

文章编号:0254-0096(2020)08-0364-06

烘焙方式对生物质燃料特性的影响

曲 磊, 聂士伟, 胡国荣, 王贤华, 杨海平, 陈汉平

(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 武汉 430074)

摘 要: 分别采用常规烘焙、微波烘焙和湿烘焙 3 种烘焙方式对棉秆进行预处理改性,通过分析烘焙产物性质以及质量和能量产率,比较 3 种烘焙方式对生物质燃料特性的影响。结果表明:常规烘焙在相同固体质量产率下,能获得最高的能量产率,微波烘焙在低温下具有较好的提质效果,湿烘焙脱灰效果最显著且反应条件最温和。

关键词: 生物质; 热处理; 温度; 烘焙; 燃料特性

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引 言

生物质的高含水量、高含氧量、低堆积密度和低热值等性质限制了其作为燃料的使用。采用烘焙预处理可改善生物质的燃料特性,有利于提高生物质的转化利用效率。烘焙是指在 150~300 ℃下对生物质进行低温热处理的过程,常见的烘焙方式包括常规烘焙、微波烘焙和湿烘焙(即水热预处理)^[1-9]。常规烘焙一般采用对

流或传导方式加热,微波烘焙则是通过将微波能转换成热能,从而使物料整体同时升温的加热方式,湿烘焙对生物质原料的含水量没有要求,特别适合含水量高的生物质。国内外学者分别研究了 3 种烘焙方式对生物质的改性效果,结果如表 1 所示。通过表 1 可看出,不同烘焙方式均可降低生物质的含氧量,增加固定碳和碳含量,同时提高能量密度和热值。另外,常规烘焙和微波烘焙还可改善生物质的研磨性能,湿烘焙具有显著的脱

表 1 不同烘焙方式对生物质的影响

Table 1 Effects of different torrefaction method on biomass

原料	烘焙方式	工况	显著特征	文献
玉米 秸秆	常规烘焙	烘焙温度 200~300 ℃, 停留时间 10~30 min	固定碳含量增加 1.5~3.0 倍,能量密度总体增加	[10]
棉秆	常规烘焙	烘焙温度 220~280 ℃, 停留时间 30 min	含氧官能团数量减少,碳含量和热值增加,研磨性能和疏水性得到改善	[11]
污泥	微波烘焙	微波功率 100~400 W, 停留时间 30 min	随微波功率的增加,固定碳和碳含量以及高位热值有所增加,挥发分、H 和 O 含量有所下降	[12]
麦秆	微波烘焙	微波功率 200~300 W, 停留时间 10~20 min	H/C 和 O/C 原子比随微波功率的增大和反应时间的延长而降低,能量密度增加,可磨性显著提高	[13]
稻壳	湿烘焙	水热温度 150~240 ℃,停留时间 60 min	去除大量碱金属和碱土金属	[14]
浮萍	湿烘焙	水热温度 150~250 ℃,停留时间 60 min	H/C 和 O/C 原子比下降,N 和 S 含量降低	[15]
云杉	湿烘焙	水热温度 175~225 ℃, 停留时间 30 min	固体产率随温度的升高逐渐下降,固定碳含量逐渐增加,灰分含量显著降低	[16]

收稿日期: 2018-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(51376075); 中央高校基本科研业务费专项资金项目

通信作者: 王贤华(1978—), 男, 博士、副教授、博士生导师, 主要从事生物质利用技术方面的研究。wangxianhua@hust.edu.cn

灰效果。综上所述,3种烘焙方式在提高生物质燃料品质方面都有很好的效果,但其优劣因未在同一原料基础上进行比较尚无定论。

本文以棉秆为研究对象,比较常规烘焙、微波烘焙和湿烘焙3种预处理方式对棉秆燃料特性的改善程度,以期为烘焙方式的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用棉秆采集自武汉市郊区。原料经干燥、粉碎,筛取粒径小于0.3 mm的样品在105℃干燥后密封储存备用。

1.2 烘焙方法

1)常规烘焙:在管式炉中采用高纯N₂为载气,流量设定为300 mL/min,每次试验的样品量均为5.0 g,烘焙温度分别为200、230、260、290℃,停留时间为20 min。

2)微波烘焙:采用NJL2-1型实验室微波炉,通过调节微波功率控制样品温度分别为150、200、250、300℃,采用N₂为载气,流量为400 mL/min,每次试验的样品量均为5.0 g,加热时间为20 min。

3)湿烘焙:采用SLM-100微型反应釜,每次试验加入5.0 g样品和50 mL去离子水。考虑到过高的湿烘焙温度会导致纤维素和木质素的大量分解^[17],失去作为预处理的意义,因此选择的反应温度分别为180、200、220、240℃,停留时间为20 min。反应结束后将釜体放入冰水中快速冷却、泄压,固液分离后将固体产物放入105℃烘箱中干燥24 h。

1.3 分析方法

分别对棉秆原料和烘焙得到的固体产物进行元素分析和工业分析。元素分析采用德国Elementar公司生产的Vario EL III型元素分析仪,工业分析采用西班牙Las Navas公司生产的SDTGA-2000型工业分析仪。样品的高位发热量(HHV, kJ/kg)采用Friedl等^[18]总结的式(1)计算:

$$HHV = 5.22[C]^2 - 319[C] - 1647[H] + 38.6[C] + 133[N] + 21028 \quad (1)$$

式中, [C]、[H]、[N]——元素分析中的干燥基C、H、N含量。

固体产率是指生物质样品经烘焙预处理后的固体产物质量(m_s)与烘焙前生物质原样的质量(m_c)之比,其

计算式为:

$$w_s = \frac{m_s}{m_c} \times 100\% \quad (2)$$

能量产率定义为生物质原样经过烘焙预处理后转移到固体产物中的能量比例,具体计算公式为:

$$w_E = \frac{HHV_s \times w_s}{HHV_c} \times 100\% \quad (3)$$

式中, HHV_s 、 HHV_c ——固体产物和原样的干燥基高位发热量。

2 结果与分析

将200、230、260、290℃下常规烘焙得到的样品分别命名为CT200、CT230、CT260和CT290;150、200、250、300℃下微波烘焙得到的样品分别命名为MT150、MT200、MT250和MT300;180、200、220、240℃下湿烘焙得到的样品分别命名为WT180、WT200、WT220和WT240。

2.1 烘焙后固体产物的元素组成

在固体燃料的评价体系中,元素分析、工业分析和发热量是非常重要的指标。从表2可知,3种烘焙方式下,随着预处理温度的升高C含量不断增大,H和O含量不断减小,而高位发热量不断增大,燃料特性显著改善。研究表明,燃料的O/C、H/C原子比越低,其在燃烧过程中的能量损失越小,产生的烟气量以及水蒸气量越少^[12]。

图1给出了棉秆原样及3种烘焙方式下得到的固体产物以及几种典型煤样的O/C与H/C原子比两相图。棉秆经过烘焙预处理后,其O/C以及H/C均显著降低,并且随着预处理温度的升高,样品在图中的位置从右上角逐渐往左下角偏移。这主要是由于在烘焙过程中生物质样品发生脱羟基、脱水反应^[4],导致样品的O、H含量降低,C含量升高,并且随着烘焙温度的升高,脱羟基、脱水反应愈加剧烈。同时可以看到,当预处理温度约为260℃时,3种烘焙方式得到的样品在图1中的位置很接近褐煤;300℃微波烘焙以及290℃常规烘焙的样品其燃料性能甚至接近烟煤。

当烘焙温度低于240℃时,微波烘焙具有明显优势。图中圆圈位置的3种烘焙样品的燃料特性非常接近,但微波烘焙样品对应的温度是200℃,而湿烘焙和常规烘焙的温度分别是220℃和230℃,而且其200℃的点都远离该区域。当烘焙温度达到240℃以上时,不同烘焙方式下得到的样品(WT240、MT250、CT260、CT290、MT300)性质基本上是随温度变化的,说明相对于烘焙方式,烘焙温度的影响更加显著。

表2 棉秆在不同预处理条件下的元素和工业分析(干燥基)

Table 2 Ultimate and proximate analysis of cotton stalk under different pretreatment conditions (dry basis)

样品	[C]/%	[H]/%	[N]/%	[O]*/%	[A]/%	V/%	FC/%	H/C	O/C	HHV/MJ·kg ⁻¹
棉秆	47.43	6.65	1.21	39.90	4.81	78.62	16.57	1.68	0.63	19.02
CT200	50.33	6.39	0.64	37.69	4.95	78.01	17.04	1.52	0.56	20.17
CT230	52.43	5.68	0.66	35.71	5.52	75.49	18.99	1.30	0.51	20.88
CT260	57.87	5.23	0.81	29.76	6.33	71.18	22.49	1.08	0.38	23.23
CT290	67.38	4.51	1.07	18.91	8.13	55.99	35.88	0.80	0.19	27.68
MT150	48.48	6.51	1.23	38.94	4.84	78.52	16.64	1.61	0.60	19.46
MT200	52.17	5.79	1.29	35.62	5.13	77.14	17.73	1.33	0.51	20.89
MT250	59.81	5.14	1.85	26.62	6.58	69.41	24.01	1.03	0.35	24.27
MT300	67.58	4.30	2.01	13.77	12.34	51.17	36.49	0.76	0.22	27.71
WT180	50.80	5.88	0.73	40.55	2.04	84.73	13.14	1.39	0.60	20.24
WT200	51.69	5.80	0.81	39.27	2.43	81.94	15.62	1.35	0.57	20.61
WT220	54.41	5.79	0.85	36.54	2.41	77.47	20.11	1.28	0.50	21.86
WT240	57.09	5.69	1.12	32.87	3.23	71.82	24.95	1.20	0.43	23.15

注: *代表差减所得数据。

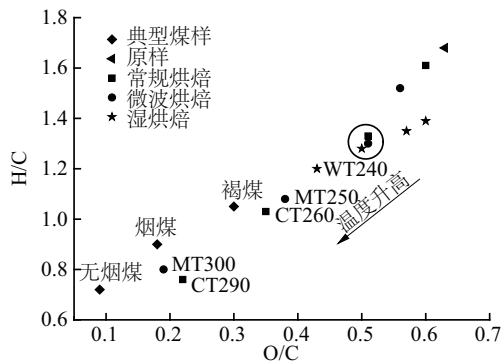


图1 棉秆烘焙样品的H/C与O/C两相图

Fig. 1 H/C-O/C two-phase diagram of cotton stalk torrefaction samples

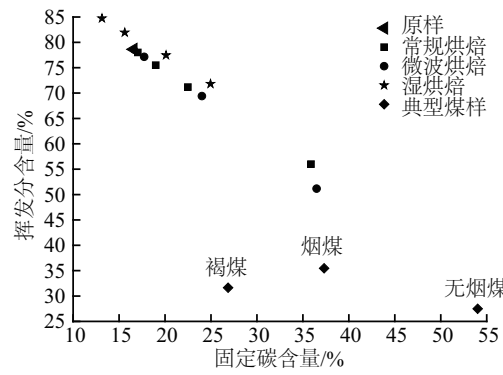


图2 棉秆烘焙样品的挥发分与固定碳两相图

Fig. 2 Volatile matter and fixed carbon two-phase diagram of cotton stalk torrefaction samples

2.2 烘焙对工业分析结果的影响

与煤相比,生物质的固定碳含量低、挥发分含量高的特点,导致其燃料品位较低。如图2所示,通过烘焙预处理可显著提高生物质的固定碳含量,降低其挥发分含量。随着温度的升高,常规烘焙和微波烘焙样品具有非常相似的变化趋势,特别是在250~300℃区间变化剧烈;当温度分别达到290℃和300℃时,其固定碳含量甚至比褐煤还高,接近烟煤。

由于湿烘焙具有一定的脱灰作用,使得较低预处理温度时的挥发分含量甚至比原料高。灰分含量对燃料的燃烧性能有很大影响,高灰分会对燃烧过程造成许多

不利影响,如妨碍燃料与空气的接触,造成燃烧不完全;灰渣量大,进而导致热损失增大;灰中所含碱和碱土金属易造成炉内结渣,导致受热面腐蚀。由表2可知,常规烘焙和微波烘焙处理后的棉秆的灰分含量均随温度的升高而增加,且均高于棉秆原样的灰分含量。而经湿烘焙预处理后,棉秆的灰分含量较原样显著降低,180℃时不到原样的一半,240℃时也只有原样的三分之二。另外图3给出了3种烘焙方式对棉秆灰分总量的影响,横坐标表示预处理温度,纵坐标表示100g棉秆原样经烘焙预处理后保留在固体产物中的灰分总量。

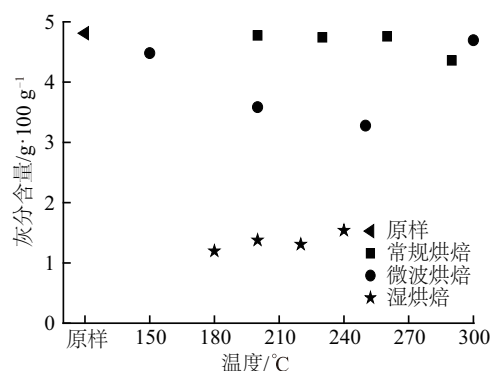


图3 不同烘焙方式对棉秆中灰分的影响

Fig. 3 Effect of different torrefaction method on ash content in cotton stalks

由图3可看出,常规烘焙后的灰分总量几乎与原样相同,表明常规烘焙预处理几乎无脱灰作用。微波烘焙预处理后的灰分总量随温度的升高先减少后增加。这是由于在微波烘焙过程中,产物对微波的吸收能力不断变化,导致其局部温度有可能突然升高,使得部分灰分挥发。在温度较低时,生物质原料本身对微波的吸收能力较差,温度变化幅度较大;而当温度较高时,生成的半焦具有较好的吸收微波能力,因此温度较稳定。而棉秆经过180~240℃湿烘焙预处理后,100g棉秆原样中的灰分总量由4.81g降至1.20~1.54g,减少了68%~75%,脱灰效果显著。有研究报道发现,经湿烘焙处理后生物质中的碱金属及碱土金属的含量都有显著降低^[1],表明生物质经湿烘焙处理后能明显改善燃料在燃烧过程中由于高灰分带来的各种不利影响。

2.3 烘焙方式对固体产率和能量产率的影响

图4所示为不同烘焙预处理方式在不同反应温度下的固体产率。可以看出,在相同温度下,3种烘焙方式的固体产率由大到小依次为常规烘焙>微波烘焙>湿烘焙,并且随着温度的升高,它们之间的差距呈减小趋势,表明烘焙方式的影响主要体现在低温区。另外随着温度的升高,3种烘焙方式的固体产率均减小。在相同温度区间,减小的程度由小到大依次为湿烘焙<微波烘焙<常规烘焙,即要达到相同的固体产率,3种烘焙方式所需温度由高到低依次为常规烘焙>微波烘焙>湿烘焙。在这3种烘焙方式中,湿烘焙所需的温度最低,而且固体产率对温度的敏感性也最低,因此作为预处理方式,湿烘焙的条件最温和。

图5为不同烘焙条件下能量产率与固体产率的关系图。3种不同烘焙方式的能量产率有很大差异,在相同固体产率下,能量产率大小关系为常规烘焙>微波烘

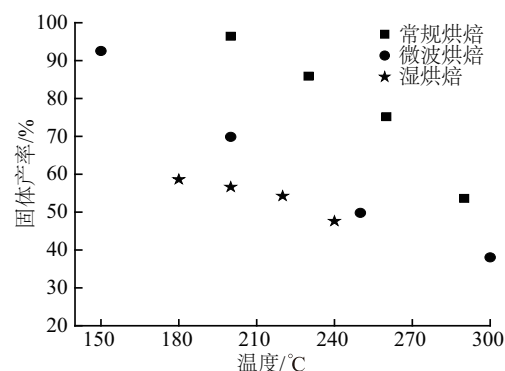


图4 不同烘焙预处理条件下的固体产率

Fig. 4 Solid yield under different torrefaction pretreatment conditions

焙>湿烘焙,说明常规烘焙能将原料的绝大部分能量保留在固体产物中;对于湿烘焙处理方式,由于原料中相当部分的能量转移到液体产物中^[20],所以固体产物的能量产率较低;而微波烘焙过程释放出较多的气体产物,且含有较多的CO、CH₄等高热值成分^[21-22],这些气体带走一部分能量。

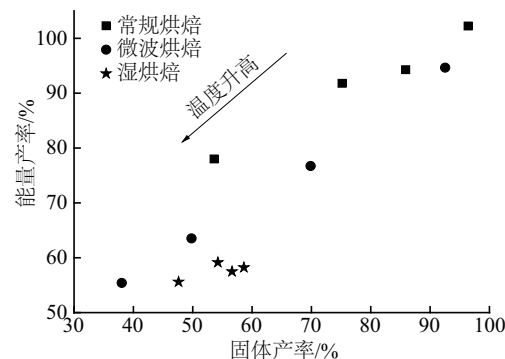


图5 能量产率与固体产率两相图

Fig. 5 Two-phase diagram of energy yield and solid yield

同时,前期研究表明微波预处理有利于形成较好的表面和孔隙结构,增加固体产物的反应性^[23]。随着烘焙温度的升高,图中点的位置逐渐从右上方向左下方偏移,表明随着预处理温度的升高,不单固体产率逐渐降低,能量产率也逐渐降低,越来越多的能量向液体或气体产物转移。

3 结 论

1) 3种烘焙预处理均能显著增加棉秆的C含量、降低O含量;随着烘焙温度的升高,棉秆的O/C与H/C原子比均降低,燃料特性得到显著改善。

2) 棉秆经湿烘焙处理后的灰分含量、灰分总量均明显降低,灰分的脱除率高达68%~75%,能有效减少生物

质利用过程中由于高灰分带来的不利影响。

3) 3 种不同预处理方式对棉秆品质的影响主要表现在 240 ℃之前,其中微波烘焙的提质效果较好;当烘焙温度超过 240 ℃后,烘焙温度的影响更加显著,而且越来越多的能量从固体产物向液体或气体产物转移。

4) 在相同的固体质量产率下常规烘焙的能量产率最高,而湿烘焙反应条件较温和,固体质量产率和能量产率变化幅度较小。

5) 通过比较 3 种烘焙方式对生物质燃料特性的影响,认为常规烘焙能将大部分原料能量保留在固体产物中,适合于锅炉燃料的提质,而且可利用烟气余热进行烘焙预处理;微波烘焙在低温下有较好的提质效果,能量利用率高,同时可改善固体产物的物理结构,适合进一步高值化转化;湿烘焙适合处理含水量高、对固体产物灰含量有要求的生物质原料,同时其液相产物也可以加以利用。

[参考文献]

- [1] BACH Q V, TRAN K Q, KHALIL R A, et al. Comparative assessment of wet torrefaction [J]. *Energy & fuels*, 2013, 27(11): 6743-6753.
- [2] ARSHANITSA A, AKISHIN Y, ZILE E, et al. Microwave treatment combined with conventional heating of plant biomass pellets in a rotated reactor as a high rate process for solid biofuel manufacture [J]. *Renewable energy*, 2016, 91: 386-396.
- [3] WANG Y P, DAI L L, WANG R P, et al. Hydrocarbon fuel production from soapstone through fast microwave-assisted pyrolysis using microwave absorbent [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2016, 119: 251-258.
- [4] YANG W, SHIMANOUCHI T, IWAMURA M, et al. Elevating the fuel properties of *Humulus lupulus*, *Plumeria alba* and *Calophyllum inophyllum* L. through wet torrefaction [J]. *Fuel*, 2015, 146: 88-94.
- [5] BACH Q V, SKREIBEGR G O. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: a review and comparison with dry torrefaction [J]. *Renewable & sustainable energy reviews*, 2016, 54: 665-677.
- [6] 陈登宇. 干燥和烘焙预处理制备高品质生物质原料的基础研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
CHEN D Y. Drying and baking pretreatment of high-quality biomass raw materials for the basic research [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [7] 陈勇, 陈登宇, 孙琰. 烘焙脱氧预处理对生物质秸秆燃料品质的影响 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(11): 205-209.
CHEN Y, CHEN D Y, SUN Y. Effect of baking deoxygenation pretreatment on biomass straw fuel quality [J]. *Science and technology*, 2015, 15(11): 205-209.
- [8] 郝宏蒙. 烘焙生物质疏水性能及热解特性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
HAO H M. Study on hydrophobic and hydrophobic properties of baking biomass [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.
- [9] 凌云逸, 孙锲, WENNERSTEN R. 生物质原料烘焙预处理研究 [J]. *能源与环境*, 2015(4): 85-87.
LING Y Y, SUN Q, WENNERSTEN R. Study on pretreatment of biomass raw material baking [J]. *Energy and environment*, 2015(4): 85-87.
- [10] MEDIC D, DARR M, SHAH A, et al. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading [J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 147-154.
- [11] CHEN D, ZHENG Z, FU K, et al. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products [J]. *Fuel*, 2015, 159: 27-32.
- [12] HUANG Y F, SUNG H T, CHIUEH P T, et al. Microwave torrefaction of sewage sludge and leucaena [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 70: 236-243.
- [13] ATIENZA M, FRANCISCO M J, ABREGO J, et al. Sewage sludge torrefaction in an auger reactor [J]. *Energy & fuels*, 2015, 29(1): 160-170.
- [14] ZHANG S, CHEN T, XIONG Y, et al. Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk [J]. *Energy conversion and management*, 2017, 141: 403-409.
- [15] ZHANG S P, CHEN T, LI W, et al. Physicochemical properties and combustion behavior of duckweed during wet torrefaction [J]. *Bioresource technology*, 2016, 218: 1157-1162.
- [16] BACH Q V, TRAN K Q, KHALIL R A, et al. Comparative assessment of wet torrefaction [J]. *Energy & fuels*, 2013, 27(11): 6743-6753.
- [17] 陈倩, 陈京环, 王堃, 等. 热水预处理生物质原料及其生物转化研究进展 [J]. *林业科学*, 2017, 53(9): 97-104.
CHEN Q, CHEN J H, WANG K, et al. Research progress of hot water pretreatment biomass feedstock and its biotransformation [J]. *Forestry science*, 2017, 53(9): 97-104.

- [18] FRIEDL A, PADOUVAS E, ROTTER H, et al. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition [J]. *Analytica chimica acta*, 2005, 544(1-2): 191-198.
- [19] LIU Z G, QUEK A, HOEKMAN S K, et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization [J]. *Fuel*, 2013, 103: 943-949.
- [20] YANG W, SHIMANOUCI T, KIMURA Y. Characterization of the residue and liquid products produced from husks of nuts from *Carya cathayensis* Sarg by hydrothermal carbonization [J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2015, 3(4): 591-598.
- [21] 李龙之. 微波辐照下生物质热解气定向转化合成气研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012.
- LI L Z. Study on directional gasification of biomass pyrolysis gas under microwave irradiation [D]. Ji'nan: Shandong University, 2012.
- [22] 商辉, 路冉冉, 孙晓锋. 微波热解生物质废弃物的研究 [J]. *可再生能源*, 2011(3): 25-29.
- SHANG H, LU R R, SUN X F. Microwave pyrolysis of biomass wastes [J]. *Renewable energy*, 2011(3): 25-29.
- [23] 胡国荣, 张帅, 王贤华, 等. 微波预处理对生物质干燥特性及理化性质的影响 [J]. *太阳能学报*, 2017, 38(10): 2693-2697.
- HU G R, ZHANG S, WANG X H, et al. Effects of microwave pretreatment on biomass drying characteristics and physico-chemical properties [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2017, 38(10): 2693-2697.

EFFECTS OF TORREFACTION METHOD ON BIOMASS FUEL PROPERTIES

Qu Lei, Nie Shiwei, Hu Guorong, Wang Xianhua, Yang Haiping, Chen Hanping
(State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science & Technology), Wuhan 430074, China)

Abstract: The torrefaction pretreatment can enhance the properties and conversion efficiency of biomass fuel. In this paper, cotton stalk was pretreated and modified by conventional torrefaction, microwave torrefaction and wet torrefaction, respectively. The effects of torrefaction method on biomass fuel properties were compared by analyzing the torrefaction product characteristics as well as the mass and energy yields. The results show that the conventional torrefaction is able to get the highest energy yield basing on the same solid mass yield. The microwave torrefaction can achieve better fuel upgrading at lower temperature, while the wet torrefaction has the most remarkable deashing capacity and the mildest reaction condition.

Keywords: biomass; thermal treatment; temperature; torrefaction; fuel properties