

国内外生物质裂解技术发展和应用现状

肖烈 张忠河 何永梅 杨国峰 尤希凤* (河南农业大学, 农业部可再生能源重点开放性实验室, 河南郑州 450002)

摘要 综述了生物质裂解技术的工艺以及近年来国内外生物质裂解技术的发展和现状。总结了生物质裂解技术发展和应用中存在的主要不足, 并对生物质裂解技术的发展前景进行了展望。

关键词 生物质; 裂解; 前景; 展望

中图分类号 S216.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)36-16102-03

Development and Application Status of the Biomass Pyrolysis Technology at Home and Abroad

MAO Lie et al (Key Laboratory of Renewable Energy of Ministry of Agriculture, Henan Agricultural University, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract The process of biomass pyrolysis technology and its development and application status at home and abroad during recent years were summarized. The main existing deficiencies in the development and application of biomass pyrolysis technology were summed up. And the developmental prospect of biomass pyrolysis technology was predicted.

Key words Biomass; Pyrolysis; Prospects; Predict

目前, 世界范围内化石能源日渐枯竭, 同时, 使用化石燃料所造成的环境污染日趋严重。对于我国而言, 能源产业和环保领域也同样正面临严峻挑战, 一方面, 燃料紧缺, 大量依赖进口; 另一方面, 我国生物质资源十分丰富, 仅农作物秸秆的年产量就达7亿t, 却未得到有效利用, 甚至被大量废弃或焚烧, 严重污染环境。在此双重压力之下, 作为二氧化碳零排放的生物质可再生能源倍受科学家们的关注。同时, 逐渐富裕起来的农民, 随着生活水平的提高, 以生物质可再生能源作为他们的生活能源, 就会改善其卫生环境, 提高生活质量, 减轻劳动强度^[1]。

在生物质的转化工艺中, 生物质裂解技术是最具发展潜力的前沿技术之一。该技术能以连续的工艺和工厂化的生产方式将以农村农产品秸秆为主的低品位能源转化为高品质的易储存、易运输、能量密度高且使用方便的代用液体燃料——生物油。生物油不仅可直接用于现有锅炉和燃气透平等设备的燃烧, 而且可通过进一步改进加工使液体燃料的品质接近于柴油或汽油等常规动力燃料的品质。相比于常规的化石燃料, 生物油因其所含的硫、氮等有害成分极其微小, 可视为21世纪的绿色燃料。同时, 产生的副产品还有同样具有商业价值的中热值的可燃气和炭。生物质裂解加工及其产品参见图1^[2]。

1 生物质裂解技术

生物质裂解是指生物质在没有氧化剂(空气、氧气等)存在或只提供有限氧气的条件下, 加热到500℃左右, 通过热化学反应将生物质大分子物质(木质素、纤维素和半纤维素)分解成较小分子的燃料物质(可燃气、生物油、固态炭)的热化学转化技术。生物质裂解的能源转化率可达95.5%, 最大限度地使生物质转化为能源产品, 物尽其用^[3]。通过裂解, 各种生物质均可转化为3种能源产品: 可燃气、生物油和木炭(表1)^[4-5]。控制不同的反应条件如温度、原料、压力、滞留时间等, 可改变3种产物的比例。根据反应温度和加热速度的不同, 将生物质裂解工艺分为慢速、常规、快速裂解。

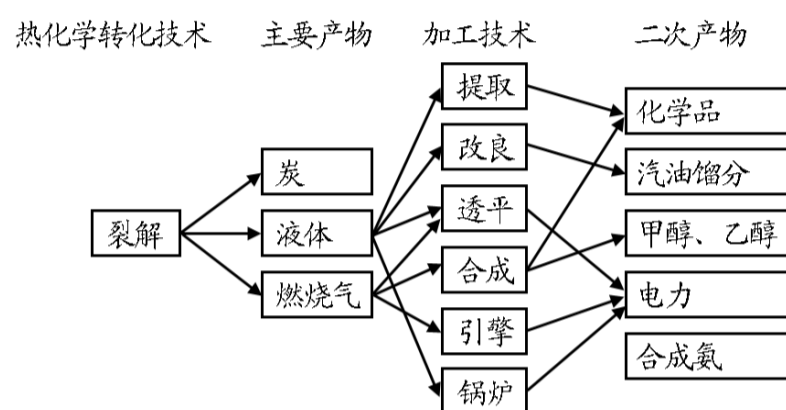


图1 生物质裂解加工及其产品^[2]

Fig.1 Biomass pyrolysis processing and its products

表1 生物质慢速、常规、快速裂解中3种产物的质量比例

Table 1 The mass ratio of three kinds of products in the slow, conventional, rapid pyrolysis of biomass %

裂解工艺	可燃气	生物油	炭
Pyrolysis process	Hamable gas	Bio-oil	Carbon
慢速裂解 Slow pyrolysis	25 ~35	30 ~45	30 ~35
常规裂解 Normal pyrolysis	55 ~70	10 ~20	20 ~25
快速裂解 Rapid pyrolysis	23 ~49	45 ~65	6 ~12

1.1 慢速裂解 慢速裂解工艺具有几千年的历史, 是一种以生成木炭为目的的炭化过程, 生物质在极低的升温速率、温度约400℃下长时间(15 min ~ 几天)裂解, 可最大限度地得到焦炭, 焦炭的最高产率为35%(质量分数), 这个过程也称为生物质炭化。当温度高(700 ~900℃)、加热速率慢、气体产物停留时间长时, 可最大限度地得到气体产物。其他参数控制合适, 可以获得近似相同比率的可燃气体、木醋液以及固体炭。

1.2 常规裂解 常规裂解是将生物质原料放在常规的裂解装置中, 在低于600℃的中等温度及中等反应速率(0.1 ~1.0 /s)条件下, 经过几个小时的裂解, 得到占原料质量的10% ~20%的生物油和20% ~25%的生物质炭。

1.3 快速裂解 快速裂解也称为闪速裂解, 指生物质在缺氧、常压、超高加热速率 10^4 K/s左右、超短产物停留时间, 被快速加热到较高温度, 从而引发大分子的分解, 产生了小分子气体和可凝性挥发分以及少量焦炭产物。可凝性挥发分被快速冷却成可流动的液体, 成为生物油或焦油, 其比例一般可达原料质量的40% ~60%^[3-4]。与慢速裂解相比, 快速裂解的传热反应过程发生在极短的时间内, 强烈的热效应直

作者简介 肖烈(1984-), 男, 河南驻马店人, 硕士研究生, 研究方向: 农业废弃物资源化利用。* 通讯作者, 博士, 硕士生导师, 副教授, E-mail: youjing17@126.com。

收稿日期 2008-10-16

接产生裂解产物,再迅速淬冷,通常在0.5 s内急冷至350以下,最大限度地增加了生物油的产出比例^[6]。

2 生物质裂解技术发展及应用现状

2.1 国外生物质裂解技术发展及应用现状

早在20世纪70年代,一些发达国家如美国、日本、加拿大等,就开始了生物质裂解技术的研究与开发;到80年代,美国有19家公司和研究机构从事生物质裂解技术的研究与开发,加拿大12个大学的实验室在开展生物质裂解技术的研究。此外,菲律宾、马来西亚、印度、印尼等发展中国家也开展了这方面的研究。

常规裂解工艺在国外已趋成熟,主要有固定床上吸式气化炉、固定床下吸式气化炉、单流化床气化炉,循环流化床气化炉、双流化床气化炉。在大规模应用方面主要是发电和集中供暖,其综合发电成本已接近小型常规能源的发电水平,在欧美尤其是北欧地区如芬兰和丹麦等已投入商业应用。

快速裂解迄今在国外经过众多研发机构和公司的大量研究,已开发出不同种类的快速或闪速裂解工艺和反应器(表2)^[5,7-8]。在欧美一些发达国家如美国和荷兰等,生物质快速裂解制取生物油的技术已进入商业示范应用阶段,技术

已基本成熟,目前正进行生物油应用技术的研究与开发。

2.2 国内生物质裂解技术发展及应用现状

我国政府十分重视生物质能源的开发与利用。与欧美一些国家相比,我国对生物质裂解的研究起步较晚。国家科委已连续在3个国家五年计划中将生物质能源技术的研究与应用列为重点研究项目,涌现出一大批优秀的科研成果和成功的应用范例。

慢速裂解目前在国内主要是河南农业大学农业部可再生资源重点开放实验室与河南商丘三利新能源有限公司的综合利用研究,并形成了配套设备。合作开发的限氧自热式裂解工艺和裂解气体回收分离工艺,将秸秆在一个系统上裂解转化为1/3固体炭能(替代燃油、燃煤锅炉燃料)、1/3的可燃甲烷气体,1/3的液态木醋酸和焦油(化学能)4种产品(图2);集炭化、气化、液化工艺技术为一体,所有产出物全部回收利用,无废弃物排放,实现了清洁、高效开发利用秸秆资源的目的,同时也实现了技术创新、工艺创新和应用创新。该公司“三体并举”,综合裂解秸秆开发生物质新能源,充分发挥了秸秆能源的作用,弥补了我国目前形态单一的开发利用秸秆能源的缺陷,填补了综合开发利用秸秆能源的空白。

在国内也有不少单位开展常规裂解方面的研究,如中国

表2 国外生物质快速裂解技术工艺研发概况

Table 2 The general situation of the rapid pyrolysis technology research and development of biomass in foreign countries

技术工艺	研发单位	规模
Technical process	Research and development units	Scale
涡旋反应器裂解工艺 Pyrolysis technology of vortex reactor	美国国家可再生能源实验室(NREL)	20 kg/h
烧蚀裂解 Ablative pyrolysis	美国国家可再生能源实验室(NREL)	20 kg/h
旋转锥式反应工艺 Rotational cone reaction technology	荷兰 Twente 大学	50 t/d
沸腾流化床裂解工艺 Bubbling fluidized bed pyrolysis technology	加拿大 Waterloo 大学	100 t/d
循环流化床裂解工艺 Circulating fluidized bed pyrolysis technology	加拿大 Ensyn 工程协会	70 t/d
热循环真空裂解工艺 Thermal cycling vacuum pyrolysis technology	加拿大 Institute Pyrovac Inc.	50 kg/h
携带床反应器工艺 Entrained bed reactor technology	美国 Georgia 工程学院	45 kg/h
奥格窑裂解工艺 Auger kiln pyrolysis technology	加拿大 WWTC	42 kg/h
旋风裂解工艺 Cyclone pyrolysis technology	Jacques	55 kg/h

科学院广州能源研究所、中国科学院过程研究所、浙江大学等。广州能源研究所生物质能研究中心目前研究方向重点为生物质裂解热化学转化过程的机理及热化学利用技术。浙江大学着眼于流化床技术在生物质清洁能源规模化利用上显示出巨大的潜在优势,在20世纪末成功开发了以流化床技术为基础的生物质裂解反应器,目前正在开展深层技术和扩展应用的研究。

河南农业大学农业部可再生资源重点开放实验室也长期进行了生物质常规裂解方面的研究。“YNO₄型生物质燃气脱焦机”的诞生解决了现有生物质裂解气化机组净化装置复杂、脱焦效率低且焦油难收集等问题,结构简单、操作方便、避免了二次污染、系统运行可靠、维护费用低、经济效益

显著,适用于各类生物质裂解气化机组的配套及其商业化应用,已于2001年11月通过河南省科技厅技术鉴定,并已在河南省许昌机电厂投入批量生产^[9]。

另外,在快速裂解研究上,沈阳农业大学在联合国粮农组织(FAO)的协助下,从荷兰的BTG集团引入一套50 kg/h旋转锥闪速热解装置并进行了相关试验研究;上海理工大学、华东理工大学、浙江大学、中国科学院广州能源研究所、清华大学、哈尔滨工业大学和山东理工大学等单位也开展了相关试验研究,目前正在开展深层技术和扩展应用的研究。东北林业大学生物质能研究中心的转锥式生物质闪速裂解液化装置,经过一系列的调试、试验和改进后,现已经探索出了一些基本的设计规则和经验;现阶段设备制造已完成,即将进

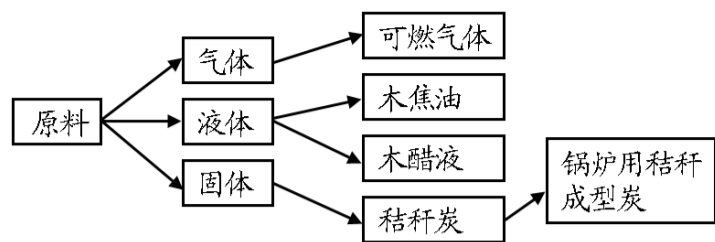


图2 三利新能源有限公司秸秆慢速裂解综合开发示意

Fig.2 The comprehensive development of the slow pyrolysis of straw by Sali New Energy Co. Ltd.

入试验阶段,为今后设备改进及技术推广打下了坚实的基础。在目前国内的技术条件下,用于商业运行的只有输运床和循环流化床系统^[10-11]。

3 前景与展望

虽然欧美等发达国家在生物质裂解的工业化方面研究较多,但其在工艺以及产品应用等方面还存在一些尚待解决的问题: 生物油生产成本偏高,同传统液体燃料不相溶,需要专用的燃料处理设备,难于推广。多数装备在试验、示范生产阶段,工业化程度低。生物油是高含氧量碳氢化合物,在物理、化学性质上存在不稳定因素,长时间储存会发生相分离、沉淀等现象,并具有腐蚀性,由于其物理、化学性质的不稳定性,不能直接用于现有的动力设备,必须经过改性和精制后才可使用。生物油制品的生产、使用还缺乏统一标准^[12-13]。

我国在生物质裂解技术方面的研究相对于发达国家进展缓慢,主要是因为研究以单项技术为主,缺乏系统性,与欧美等国相比还有较大差距。特别是在高效反应器研发、工艺参数优化、液化产物精制以及生物燃油对发动机性能的影响等方面存在明显差距。另外,也存在一些消极因素影响生物质裂解产业的发展。第一,在现行能源价格条件下,生物质能源产品缺乏市场竞争能力,投资回报率低挫伤了投资者的投资积极性,而销售价格高又挫伤了消费者的积极性。第二,技术标准未规范,市场管理混乱。第三,目前有关扶持生

物质能源发展的政策尚缺乏可操作性。第四,民众对于生物质能源缺乏足够的认识。

针对上述存在的问题,仍需要开展深入的相关研究,包括研制新型大规模裂解装置,探索裂解工艺特性,优化过程控制因素,提高装置裂解效率和生物油质量,降低生物油生产成本,完善生物油成分和物理特性的测定方法,制定统一的规范和标准,扩大生物油应用范围,开发出适合我国使用并具有较大经济效益的工业化实用装置。同时,裂解的副产物木醋液和裂解炭的综合利用研究也有待进行。各级政府也应积极制定相关政策,如价格补贴和发电上网等特殊优惠政策。应对生物质能源的战略地位予以足够重视,要加强有关常识的宣传和普及工作。开发生物质能源是一项系统工程,应视作实现可持续发展的基本建设工程^[14]。

参考文献

- [1] 黄婷. 秸秆综合利用途径研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(36): 12004-12005, 12101.
- [2] BRIDGWATER A V. Catalysis in thermal biomass conversion[J]. Applied Catalysis A: Gen, 1994, 116: 45-47.
- [3] 杨海平, 陈汉平, 王贤华, 等. 生物质热解研究的进展[J]. 煤气与热力, 2006, 26(5): 18.
- [4] PATRICK A, WILLIAMS P T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass[J]. Fuel, 1996, 75(9): 1051-1059.
- [5] DAI X W, WUCZ, II H B, et al. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3): 552-557.
- [6] 马林转, 何屏. 生物质热裂解试验研究[J]. 云南化工, 2004(2): 22-25.
- [7] MEIER D, FAIX O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review[J]. Bioresource Technology, 1999, 68: 71-77.
- [8] PATHAK H. Recycling of rice straw to improve wheat yield and soil fertility and reduce atmospheric pollution[J]. Paddy Water Environ, 2006, 14: 111-117.
- [9] 翟秀静, 刘奎仁, 韩庆. 新能源技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 266-271.
- [10] 曹有为, 王述洋. 国内生物质热解技术的研究进展探究[J]. 林业劳动安全, 2005, 18(2): 24-26.
- [11] 苗真勇, 厉伟, 顾永琴. 生物质快速热解技术研究进展[J]. 节能与环保, 2005(2): 13-15.
- [12] 刘荣厚, 张春梅. 我国生物质热解液化技术的现状[J]. 可再生能源, 2004, 115(3): 11-14.
- [13] 孙丁贺, 杨培权, 张允政. 农作物秸秆的综合利用研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(35): 11587-11590.
- [14] 张洪勋. 纤维素类生物质热解技术研究进展[J]. 北京联合大学学报, 2004, 18(1): 16-19.
- [15] 程学报, 2007, 7(6): 1212-1216.
- [16] 李春, 陈洪章, 李佐虎. 汽爆秸秆处理含Fe()废水的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2001, 9(2): 57-63.
- [17] LI C, CHEN H Z, LI Z H. Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe modified steam exploded wheat straw[J]. Process Biochemistry, 2004, 39: 541-545.
- [18] VIOLA E, ZIMBARDI F, CARDINALE M, et al. Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants[J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 681-689.
- [19] 杨雪霞, 陈洪章, 李佐虎. 汽爆玉米秸秆固态发酵生产饲料的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2001(2): 27-29.
- [20] 陈洪章, 李佐虎. 秸秆生态工业建设的关键技术[J]. 农业工程学报, 2001, 17(2): 1-4.
- [21] MONIANE D, FARRIOL X, SALVADOA J, et al. Application of steam explosion to the fractionation and rapid vapor-phase alkaline pulping of wheat straw[J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14(3): 261-276.
- [22] 张建兴, 陈洪章. 秸秆醋酸纤维素的制备[J]. 化工学报, 2007, 58(10): 2548-2553.
- [23] KAAR WE, GUIERREZ C V, KINOSHITA C M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol[J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14(3): 277-287.
- [24] VIOLA E, CARDINALE M, SANTARCANGELO R, et al. Ethanol from rice straw via steam explosion and enzymatic hydrolysis[J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32: 613-618.
- [25] JEOHT. Steam explosion pretreatment of cotton gin waste for fuel ethanol production[M]. Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998: 71-112.
- [26] 张强, 陆军, 侯霖, 等. 玉米秸秆发酵法生产燃料酒精的研究进展[J]. 饲料工业, 2005, 26(9): 20-23.
- [27] 余世袁. 植物纤维制备燃料乙醇的关键技术[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(B12): 8-12.
- [28] 杨昌炎, 姚建中, 林伟刚, 等. 秸秆蒸汽汽爆、固态发酵处理结合快速热解制液体燃料[J]. 现代化工, 2006, 26(S1): 126-130.
- [29] 李冬敏, 陈洪章. 汽爆秸秆膜循环酶解耦合丙酮丁醇发酵[J]. 过程工

(上接第16101页)