

流化床藻类生物质快速热裂解试验

王娜¹, 陈冠益^{1*}, 李俊飞², 颜蓓蓓¹

(1. 天津大学环境科学与工程学院/内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072;
2. 中国中铁二院工程集团有限责任公司地下铁道设计研究院, 成都 610031)

摘要:为实现藻类生物质资源的综合利用, 该文选取藻类生物质中的马尾藻进行热重分析, 并在自行设计的小型流化床上进行快速热裂解试验, 分别研究了马尾藻热解过程及热解产物的产率随温度的变化规律。结果表明, 随着温度的升高, 热解经历了 3 个阶段: 预热解、快速热解、慢速热解, 并且由于多糖、蛋白质等物质热稳定性的不同引起马尾藻在快速热解阶段出现两个失重峰。在快速热裂解试验中, 选择 450、500、550、600℃ 4 个反应温度对马尾藻的热裂解规律进行了研究, 主要考察了不同反应温度对热裂解产物收集率的影响。研究发现残炭的产率随着温度的升高而降低, 而热解气的产率则随着温度的升高而升高, 生物油的产率随温度变化先升高后降低, 在 550℃ 左右时产率最高, 约为 30.5%, 这为马尾藻快速热裂解制油的推广与工业利用提供参考。

关键词: 生物质, 流化床, 热裂解, 马尾藻, 生物油

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2011.z1.008

中图分类号: S216.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2011)-Supp.1-0037-04

王娜, 陈冠益, 李俊飞, 等. 流化床藻类生物质快速热裂解试验[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊 1): 37-40.
Wang Na, Chen Guanyi, Li Junfei, et al. Fast pyrolysis of algae biomass by fluidized-bed [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(Supp.1): 37-40. (in Chinese with English abstract)

0 引言

随着化石能源的日益耗尽及其利用产生的相关问题, 清洁可再生的生物质资源开发利用引起了人们的广泛关注。生物质资源包括林业废弃物、农业废弃物、能源作物、水生植物及动物粪便等^[1], 其中水生植物中的藻类物质具有生物量大、生长周期短、易培养等优点, 是最具潜力的生物质原料之一^[2]。

中国湖泊水体普遍存在富营养化的问题, 因此湖泊中可供回收利用的藻类物质很多^[3]。研究藻类物质的利用, 既能制备可再生的燃料缓解能源紧张局面, 又能减轻我国湖泊水体富营养化的程度。

藻类物质的转化利用技术包括热化学转化技术及生物转化技术^[4]。其中热裂解技术具有较高的原料产出比, 成为生物质转化技术中最有效的技术, 具有较强的竞争力。生物质通过热解过程能够得到固体残炭、液体生物油以及不可冷凝性气体三类产物^[5-7]。液体生物油产品具有便于储存、运输、能量密度高等优点, 能直接运用于锅炉等设备燃烧; 或经过精制、提炼成为柴油等液体燃

料; 也可以作为提取高价值化学品的原料之一^[8]。因此, 国内外对热裂解制油开展了大量的研究, 普遍关注提高生物油的产率。清华大学吴庆余等人对小球藻、螺旋藻等几种藻类物质先后进行了热裂解研究^[3]。研究发现, 在快速热裂解情况下生物油的产率明显高于慢速热裂解, 其中 *Chlorella protothecoides* 和 *Microcystis aeruginosa* 2 种藻类在反应终温为 500℃, 升温速率为 600℃/s, 氮气流速为 0.4 m³/h 条件下生物油的产率分别能达到 18% 和 24%。同时, 其团队还利用通过异养培养的藻类物质进行了同样的快速热裂解试验, 其生物油的产率可以达到 57.9%, 是自培养藻类的 3 倍^[9]。Scott Grierson 等人^[10]选取了实验室条件下培养的 6 种微藻进行慢速热裂解试验。结果显示, 在反应终温为 500℃ 的条件下, *Tetraselmis chui* 这种藻类的产油率最高, 能达到 43%, 此时固体产物的产率为 37%。而 *Dunaliella tertiolecta* 这种藻类的产油率最低, 为 21%, 此时固体产物的产率为 63%。

马尾藻在中国资源量丰富, 针对性研究较少。本文以马尾藻为原料, 进行了热重分析及小型流化床快速热裂解试验, 获取利用快速热裂解制取液体生物油的技术参数, 考察了温度对热解产物产率分布及其变化规律的影响。本研究旨在建立马尾藻快速热裂解技术的相关反应参数数据, 为将来马尾藻快速热裂解制油的推广和工业应用提供参考。

1 原料与装置

1.1 热重分析试验仪器

试验仪器为美国 Perkins Elmer 公司生产的 Pyris 6 TGA 型热重分析系统, 可在不同气氛下操作, 温度范围

收稿日期: 2011-01-05 修订日期: 2011-03-22

基金项目: 国家自然科学基金—重点项目 (51036006); 国家重大基础研究专项“973”课题 (2007CB210202); 科技部国际合作重点项目 (2006DFA62370)

作者简介: 王娜 (1988—), 女, 贵州安顺人, 主要从事生物质热裂解技术研究。天津 天津大学环境科学与工程学院/内燃机燃烧学国家重点实验室, 300072。Email: lyb-0312@163.com

*通信作者: 陈冠益 (1970—), 男, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质资源利用技术研究与应用。天津 天津大学环境科学与工程学院/内燃机燃烧学国家重点实验室, 300072。Email: chen@tju.edu.cn

是 20~1 500℃, 气体最大流速为 1 000mL/min。

1.2 热解试验装置

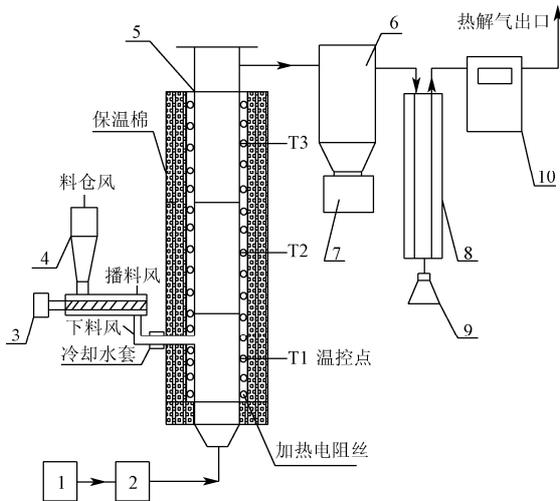
生物质流化床快速热解液化装置流程图如图 1 所示。本试验装置主要包括螺旋输料装置、热裂解鼓泡流化床、气固分离装置以及冷凝装置。

装置的组成部分及原理如下:

1) 流化床反应器系统: 反应器是圆柱形, 内径 50 mm, 高 1 200 mm, 材质为 2 520 不锈钢。外绕电阻丝加热元件分为上、中、下 3 段分别加热炉体, 功率为 6 kW。反应器外包耐高温保温棉, 最外层套有不锈钢套筒。反应段设有 3 个均匀分布的热电偶。

2) 螺旋给料系统: 为保证试验中原料能均匀稳定的进入反应系统, 在进料部分设置下料风和播料风, 料仓上装设搅拌器。在螺旋给料器靠近流化床的部分焊接了一段水冷却套管, 降低进料器出口处的温度, 保证给料顺利。

3) 固、液、气产物收集系统: 反应产物离开炉膛后进入旋风分离器, 集炭箱用于收集分离出的固体产物。在分离器外壁以及前后两段均设有电炉丝加热设备, 防止裂解气在旋风分离器前后由于温度太低提前冷凝。剩余气体经冷凝器充分冷凝, 冷凝后的液体产物进入集油罐。剩余不可凝气体经煤气表测定流量后排空。



1. 氮气缓冲罐 2. 氮气预热器 3. 螺旋给料器 4. 料仓 5. 流化床反应器 6. 旋风分离器 7. 集炭箱 8. 冷凝器 9. 集油罐 10. 煤气

图 1 生物质流化床快速热解装置简图

Fig.1 Schematic diagram of fluidized bed reactor for biomass fast pyrolysis

1.2 试验原料

2.3.1 生物质

生物质原料为马尾藻粉末, 粒径小于 0.4 mm, 堆积密度为 288.5 kg/m³。其元素分析见表 1。

表 1 马尾藻元素分析

Table 1 Elemental analysis of sargassum

元素质量分数/%			
C	H	O	N
25.45	3.95	24.48	3.12

本试验所选用的马尾藻与其他种类生物质相比, O 元素含量较低 (其他物质质量分数一般为 40%), 主要是由于藻类物质含有较高的脂类、可溶性多糖和蛋白质; 而像木屑、秸秆、稻壳这类的陆生生物质则以木质素、纤维素等物质为主。

2.3.2 石英砂

石英砂是流化床中的惰性热载体, 作为热介质向生物质物料传递能量。本试验选用石英砂 200 mL, 粒径为 0.9 mm。

2.3.3 惰性载体

本试验选用高纯氮气作为保护性气体, 避免试验原料与空气中的氧气接触发生化学反应, 同时保证生物质及床料正常流化。

2 试验方法

2.1 热重试验

将烘干的马尾藻样品 5mg 置于热重分析仪中, 试验前先以高纯氮气吹扫, 吹扫完毕后, 在高纯氮气保护下进行加热分解试验, 采用升温速率 20℃/min 从室温升至 900℃, 线性升温过程中氮气流量始终稳定在 80 mL/min。

2.2 流化床快速热解试验

将 200 mL 的石英砂放入流化床反应器中, 并称取 3kg 经过干燥的马尾藻粉末置于料仓中, 称量并记录集炭箱、集油罐的质量。将反应器部分安装完毕, 连接好氮气瓶与缓冲罐, 同时检查各仪表、热电偶、管路等工作状态。首先打开水管以及加热器, 设定加热终温。当反应器加热至终温时, 向反应器及给料系统通入惰性气体, 使流化床中惰性热载体正常流化, 同时采用流量计与压力表检查装置的通畅性与气密性。当炉膛温度稳定, 启动给料装置, 记录反应时间。生物质在反应器中与热砂混合良好, 迅速地被加热至反应温度, 热解反应进行顺利。并在惰性气体的载动下迅速带离反应器, 经过旋风分离器除去生物质残炭后进入冷凝系统, 气体中的可冷凝部分被冷凝为液体流入集油罐中, 不可冷凝的气体以尾气的形式排出。反应一段时间后停止进料, 以排气管口出的黄褐色烟雾逐渐减少作为判断物料反应结束的标志, 切断反应器的加热电源, 继续通入载气, 保证反应器中的焦炭收集完全。继续通入冷却水直至反应器的温度降至室温。称量并记录料仓中剩余物料、集炭箱、集油罐的质量。

试验前后料仓中的马尾藻粉末质量之差为热解试验中实际消耗的马尾藻质量。生物质热解生成的炭产量为试验后集炭箱质量减去试验前集炭箱的质量。液体产物的产量为试验后的集油罐质量减去试验前的集油罐质量。不可冷凝性气体的质量可由反应平衡法求出。

3 结果与分析

3.1 热重试验结果分析

在一定的升温速率情况下, 随着温度的升高, 生物质的热解一般经历几个不同的阶段, 图 2 所示为马尾藻

粉在 20°C/min 的升温速率下的热重 (thermogravimetric TG) 与微分热重 (derivative thermogravimetric DTG) 曲线, 可以看出马尾藻粉热失重主要分为 3 个阶段。第一阶段 (30~200°C), TG 曲线缓慢下降, DTG 曲线出现 1 个小峰, 质量损失率为 6%, 最大质量损失速率为 1.2%/min。该阶段的失重主要是由于自由水分的析出, 可以认为是马尾藻粉的干燥阶段。第二阶段 (200~400°C), TG 曲线急剧下降, DTG 曲线出现 2 个较大的峰, 分别在 280°C 和 340°C 处, 这 2 处的最大质量损失速率分别为 5.7%/min 和 7.9%/min, 而该阶段的质量损失率达 35%, 为马尾藻粉的主要热裂解阶段, 蛋白质和多糖类有机大分子大量热分解, 产生挥发性物质和炭, 并且由于马尾藻细胞内的蛋白质、多糖等物质的热稳定性不同^[11], 造成热解阶段出现了明显的 2 个失重峰。第三阶段 (400~900°C), TG 曲线缓慢下降, DTG 曲线几乎呈水平状, 但是在 710°C 左右时出现一个小峰, 这个小峰的出现主要是与马尾藻粉末中的脂肪类物质的热裂解有关。这个阶段的失重量比第 2 个阶段小得多, 该阶段被认为是碳通过 C—C 键和 C—H 键的进一步断裂而继续分解。与其他的具有高纤维素和木质素含量的陆生植物相比, 本研究中选用的马尾藻开始发生热解的温度相对要低一些^[12]。

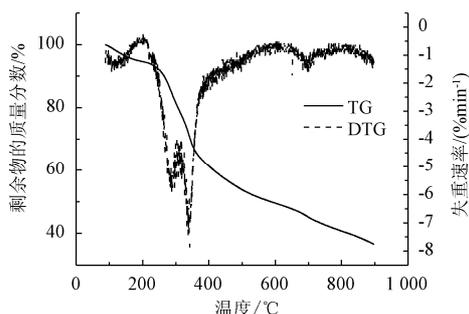


图 2 马尾藻在 20°C/min 升温速率下的热重与微分热重曲线
Fig.2 The TG and DTG curves of sargassum at heating speed of 20°C/min

3.2 热解试验结果分析

反应温度是影响生物质快速热裂解规律的重要因素。本文研究了在其他条件不变的情况下温度对产物产率的影响。反应终温设定为 450、500、550、600°C, 快速热解产物产率与温度的关系如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 生物油的产率随温度的升高而升高, 在 550°C 左右时, 生物油的产率高达 30.5%。当温度继续升高, 生物油的产率会逐渐降低, 600°C 时为 25.9%。热解气体的产率随着温度的升高而升高, 从 450°C 的 30.1% 增加到 600°C 时 43.9%。残炭的产率与热解气的产率情况正好相反, 450°C 时产率为 49.8%, 而 600°C 时的产率为 30.2%。

对于像木材、秸秆、稻壳这类陆生类生物质, 反应终温在 500~550°C 时, 其生物油的产率普遍在 40%~49% 之间^[13-15]。本次用的马尾藻原料的生物油最高产率仅为 30.5%, 固体残炭的产量明显要高一些。这主要是由于这些植物的化学组成不同造成的。海藻细胞主要以蛋白质、

脂类和糖类为主, 这 3 类物质共占藻细胞组分的 60%~80%^[10]; 而陆生植物通常以纤维素、半纤维素和木质素为主, 占其成分的 95% 以上^[13]。而藻类细胞中的糖类、脂类、蛋白质等成分更容易在低温的情况下裂解, 反应发生较为缓慢, 生物质的炭化反应大量发生, 裂解挥发成分含量少, 延长了气体停留时间, 导致了二次热裂解的发生, 最终形成较多的炭和气体。如果温度再进一步升高, 则生物质中较大的分子被分解成较小的分子而使气体产率增加, 因此温度升到 550°C 以后, 气体产量突然增加, 而液体产量减少。

另外, 大多数的马尾藻粉末可能会由于静电力的作用贴附在反应器的内表面, 造成反应不能完全进行, 从而得到较高的残炭产率; 同时, 热解气体未能有效地经过冷凝, 一部分焦油随挥发性气体排出。这些原因都可能使生物油的产率减少。若在快速热裂解反应器以及冷凝系统上做一些改进, 生物油的产率会得到一定的提高。

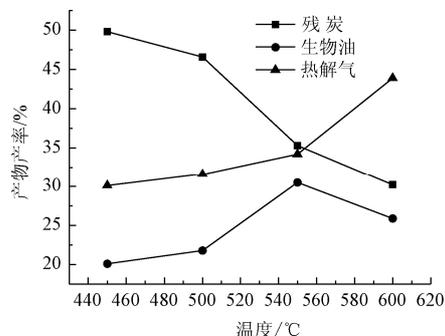


图 3 快速热解产物产率与温度的关系
Fig.3 Yields of fast pyrolysis products VS temperatures

4 结 论

1) 马尾藻的热解过程主要分为 3 个阶段, 第一阶段失去自由水分, 第二阶段主要发生热裂解, 第三阶段为残余物质的继续炭化。其中主要热解阶段温度是 200~400°C 之间, 这阶段的失重率达 35%。

2) 反应温度对马尾藻热解产物的分布有较大影响: 残炭的产率随着温度的升高而降低, 热解气的产率随着温度的升高而升高, 液体生物油的产率随着温度的升高而升高, 在 550°C 时出现最大值。马尾藻热裂解制取液体生物油的反应最佳温度在 525~575°C 之间, 典型温度是 550°C, 生物油产率达 30.5%。

3) 马尾藻的热解产物中液体部分明显比其他陆生植物的要少, 这主要是由于藻类物质与陆生植物的细胞组成部分不同以及热解反应系统的冷凝及收集过程不充分所致。

[参 考 文 献]

- [1] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(12): 1479—1493.
- [2] Demirbas A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products[J]. Energy Conversion

- and Management, 2001, 42(10): 1229—1238.
- [3] Miao X L, Wu Q Y, Yang C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71(2): 855—863.
- [4] McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 83(1): 47—54.
- [5] 杨海明, 韩成利, 吴也平, 等. 生物质的热裂解[J]. *高师理科学刊*. 2008, 28(3): 56—60.
Yang Haiming, Han Chengli, Wu Yeping, et al. The thermal decomposition of biomass[J]. *Journal of Science of Teachers' College and University*, 2008, 28(3): 56—60. (in Chinese with English abstract)
- [6] Duman G, Okutucu C, Ucar S R, et al. The slow and fast pyrolysis of cherry seed[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1869-1878.
- [7] Balat M, Balat M, Kirtay E, et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(12): 3147—3157.
- [8] 黄彩霞, 刘荣厚, 蔡均猛, 等. 生物质热裂解生物油性质的研究进展[J]. *农机化研究*, 2007, (11): 6—9.
Hang Caixia, Liu Ronghou, Cai Junmeng, et al. Properties of biomass-derived pyrolysis bio-oil: a review[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2007, (11): 6—9. (in Chinese with English abstract)
- [9] Miao X L, Wu Q Y. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*[J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, 110(1): 85—93.
- [10] Grierson S, Strezov V, Ellem G, et al. Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1/2): 118—123.
- [11] Jones J M, Darvell L I, Bridgeman T G, et al. An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 1955—1963.
- [12] Ross A B, Jones J M, Kubacki M L, et al. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6494—6504.
- [13] Demirbas A. Analysis of liquid products from biomass via flash pyrolysis[J]. *Energy Sources*, 2002, 24(4): 337—345.
- [14] Gercel H F. The effect of a sweeping gas flow rate on the fast pyrolysis of biomass[J]. *Energy Sources*, 2002, 24(7): 633—642.
- [15] Putun A E. Biomass to bio-oil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk[J]. *Energy Sources*, 2002, 24(3): 275—285.

Fast pyrolysis of algae biomass in by fluidized-bed

Wang Na¹, Chen Guanyi^{1*}, Li Junfei², Yan Beibei¹

(1. *School of Environmental Science and Technology / State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*
2. *China railway eryuan engineering group company of limited liability metro design and research institute, Chengdu 610031, China*)

Abstract: To achieve comprehensive utilization algae biomass, pyrolysis process and fast pyrolysis experiment of sargassum, a kind of algae biomass, were performed in thermogravimetric analyzer and self-designed fluidized bed reactor, respectively. The thermogravimetric experiments results showed that pyrolysis process consisted of three stages: pre-pyrolysis, fast pyrolysis and slow pyrolysis. Because of the difference of thermal stability between polysaccharide and protein, two weight loss peaks were observed in the stage of fast pyrolysis. 450、500、550 and 600°C were adopted in the fast pyrolysis experiments. The influence of reaction temperature on the collection rate of pyrolysis production was specially investigated. The results showed that char yield decreased steadily with rising of temperature, which was opposite to the gas product yield. The yield of bio-oil increased to a maximum value and then went down as temperature increased. The highest liquid yield of 30.5% was achieved at 500°C。

Keywords: biomass, fluidized beds, pyrolysis, sargassum, bio-oil