 2000 可以估算流动的最大流量。

$$Re = \frac{4Q}{\pi \cdot D \cdot v}$$

式中 Re ——雷诺数; Q ——流量, m³/h; D ——管子内径, m; v ——气体的运动黏度, m²/s。

根据相关数据, $D = 0.05$ m, $Re = 2000$, 常温时氩气的运动黏度为 13.3×10^{-6} m²/s; 可以计算出满足管内层流的最大氩气流量是: 3.8 m³/h。考虑气体泄露和测量精度等因素, 只要控制氩气的表头流量低于 4 m³/h, 就能够保证流动为层流。

2.2 导流环位置影响

为了保证管内流动的稳定性, 在主流氩气进入反应区之前设置了一个导流环。它是一个有 8 个 8 mm 直径导流孔的环。它的位置(导流环与冷指加料口的距离)对于流动的稳定性有很大影响, 在实验中应该确定出一个最佳距离的范围, 保证反应区流动的稳定性。

2.3 生物质粉加料管和携带流量

一般来讲, 生物质粉末需要有携带气流导入反应区才能够保证加料均匀。携带气流对于管内主流有一定的影响, 所以必须设置合适的流量才能够保证实验按照预想进行。携带流量使得加料管出口流速与管内中心流速一致或者相差不大时效果是好的。对于管内层流, 中心流速是平均流速的 2 倍, 可以计算当主流量为 4 m³/h 时, 中心流速是 1.13 m/s。

这里的冷态装置加料管内径为 4 mm, 当它以中心流速 1.13 m/s 加料时, 流量 0.85 L/min。

上述各种因素对于实验的影响都是应该考虑的, 所以在设计冷态实验参数时都设计了相应的实验范围。

实验结果以观察为主, 同时测量了粉末加料积聚在中心区的长度作为评价指标。

表 1 冷态实验参数设置表

实验组号	主流量 /m ³ ·h ⁻¹	导流环位置 /cm	携带气流流量 /L·min ⁻¹
1	4	7	0, 1, 2, 3, 4
2	3	7	0, 1, 2, 3, 4
3	2	7	0, 1, 2, 3, 4
4	4	9	0, 1, 2, 3, 4
5	3	9	0, 1, 2, 3, 4
6	2	9	0, 1, 2, 3, 4
7	4	11	0, 1, 2, 3, 4
8	3	11	0, 1, 2, 3, 4
9	2	11	0, 1, 2, 3, 4

一共设置了 9 组 45 个实验, 每组实验都进行录像分析和拍照。实验设计和结果参见表 2。

以导流环位置(与冷指加料口的距离)为参量, 得到一系列秸秆粉末在流动中心区积聚长度(mm)的观察结果。这个长度越大, 说明层流性越好, 越能适应实验需要。其中, 第 7 组实验结果很不理想, 未做记录。

由实际观察和实验数据得到, 主流流量为 3 m³/h 时效果最好; 加料携带气流流量为 0 或者很小时效果最好。同时, 导流环位置为 9 cm 时, 流动稳定性最好。这给热实验提供了根据。

表2 导流环位置 7, 9, 11 cm 时秸秆粉末积聚长度

Table 2 Laminar regime for the flow straighter position at 7, 9, 11 cm /mm

导流环位置/cm	实验组号	主流流量 /m ³ · h ⁻¹	携带流量/L · min ⁻¹				
			0	1	2	3	4
7	1	4	120	90	70	50	40
	2	3	130	100	60	50	45
	3	2	130	80	60	45	40
9	4	4	85	70	65	60	—
	5	3	160	140	70	50	40
	6	2	150	90	60	45	40
11	7	4	—	—	—	—	—
	8	3	130	90	80	50	40
	9	2	130	90	60	50	—

由表2可见,层流炉流动受到导流环位置的影响较大。特别是当导流环距离冷指加料口很近时,加入的粉末出现反向涡流。说明导流环与冷指加料口之间发生了明显的回流,这会流动的稳定性的。过去的层流炉,导流环位置距离冷指加料口很近,造成加料发生飘散,黏结在炉管壁上,影响实验。

我们把导流环设置在 9 cm 位置,使得流动的层流性得到保证,实验可以在较大雷诺数下进行。这样,可以在距离冷指加料口较远距离得到短热解时间的挥发结果,设备结构布置难度降低。这一点是对层流炉结构布置的重大改进。

加料携带气流流量对于流动的影响也是不能忽略的。当加料流量很小接近于 0 时,流动状态最佳。考虑防止堵塞,加料携带气流流量控制在 1 L/min 以下。

3 玉米秸秆粉末热挥发实验

根据冷态实验观察结果,结合具体的等离子体设备情况,我们设计的实验参数为:炉内氩气气流温度 800, 850, 900, 950 K; 氩气的表头流量 2 m³/h, 冷激收集器与冷指加料口距离 200, 250, 300, 350 mm。也就是每个加热温度提取 4 个不同时间的挥发数据。

3.1 确定挥发程度的灰份示踪法

因为层流炉内生物质粉末热解后不可能完全收集,并且准确的测定加料总量也不可能,所以对于生物质挥发程度只能采取灰份示踪法。

灰份示踪法的原理是,对于确定的生物质,其工业分析得到的挥发份、固定碳、灰份含量是稳定的数值。也就是说,一定数量的灰份对应一定数量的生物质总量。并且,生物质的灰份在热挥发变化的过程中始终存在于残炭之内,保持恒量。因此可以利用它来进行示踪分析。具体做法是:

首先对待测生物质进行工业分析,得到其灰份含量百分比 P_0 。在某一条件下实验后测定收集器内的残炭灰份含量百分比 P_1 。由 P 和 P_1 可以得到此时挥发份析出量占生物质原料总量的百分比 W 为

$$W = (1 - \frac{P}{P_1}) \times 100\%$$

改变冷激收集器收集口和冷指加料口的距离(收集

距离),调整热解反应时间,保持其他实验条件不变可以得到该热解条件下生物质挥发百分比 W 和挥发时间的关系曲线,为获得化学动力学参数奠定基础。

当收集距离调整到一定大小以后,得到的生物质挥发程度值不再因这个距离的加长而增大时,就得到了这一加热条件下生物质最终挥发百分比 W 。

3.2 层流炉流动计算和挥发时间计算

1) 流量换算

层流炉的工作气体是氩气,经过等离子体电弧加热由表头温度 290 K 上升到前述各实验值,其流量因受热膨胀而加大。应用等压理想气体方程来确定变化。

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

计算结果,炉内温度 800, 850, 900, 950 K, 氩气表头流量 2 m³/h 时,对应的炉内气体流量分别是: 5.52, 5.86, 6.21, 6.55 m³/h。

2) 炉内中心流速和热解时间计算

根据层流流动理论,管内流动中心流速是平均流速的 2 倍。玉米秸秆粉末在中心加入,没有滑移时,就以气流流速运动。这样计算出各实验参数下气流流速和热解挥发时间(表 3、表 4)。

表3 实验中层流炉内流速

Table 3 Velocities of argon in laminar furnace

温度/K	800	850	900	950
平均流速/m · s ⁻¹	0.78	0.83	0.88	0.93
中心流速/m · s ⁻¹	1.56	1.65	1.76	1.85

表4 不同收集距离的热解挥发时间

Table 4 Residence time with different quench positions /s

温度/K	收集距离/mm			
	200	250	300	350
800	0.128	0.160	0.192	0.224
850	0.121	0.152	0.182	0.212
900	0.114	0.142	0.170	0.199
950	0.108	0.135	0.162	0.189

3.3 实验结果

通过实验,结合前述计算,得到了玉米秸秆粉末在闪速加热条件下的热挥发百分比,参见表 5。

表5 玉米秸秆粉末挥发数据

Table 5 Data of pulverized corn stalk flash pyrolysis

温度/K	挥发数据			
	挥发时间/ms	挥发百分比/%	挥发时间/ms	挥发百分比/%
800 K	128	44.73	160	51.13
	192	54.69	224	59.66
850 K	121	51.44	152	57.20
	182	64.33	212	66.60
900 K	114	63.07	142	64.73
	170	68.59	199	69.85
950 K	108	65.48	135	66.48
	162	71.37	189	72.68

实验中选用的玉米秸秆粉末用高性能粉碎机粉碎

到 120 目, 干燥 24 h 去除水分。每次实验同时测定原料灰份含量和收集残炭灰份含量。

玉米秸秆粉末灰份含量在 8% 左右变化。灰份测定方法是在马弗炉内加热 700 焚烧并保持 4 h, 利用焚烧前后质量差计算得出。

4 结果分析

假定玉米秸秆粉末闪速加热挥发满足 Arrhenius 定律形式的一级反应模型。

$$\frac{dW}{dt} = A \cdot (W_{\infty} - W) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

其中 W —— 玉米秸秆挥发百分比, %; W_{∞} —— 最终总的挥发百分比, %; t —— 挥发时间, s; T —— 玉米秸秆粉末温度, K; A —— 挥发反应频率因子, 1/s; E —— 挥发反应活化能, J/mol; R —— 气体常数, 其数值为 8 314 J/mol · K。

为了简化分析, 我们采用陈彩霞等人的研究结果^[8], 就是当粉末颗粒进入层流炉以后, 在 5 cm 距离内就可以达到气流温度, 并且维持不变。也就是说, 在层流炉之内, 玉米秸秆粉末是在恒定温度情况下发生热裂解挥发。升温速率由各工况颗粒运行 5 cm 距离由初始温度(室温)升高到气流温度计算, 得到 4 个工况粉末颗粒升温速率(表 6)。

表 6 不同气流温度下颗粒升温速率

Table 6 Particle heating rates at different flow temperatures				
气流温度/K	800	850	900	950
颗粒升温速率/ $10^4\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$	1.5	1.8	2.1	2.4

式(1)中, 因为颗粒温度是常量, 使得频率因子和指数部分乘积对于特定气流温度为常数。

设 $B = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$, 简化公式(1), 设置定解条件后得到

$$\begin{cases} \frac{dW}{dt} = B \cdot (W_{\infty} - W) \\ t = 0, W = 0 \end{cases} \quad (2)$$

求解方程(2), 得到挥发百分比 W 与时间的关系

$$\ln\left(\frac{W_{\infty} - W}{W_{\infty}}\right) = B \cdot t \quad (3)$$

可以通过表 7 的数据计算出各工况对应的 B 的平均值, 并且, 如果前述 B 的定义式存在, 那么 $\ln(B)$ 与 $1/T$ 应该存在线性关系。这里引入一个重要假定, 就是玉米秸秆最终挥发百分比为 80%。这一数据经过实验结果分析, 是合理的。

通过计算, 800, 850, 900, 950 K 对应的 B 的数值分别是: 6 22, 8 54, 11 78, 13 84。把这些数值用 $\ln(B)$ (y) 与 $1000/T$ (x) 分别作为纵坐标, 横坐标得到图 3。可见其线性明显, 可以利用最小二乘法得到拟合直线方程, $y = -4.0782x + 6.9464$ 。

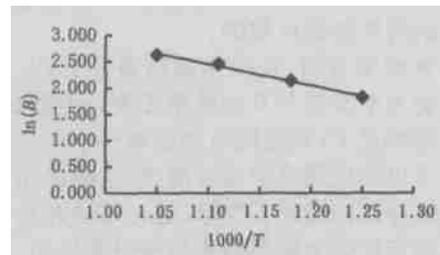


图 3 $\ln(B)$ 与 $1000/T$ 的关系曲线

Fig 3 Relation between $\ln(B)$ and $1000/T$

根据 B 的定义式, 这一直线的斜率乘以 1000 就是 $-E/R$, 直线的截距是 $\ln(A)$, 由此得到玉米秸秆粉末在闪速加热条件下的热解动力学参数为: 频率因子 $A = 1039$, 活化能与气体常数的比值 $E/R = 4078$, 热解挥发方程

$$\frac{dW}{dt} = 1039 \cdot (80 - W) \cdot \exp\left(\frac{-4078}{T}\right)$$

对应不同气流温度的实验值与理论预测曲线的相互关系参见图 4。

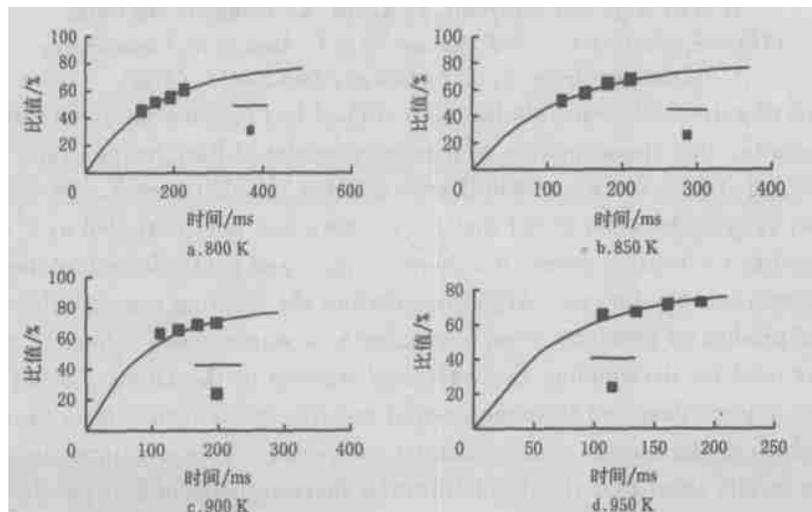


图 4 不同气流温度玉米秸秆挥发百分比(W)理论预测值与实测值对比

Fig 4 Comparison between theoretical predictions and experimental values of W (volatilized percentages of corn stalk) at different temperatures

图 4 显示, 理论预测玉米秸秆挥发百分比与实验数值非常吻合, 说明前述假定和分析合理, 得到的反应动力学参数适用性强。

5 结论和讨论

在做玉米秸秆闪速加热挥发特性之前, 我们曾经利用热重仪研究了玉米秸秆、麦秸在慢速程序加热条件下的挥发特性^[11]。研究发现, 在慢速加热条件下, 生物质挥发的动力学参数既和加热速率有关也和最终温度有关。一般情况下, 玉米秸秆的热挥发频率因子在 1.6×10^5 左右, 活化能与气体常数的比值 E/R 在 8000 左右。远大于闪速加热实验和理论分析得到的数据。

按照反应动力学理论, 当活化能较低时, 显示为快速反应; 反之, 显示为慢速反应。并且, 活化能与频率因子之间存在互相补偿效应。就是活化能高的反应, 频率因子也高; 活化能低的反应, 频率因子也低。这一点也印证我们得到的数据是可信的。

本研究结果表明, 在闪速加热条件下, 玉米秸秆的热解挥发动力学参数与升温速率无关。也就是说, 只要生物质种类确定了, 其在闪速加热条件下的热解挥发动力学参数可以通过层流炉实验测定。这样的结论可以简化对于挥发特性的研究工作量。这一结论在我们以后进行的对于其它种类生物质的实验中得到证明。

总之, 玉米秸秆粉末在闪速加热条件下的热解挥发规律与慢速加热条件下的热挥发规律明显不同。生物质在闪速加热条件下的热挥发化学动力学参数与加热速率无关, 热挥发规律可以用统一的公式描述:

$$\frac{dW}{dt} = 1039 \cdot (80 - W) \cdot \exp\left[-\frac{4078}{T}\right]$$

式中 80——最终挥发百分比为 80%; W ——挥发份挥发的百分比; T ——环境加热温度, K; t ——加热时

间, s。

[参 考 文 献]

- [1] Alexander L. Brown, David C Dayton, et al Design and characterization of an entrained flow reactor for the study of biomass pyrolysis chemistry at high heating rates[J]. Energy & Fuels 2001, 15: 1276- 1285
- [2] Alexander L. Brown, David C Dayton, et al A study of cellulose pyrolysis chemistry and global kinetics at high heating rates[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 1286- 1294
- [3] 赵广播, 朱群益, 员小银, 等. 用热分析技术研究树皮的热解动力学参数[J]. 燃烧科学与技术, 1999, 5(4): 356- 362
- [4] 韩永霞, 姚昭章. 升温速度对煤热解动力学的影响[J]. 华东冶金学院学报, 1999, 16(4): 318- 322
- [5] 朱群益, 赵广播, 阮根建, 等. 煤粉热解时升温速率对最终挥发分产量的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1996, 28(3): 35- 39
- [6] 陈彩霞, 孙学信, 马毓义. 煤粉热解的挥发份组分析出模型[J]. 自然科学进展——国家重点实验室通讯, 1995, 5(1): 83- 90
- [7] 江淑琴. 生物质燃料的燃烧与热解特性[J]. 太阳能学报, 1995, 16(1): 40- 48
- [8] 陈彩霞, 孙学信, 张小可. 层流曳带流反应器内流动和温度特性的数值模拟[J]. 华中理工大学学报, 1994, 22(3): 30- 35
- [9] 陈彩霞, 孙学信, 吕焕尧. 煤粉快速热解规律的试验研究[J]. 华中理工大学学报, 1994, 22(3): 36- 41
- [10] 曹竹友, 巩明利, 等. 片流炉粉煤热解反应数学模型[J]. 化工冶金, 1988, 9(2): 24- 32
- [11] 何 芳, 易维明, 等. 小麦和玉米秸秆热解反应与热解动力学分析[J]. 农业工程学报, 2002, 18(4): 10- 13

Investigation of devolatilization characteristics of pulverized corn stalk at flash heating rate

Yi Weiming, Bai Xueyuan, Li Zhihe, Li Yongjun, He Fang

(Shandong Research Center of Engineering & Technology for Clean Energy,

Shandong University of Technology, Zibo 255012, China)

Abstract The pyrolysis of pulverized corn stalk has been studied in a laminar entrained flow furnace with the aim of determining the devolatilization characteristics of biomass particles at flash heating rate. Variables investigated were reaction temperature between 800 K and 950 K and residence time between 0.108 s and 0.224 s. Pulverized corn stalk particle size, ranging between 0.117 and 0.173 mm, was not controlled as a variable in this study. Plasma jet flow was used as the heating source to achieve a stable and controllable high temperature gas flow for the flash pyrolysis of biomass in the furnace. Argon was used as the working gas with flow rate ranging from 1.5 to 2.5 m³/h. The solid product of pyrolysis (char) collected by a water-cooled collecting tube (quench unit) and a cyclone collector was used for determining the volatilized fraction of the biomass being pyrolyzed via the ash content in the solid as a tracer. Based on the experimental results, an Arrhenius form first order reaction kinetic model of biomass pyrolysis in the furnace was introduced and relevant kinetic parameters of corn stalk pyrolysis were determined. The results show that the devolatilization characteristics of fast pyrolysis differs from that of slow pyrolysis. The studies on biomass devolatilization characteristics at flash heating rates are very important in the investigations of biomass pyrolysis liquefaction mechanism.

Key words: biomass energy; pyrolysis; flash heating; laminar flow reactor; devolatilization characteristics