



中国矿业大学博士学位论文出版基金资助

新鲜生物质热解气化 制富氢燃料气的基础研究

XINXIAN SHENGWUZHI REJIE QIHUA ZHIFUQINGRANLIAOQI DE JICHU YANJIU

闵凡飞 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

新鲜生物质热解气化 制富氢燃料气的基础研究

闵凡飞 著

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

新鲜生物质热解气化制富氢燃料气的基础研究/闵凡飞著. —徐州:中国矿业大学出版社,2008.5
ISBN 978-7-81107-999-9

I. 新… II. 闵… III. 生物分解—富氢气体:燃料气—研究 IV. TQ517 TK6

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第076175号

书 名 新鲜生物质热解气化制富氢燃料气的基础研究
著 者 闵凡飞
责任编辑 褚建萍
责任校对 孙 景
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
经 销 新华书店
开 本 850×1168 1/32 印张 10 字数 260千字
版次印次 2008年5月第1版 2008年5月第1次印刷
定 价 38.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

序一

当今全球关注的焦点是能源和环境问题。虽然石油、煤和天然气至今仍然是主要能源,但是随着化石能源的日益枯竭和利用过程带来的环境问题日趋严重,开发洁净可再生能源已成为紧迫的课题。生物质能源作为仅次于煤、石油、天然气而列第四位的能源资源,具有可储存、可运输、可再生和对环境影响很小等特点,其高效转化和洁净利用日益受到全世界的重视。

生物质作为能源具有能量密度低、相对分散等缺点,若要取代化石能源则需要解决一系列科学技术问题和经济性能问题,整个过程需要长时间的持续努力。可喜的是,近年来,可再生能源的开发利用日益受到重视和支持,取得了一些重要进展,大大增强了人类在化石能源衰竭后仍能依赖可再生能源可持续发展的信心。

该书作者近几年来在生物质能源转化方面做了大量扎实的基础研究工作,在生物质热解特性、热解气化动力学及其机理、新鲜生物质固定床热解气化制富氢燃料气、新鲜生物质热解气化过程的神经网络模拟等方面做了大量卓有成效的研究工作,并有新的发现和新的观点。

本书是作者多年的研究成果,取材新颖,内容丰富,

数据可靠,理论与实践相结合。相信该书的出版不仅有助于从事生物质能源转化研究的同行了解生物质制氢技术领域的发展变化情况,而且可以动员大家来更好地参与和支持开发利用生物质能源。

中国工程院院士、中国矿业大学教授



2007年6月于徐州

序二

生物质能源是一种重要的可再生绿色能源,在世界能源资源中占据非常重要的位置,就其能量当量而言,是仅次于煤、石油、天然气而列第四位的能源。

我国的生物质资源极其丰富,每年可利用的生物质资源约 30 亿 t。在我国随着农村经济的发展和农民生活水平的提高,大量的秸秆和林业剩余物以及有机固体垃圾被白白浪费,在一些地区,每到收获季节,田间地头烽烟四起,这样不但烧掉了宝贵的生物质资源,而且影响交通安全和严重污染大气。因此,开展以生物质为原料的绿色能源转化、改变生物质能源的物化相态从而提高能量品位的研究,既是我国实现生物质能源高效利用、解决能源危机的重要途径,又是我国加强生态环境建设、回归生态环境平衡的“绿色技术”研究方向,具有良好的经济效益和社会效益。

在生物质能源转化加工研究领域,利用生物质进行生物制氢可利用废弃的生物质资源,原料价廉易得,制氢成本最低,是最有希望发展成为产业化的技术,生物质制氢技术的研究已成为国内外一个新的研究方向。

该书采用 TG/DTA/DTG/GC 联用技术详细研究了

新鲜生物质的热解特性以及热解气化气体释放特性,对新鲜生物质热解动力学及其机理函数进行了研究;采用 FTIR、XRD 以及 SEM 等现代分析方法对新鲜生物质的热解机理进行了探讨;在固定床试验系统上进行了新鲜生物质的热解气化制取富氢燃料气的试验研究,应用 MATLAB 神经网络工具箱建立了新鲜生物质固定床热解气化 BP 神经网络模型,取得了很多有价值的认识和研究结论。

闵凡飞博士多年来一直从事能源转化加工的研究,近年来在生物质能源转化加工这一新的交叉学科中开展了具有前瞻性的研究。这本书具有较强的系统性,并具有多项创新性研究成果。相信该书的出版必将会推动生物质能源加工利用技术研究的不断深入,并推动我国生物质能源利用技术的更快发展。

闵凡飞博士学风严谨、勤奋踏实、刻苦努力。祝愿闵凡飞博士的研究不断深入,在生物质制氢的研究领域取得更多成果。

安徽理工大学党委书记 教授 博士生导师



2007年4月18日

前 言

当今生物质能源是一种重要的可再生绿色能源,在世界能源资源中占据非常重要的位置。生物质能源的转化、利用研究受到世界很多国家的重视,生物质制氢是生物质能源转化、利用的一个新的研究方向。

本书首次提出了新鲜生物质的概念,采用 TG/DTA/DTG/GC 联用技术详细研究了新鲜生物质的热解特性以及热解气化气体释放特性;采用 Ozawa-Flynn-Wall 法和 Popescu 法对新鲜生物质热解动力学进行了研究;采用 FTIR、XRD 以及 SEM 等现代分析方法对新鲜生物质的热解机理进行了探讨;在固定床试验系统上进行了新鲜生物质的热解气化制取富氢燃料气的试验研究,应用 MATLAB 神经网络工具箱建立了新鲜生物质固定床热解气化 BP 神经网络模型。结果表明,升温速率、生物质水分、催化剂、停留时间、温度等是影响新鲜生物质热解特性及 H_2 产率的主要因素;新鲜生物质的热解具有分布活化能的特点,生物质的热解主要受扩散控制;生物质的热解过程是其各种基团脱落和转化过程,随着热解的深入,其结构趋于有序化,生物质热解残炭表面分形维数有增加的趋势;较高的热解温度,较高的水分对提高 H_2 产

率非常有利;ZnCl₂对提高 H₂产率效果最佳;利用训练好的神经网络对新鲜生物质固定床热解气化产物的预测能达到较高的精度。研究结论对利用生物质制氢具有一定的参考价值。

由于笔者水平有限,书中疏漏和错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

作 者

2007年7月18日

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 生物质能资源及其开发利用的意义	4
1.3 生物质能转化的技术途径	11
1.4 生物质能资源的发展现状与前景	14
1.5 新鲜生物质热解气化制富氢燃料气的 依据及意义	18
1.6 主要研究内容及创新点	20
2 生物质热解气化制富氢燃料气研究进展	23
2.1 引言	23
2.2 生物质热解气化制富氢燃料气影响因素 的研究	24
2.3 生物质催化热解气化制富氢燃料气的研究	30
2.4 生物质热解气化反应器	34
2.5 生物质热解气化动力学的研究	35
3 新鲜生物质热解气化特性的研究	39
3.1 引言	39
3.2 生物质原料特性的测定	40
3.3 新鲜生物质热解特性的研究	44
3.4 新鲜生物质热解气体释放特性的	

	TG/GC 研究	78
3.5	本章小结	102
4	新鲜生物质热解气化动力学研究	104
4.1	引言	104
4.2	热分析动力学基本原理	106
4.3	新鲜生物质热解气化热分析动力学试验方法	111
4.4	新鲜生物质非等温热解失重动力学模型	113
4.5	Ozawa-Flynn-Wall 法求解新鲜生物质 热解气化动力学参数	117
4.6	Popescu 法推断新鲜生物质热解气化 最概然机理函数	140
4.7	本章小结	167
5	新鲜生物质热解气化机理的研究	171
5.1	引言	171
5.2	生物质组分的热解机理	172
5.3	新鲜生物质热解气化机理的 FTIR 研究	183
5.4	新鲜生物质热解气化机理的 XRD 研究	205
5.5	新鲜生物质热解气化机理的 SEM 研究	219
5.6	新鲜生物质热解气化机理的等效阻值模型	230
5.7	本章小结	233
6	新鲜生物质固定床热解气化制取富氢燃料气的试验 研究	235
6.1	引言	235
6.2	试验系统及方法	236
6.3	新鲜生物质固定床热解气化试验安排及结果	238

目 录

6.4	热解气化产物正交试验结果分析	246
6.5	热解气化气体组分正交试验结果分析	254
6.6	本章小结	264
7	新鲜生物质热解气化过程的神经网络模拟	266
7.1	引言	266
7.2	神经网络模型	267
7.3	BP 网络.....	270
7.4	MATLAB 中新鲜生物质热解气化过程 神经网络模拟的实现	276
7.5	本章小结	282
8	主要结论	283
8.1	结论	283
8.2	本书的主要创新点	286
8.3	今后的研究方向	287
	参考文献.....	288
	后记.....	307

1 绪 论

1.1 引言

能源和环境是人类赖以生存和发展的两个基本条件。从某种意义上讲,人类的文明史就是一部开发利用能源的历史,化石能源(煤炭、石油和天然气)的大规模开发利用引起了产业革命,造就了当代巨大的物质文明,但同时也产生了大气污染、全球变暖和臭氧层被破坏等严重环境污染问题,目前能源和环境已成为人类所面临的两个重大问题。

随着世界经济的持续发展和人口的不断增长,促使对能源的需求日益增加,按照以往的能源发展惯性推测,2025年世界能源总耗量将是1990年的2倍,2050年将是1990年的3倍,而2100年将是1990年的4倍或5倍,目前被认为发展中国家将是这种增长的主体,这些国家的总能源使用量将在2050年左右超过工业化国家,且到2100年时会占全球能源的 $\frac{2}{3}$ 或更多(目前约为 $\frac{1}{3}$)^[1]。这种能源需求仅仅依靠增加化石能源的开采是很难满足的,这不仅涉及煤炭、石油和天然气资源的有限性,而且危及人类生存环境。化石能源作为人类可持续发展战略的重要因素,在供应和利用方面存在一些不可忽视的问题。一方面,化石能源的利用推动了人类社会的发展,但却面临着耗尽的危机。日本《能量》杂志的一份研究报告认为,1998年世界原油的确认储量为10 347亿桶,1998年世界原油产量为242亿桶(平均每天6 621万桶),若按1998年的产量开采,只能供人类开采43年;1998年世界天然气的确认储量约为5 145兆立方英尺,1998年世界天然气产量约

为 82.6 兆立方英尺,若按 1998 年的产量开采,只能供应人类开采 62 年,这表明石油和天然气将在 21 世纪中叶趋于枯竭。煤炭资源相对比较丰富,据世界能源大会提供的资料,世界煤炭探明的储量约为 984 200 Mt,1999 年世界煤炭产量为 4 345 Mt,可见煤炭的探明可采储量可供人类开采 200 余年^[2]。另一方面,化石能源的大量使用,释放出大量的粉尘、CO₂、SO_x、NO_x等有害物质,已引起了日益严重的环境污染问题,如破坏生物圈碳平衡,导致全球气候变暖、大气污染,酸雨和其他自然灾害频频发生,从而严重地威胁人类的生存环境。基于上述原因,迫使人类寻找一种有效途径,使化石能源的开发利用对环境的影响降低到最低限度并开发利用可再生能源。提高能源利用效率和开发可再生能源已成为世界能源可持续发展战略的重要组成部分。世界能源研究理事会的研究认为,尽管随着科学技术的发展,还将发现更多的油气田,但是化石能源在 21 世纪将让位于可再生能源却是发展的必然趋势^[2]。图 1-1 是文献^[1]给出的世界能源结构的变化趋势。从图 1-1 可以看出,进入 21 世纪后可再生能源所占比例在逐渐增加。

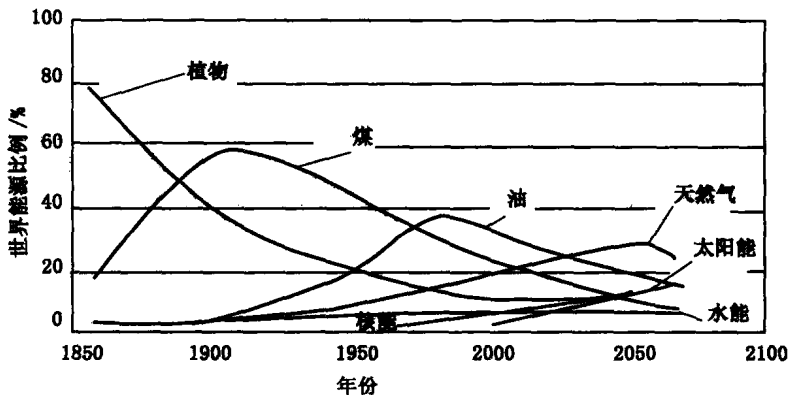


图 1-1 世界能源结构的变化趋势图

可再生能源主要指生物质能、水能、太阳能、风能、地热能等能源。可再生能源一般为碳或非碳能源,对环境的影响远比化石能源小,具有清洁性和可再生性,是实施可持续发展战略不可缺少的组成部分。

我国作为世界上最大的发展中国家,面临人口、资源和环境的巨大压力。能源和这三个制约因素密切相关。从可持续发展的观点看,能源是我国实现现代化的一个长期制约因素,需要几代人的努力才能解决,其主要问题是:① 结构性矛盾。人均能耗低而能源强度高。我国拥有世界第三大能源系统,根据国家统计局发布2004年一次能源产量1 846 Mtce(百万吨标准煤),其中煤炭1 956 Mt,原油175 Mt,天然气40 770 Mm³,发电量2 187 000 MkW·h。一次能源消费量居世界第二位,但人均能耗水平很低,不到世界人均的1/2。另一方面,我们的能源强度远高于世界平均水平^[202~205]。② 人均能源资源不足。中国人均能源可采储量远低于世界平均水平。2000年人均石油可采储量只有2.6 t,人均天然气可采储量1 074 m³,人均煤炭可采储量90 t,分别为世界平均水平的11.1%、4.3%和55.4%^[206]。③ 农村商品能源短缺。目前,中国大部分农村居民生活用能主要靠生物质能,还有几千万人还没有用上电。④ 以煤为主的能源结构面临严峻挑战。我国是世界上少数几个能源以煤为主的国家之一,也是世界最大煤炭消费国。2004年,煤炭消费量达到1 870 Mt左右^[7,202],以煤为主的能源结构给环境和运输造成愈来愈大的压力。2003年,SO₂的排放量为2 158.7万t,其中70%以上为燃煤排放。按照联合国环境规划署2004年12月10日的统计,中国的CO₂排放量占全球排放量的13%,全球排名仅次于美国^[207]。莱茵—威斯特法伦经济研究所预计,到2020年,中国排放的CO₂总量将达到5 500 Mt,其中85%为燃煤排放^[4,6~7]。我国是发展中的人口大国,随着经济的持续发展和人口的增长必然需要大量的能源,我国的现代化建

设如果走发达国家之路,到 2010 年我国人口将达到 13.5 亿,若人均耗能能达到欧洲目前的 5 tce 水平,则年需要能源 6 750 Mtce,而达到目前美国的人均 10 tce 的水平,则年需要能源 13 500 Mtce^[5]。如此巨大的能源消耗量,如果仍然是目前的能源消费结构必会带来严重的环境问题。因此,开发和利用对环境友好的新能源和可再生能源得到了包括我国在内的世界各国的重视。

我国是世界上可再生能源资源最好的国家之一,但在整个商业用能中可再生能源所占的比例很小,为了进一步推动我国可再生能源事业的发展,早在 1995 年国务院就批准了原国家经贸委、国家计委和科委共同提出的《1996~2010 年新能源和可再生能源发展纲要》成为指导中国新能源和可再生能源事业发展的纲领性文件。2005 年 2 月 28 日,全国人大常委会以高票通过了《中华人民共和国可再生能源法》,于 2006 年 1 月 1 日开始实施,标志着中国对洁净能源的开发进入到新的阶段^[8~10]。在新能源和可再生能源中生物质能以其独特的优点具有明显的优势和良好的发展前景。

1.2 生物质能资源及其开发利用的意义

生物质的概念有很多种,如吴创之等认为广义上讲生物质是植物通过光合作用生成的有机物,它的能量最初来源于太阳能^[11~12];朱清时等认为生物质指植物或动物生命体而衍生得到的物质总称^[13];Ayhan Demirbas 认为生物质是地球上一切有生命的物质^[14]等等。综合各种生物质的定义,我们认为生物质是地球上一切有生命的物质及其排泄、残留物,它的最初来源是植物通过光合作用生成的有机物。生物质能是蕴藏在生物质中的能量,是绿色植物通过叶绿素将太阳能转化为化学能而贮存在生物质内部的能量。生物质能是可再生能源,通常包括以下几个方面:一是木材及森林工业废弃物;二是农业废弃物;三是水生植物;四是油料

植物；五是城市和工业有机废弃物；六是动物粪便^[14~16]。通过合适的方法将生物质中存储的太阳能转化为可以直接利用的燃料能源是未来解决能源危机和化石燃料利用造成的“温室效应”的重要途径。所以开发利用生物质能资源，特别是将其转化为高品位的商业能源具有特别重要的意义。

1.2.1 生物质能资源及其在能源中的地位

由于地球上生物数量巨大，由这些生命物质排泄和代谢出的有机质蕴藏着惊人的能量。据生物学家估算，地球上每年生长的生物能总量约 $1.4 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^5$ Mt(干重)，相当于目前世界总能耗的 10 倍^[11~12,17~18]。

我国的生物质能资源也极为丰富，现在每年农村中的秸秆量约为 650 Mt，相当于 500 Mtce。柴薪和林业废弃物数量也很大，林业废弃物(不包括薪炭林)每年约达 37 Mm^3 ，相当于 20 Mtce。如果考虑日益增多的城市垃圾和生活污水以及禽畜粪便等其他生物质能资源，我国每年的生物质能资源达 600 Mtce 以上，扣除一部分作为饲料和其他原料，可开发为能源的生物质能资源达 300 Mtce。随着农业和林业的发展，特别是随着速生薪炭林的开发推广，我国的生物质能资源将越来越多，有非常大的开发和利用潜力^[11]。

生物质能一直是人类赖以生存的重要能源，它是仅次于煤炭、石油和天然气而居于世界能源消费总量第四位的能源，在整个能源系统中占有重要地位。在世界能源消耗中，生物质能占据 14%。欧盟国家中有 58% 的可再生能源来自木材^[16]。据联合国调查资料，东南亚各国 42% 的能源消耗来自生物质，非洲国家占 58%。我国有 8 亿农民生活在农村，秸秆和薪柴等生物质能是农村的主要生活燃料。尽管煤炭等商品能源在农村的使用迅速增加，但生物质能仍占有重要地位，1998 年农村生活用能总量 365 Mtce，其中秸秆和薪柴为 207 Mtce，占 56.7%。因此发展生物质