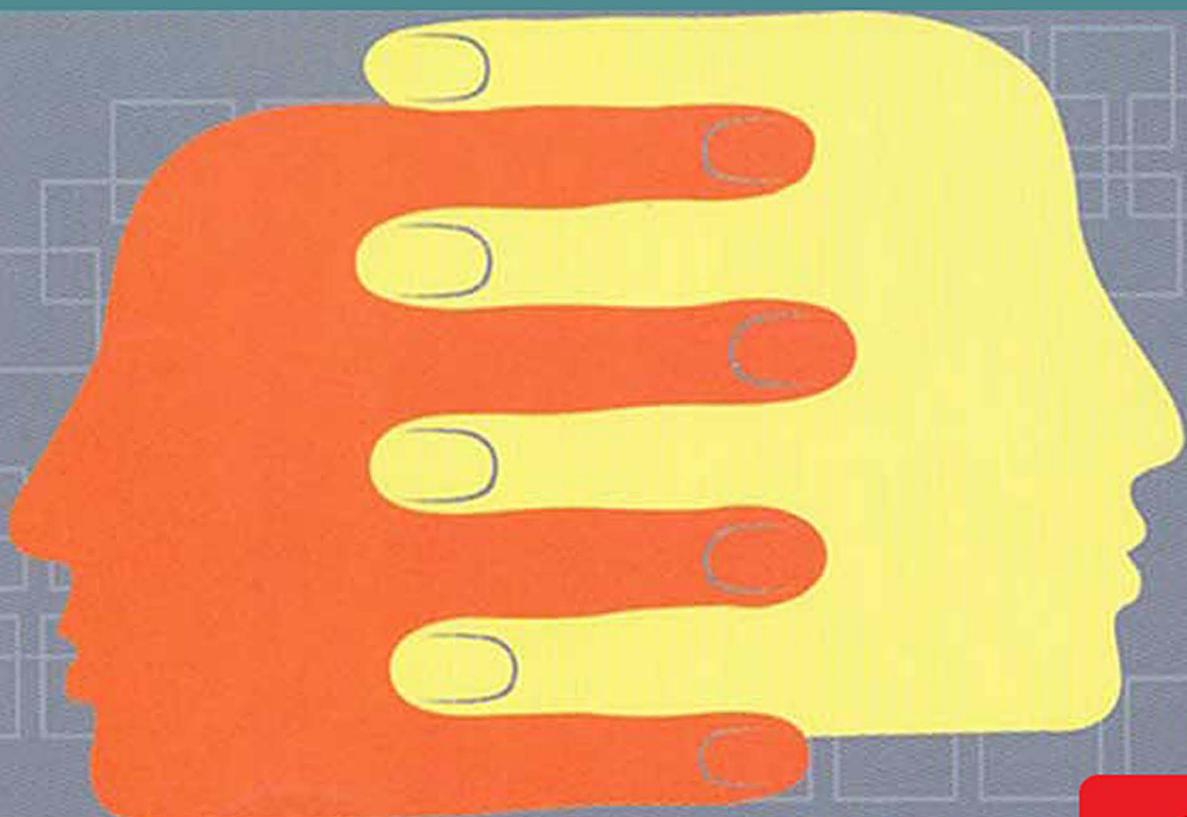


生物质水热炭化转化利用技术

郭淑青 董向元 著



郑州大学出版社



内容提要

本书介绍了生物质水热炭化转化利用技术,特别是针对几种典型生物质的水热炭化过程参数、产物分布、产物理化特性、反应水溶液循环利用和产物稳定性评价等关键问题进行了探讨。本书可作为高等院校热能工程、工程热物理等专业高年级本科生、研究生的教学参考书,也可供相关研究领域的科研人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

生物质水热炭化转化利用技术/郭淑青,董向元著. —郑州:
郑州大学出版社,2016.8

ISBN 978-7-5645-2988-8

I. ①生… II. ①郭…②董… III. ①低温炭化-热
降解-研究 IV. ①TQ037

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 080124 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:张功员

全国新华书店经销

郑州市诚丰印刷有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:9.25

字数:216 千字

版次:2016 年 8 月第 1 版

邮政编码:450052

发行电话:0371-66966070

印次:2016 年 8 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978-7-5645-2988-8

定价:26.00 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换



前 言

生物质水热炭化技术是近年来备受关注的一项生物质热化学转化技术,该技术具有操作简单、反应条件温和、可以不加除了水以外的任何催化剂、原料不需干燥等优点,固体产物具有广泛用途,可用作燃料、土壤调理剂、气化与热解的原料和功能性碳材料等。本书针对生物质水热转化过程参数、产物分布与理化特性演变、反应水溶液循环利用和产物稳定性评价等关键技术进行了深入的研究。

本书详细介绍了生物质水热炭化转化利用技术,包括水热炭化、水热液化和水热气化,并对水热转化技术的国内外发展现状和发展趋势进行了总结。针对典型农业废物小麦秸秆、玉米秸秆,林业废物法国梧桐树叶,城市绿化废物黑麦草,系统分析了其在水热炭化过程中,在不同反应条件下(反应温度、停留时间和液固比下),固体、液体和气体产物的分布规律。对于固体产物,采用元素分析、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、热重分析仪(TG-DTG)详细表征了其化学组成、特征官能团、微晶结构和热稳定性。并深入分析了不同生物质在水热炭化过程中的降解行为,给出了小麦秸秆水热反应动力学分析。对于液体产物,采用碘量法、高效液相色谱-质谱联用分析仪、离子色谱法定量分析了还原糖、糠醛、5-羟甲基糠醛和乙酸等组分的浓度变化,为生物质水热炭化转化反应路径和机理的理解与掌握提供参考。水是生物质水热炭化必备的反应物,同时也起到溶剂和催化作用。反应水溶液的合理利用对水热炭化技术的工业推广和降低处理费用十分关键,针对反应水溶液组成成分的特点,着重分析了将反应水溶液再次作为水热炭化反应溶剂循环利用对固体产物分布和理化特性的影响,并以反应水溶液中主要组分还原糖为代表,分析了反应水溶液中糖类化合物对生物质水热炭化产物形成的作用机制。同时,因反应条件和原料特性的不同,固体产物用途也有所不同,如作为土壤调理剂,对其在土壤中稳定性的研究与评价也是必要的。结合几种固体产物在培养过程中和在土壤中的稳定性和植物发芽率,对目标产物的合理应用和评价给出了科学参考。

在本书编写过程中,作者曾得到同事和同行的鼓励和支持,同时也得到了

相关硕士研究生的关注,借此机会向所有给予支持和帮助的同仁们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中难免有疏漏错误之处,敬请广大读者指正。

本书的研究内容得到了国家自然科学基金项目(编号为 51206194)、河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(编号为 2013GGJS-115)、河南省科技厅科技攻关计划项目(编号为 162102210252)、郑州市科技局科技攻关计划项目(编号为 153PKJGG130)的资助,在此一并致以诚挚的谢意!

作 者

2016 年 1 月



目 录

第1章 概论	1
1.1 生物质	1
1.1.1 生物质的概念	1
1.1.2 生物质的化学组成	1
1.2 生物质能转化技术	2
1.2.1 物理转化	4
1.2.2 化学转化	5
1.2.3 生物转化	7
1.3 生物质水热处理技术	8
1.3.1 水热处理技术简介	8
1.3.2 生物质水热处理技术研究现状	9
1.4 生物质水热炭化技术研究热点、存在的问题及展望	12
1.4.1 研究热点	12
1.4.2 存在的问题及展望	14
1.5 本书的主要内容	14
第2章 生物质水热炭化产物分布	20
2.1 麦秆水热炭化产物分布	20
2.1.1 温度对麦秆水热炭化产物分布的影响	20
2.1.2 时间对麦秆水热炭化产物分布的影响	21
2.1.3 液固比对麦秆水热炭化产物分布的影响	22
2.2 玉米秸秆水热炭化产物分布	23
2.2.1 温度对玉米秸秆水热炭化产物分布的影响	23
2.2.2 时间对玉米秸秆水热炭化产物分布的影响	24
2.2.3 液固比对玉米秸秆水热炭化产物分布的影响	25
2.3 法国梧桐叶水热炭化产物分布	25
2.3.1 温度对法国梧桐叶水热炭化产物分布的影响	26

2.3.2	时间对法国梧桐叶水热炭化产物分布的影响	26
2.3.3	液固比对法国梧桐叶水热炭化产物分布的影响	27
2.4	黑麦草水热炭化产物分布	28
2.4.1	温度对黑麦草水热炭化产物分布的影响	28
2.4.2	时间对黑麦草水热炭化产物分布的影响	28
2.4.3	液固比对黑麦草水热炭化产物分布的影响	29
2.5	水热炭化固体产物产率预测	30
第3章	生物质水热炭化固体产物表征	33
3.1	麦秆水热炭化固体产物	33
3.1.1	碳含量和固碳率	33
3.1.2	傅里叶红外光谱(FTIR)表征	35
3.1.3	X射线衍射(XRD)表征	37
3.1.4	扫描电镜(SEM)表征	38
3.1.5	热重(TG-DTG)分析	39
3.1.6	反应路径分析	41
3.2	玉米秸秆水热炭化固体产物	44
3.2.1	碳含量和固碳率	44
3.2.2	FTIR 表征	47
3.2.3	XRD 表征	48
3.2.4	SEM 表征	49
3.2.5	TG-DTG 分析	50
3.3	法国梧桐叶水热炭化固体产物	52
3.3.1	碳含量及固碳率	52
3.3.2	FTIR 表征	53
3.3.3	XRD 表征	55
3.3.4	SEM 表征	57
3.4	黑麦草水热炭化产物分布	59
3.4.1	固碳特性分析	59
3.4.2	FTIR 表征	60
3.4.3	XRD 表征	62
3.4.4	SEM 表征	64
3.5	生物质水热炭化产物特性预测	66
第4章	生物质水热炭化液体产物分析	72
4.1	麦秆水热炭化液体产物	72
4.1.1	还原糖	72
4.1.2	乙酸	74
4.1.3	糠醛、5-羟甲基糠醛	76

4.2	法国梧桐树叶水热炭化液体产物	80
4.2.1	还原糖	80
4.2.2	乙酸	81
4.2.3	糠醛、5-羟甲基糠醛	82
4.3	黑麦草水热炭化液体产物	85
4.3.1	还原糖	85
4.3.2	乙酸	86
4.3.3	糠醛、5-HMF	87
第5章 麦秆水热炭化反应水溶液循环利用		91
5.1	反应水溶液循环利用产物分布	91
5.2	反应水溶液循环利用固体产物表征	92
5.2.1	元素分析和固碳率	92
5.2.2	傅里叶红外光谱(FTIR)表征	95
5.2.3	X射线衍射(XRD)表征	96
5.2.4	热重(TG-DTG)分析	99
5.3	反应水溶液循环利用液体产物	100
5.4	葡萄糖水溶液环境下麦秆水热炭化	102
5.4.1	产物分布	102
5.4.2	固体产物化学结构	103
5.4.3	固体产物热稳定性	106
5.4.4	水溶有机物浓度分布	106
第6章 水热炭化产物稳定性评价		111
6.1	室内培养稳定性	111
6.1.1	pH值的变化	113
6.1.2	C/N比和WSC/N _{org} 的变化	113
6.1.3	CO ₂ 释放率的变化	114
6.1.4	NH ₄ ⁺ -N和NO ₃ ⁻ -N浓度的变化	115
6.1.5	种子发芽系数(GI)的变化	116
6.1.6	化学特性与腐熟度的相关性分析	118
6.1.7	小结	118
6.2	土壤中稳定性评价	119
6.2.1	温度的变化	119
6.2.2	pH值的变化	121
6.2.3	固相C/N比的变化	122
6.2.4	WSC/N _{org} 的变化	123
6.2.5	NH ₄ ⁺ -N和NO ₃ ⁻ -N浓度的变化	125
6.2.6	CEC/T-C的变化	126

6.2.7 种子发芽系数(<i>GI</i>)的变化	127
6.2.8 小结	131
6.3 不同水热炭化产物在土壤中的物质变化	132
6.3.1 温度的变化	133
6.3.2 C/N 比的变化	135
6.3.3 木质素的变化	136
6.3.4 纤维素的变化	138
6.3.5 小结	139

1.1 生物质

1.1.1 生物质的概念

从广义上来说,生物质是指一切利用光合作用而形成的有机物质,包括地球上所有的动物、植物和微生物,以及由它们所产生的排泄物和代谢物。狭义上的生物质是指来源于农作物、树木和其他植物的有机物^[1]。

1.1.2 生物质的化学组成

生物质的种类繁多,来源广泛,其化学组成成分也各不相同。其主要成分有纤维素、半纤维素、木质素、淀粉、蛋白质、烃类(包括萜类)等^[2]。木质纤维素类生物质主要由纤维素、木质素以及半纤维素组成,典型的代表有树木、草本植物等,它们的组成成分中三种物质的比例各不相同。其他种类的生物质其组成成分也各有差异,如污泥和家畜类粪便中蛋白质和脂质含量较高,谷物中淀粉含量较大等。因此,生物质的种类不同,其成分也不同。从能源利用的方面来说,全纤维素类生物质具有很大的利用潜能。同时,由于生物质的组成成分各异,导致其反应特性也各不相同,因此,在利用生物质能时针对不同种类的生物质选择合理的能量转换方式十分重要。

1.1.2.1 纤维素

纤维素是由 D-葡萄糖结构单元通过 β -葡萄糖苷键连接而成的高分子化合物。它的化学结构分子式为 $(C_6H_{12}O_5)_n$, 其中 n 是聚合度,数值可达几千至几万。纤维素完全水解后生成 D-葡萄糖(单体),部分水解生成纤维二糖 [β -D-葡萄糖基-(1,4)- β -D-葡萄糖,二糖]、纤维三糖(三糖)等 $n=4 \sim 10$ 的多糖。纤维素是组成植物细胞壁的主要成分,不溶于水及一般有机溶剂,耐酸碱性也很强,具有晶体结构。棉花的纤维素含量几乎为 100%,木材中纤维素平均含量为 40% ~ 50%,另外,麦秆、甘蔗渣中都含有丰富的纤维素。图 1-1 为纤维素的结构式^[3]。



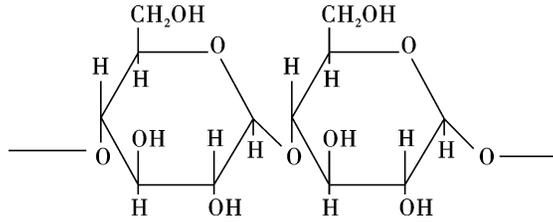


图 1-1 纤维素的结构式

1.1.2.2 半纤维素

半纤维素是由 D-木糖基、D-阿拉伯糖基、D-甘露糖基、D-半乳糖基、D-葡萄糖基等构成的复合聚糖。戊糖多于己糖,平均分子式表示为 $(C_5H_8O_4)_n$ 。与纤维素有规律的链状结构不同,半纤维素含有支链结构,聚合度为 50 ~ 200,低于纤维素的聚合度。因此,纤维素与半纤维素相比,易于分解,大多可溶于碱溶液。木聚糖是半纤维素的主要组成成分,它是由 D-木糖结构单元通过 1,4 糖苷键缩合形成的多糖。半纤维素中还含有葡糖甘露聚糖(D-葡萄糖和 D-甘露糖以 3 : 7 的比例结合而成)、半乳糖葡糖甘露聚糖(D-半乳糖、D-葡萄糖和 D-甘露糖以 2 : 10 : 30 的比例结合而成,该比例随部位的不同而有所不同)等。

半纤维素是植物细胞壁的组成成分之一,与纤维素相比,它是相当容易被水解的。图 1-2 为半纤维素的结构式^[4]。

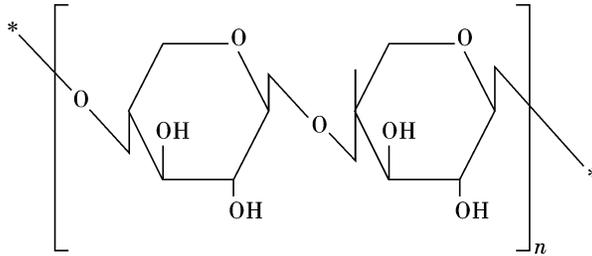


图 1-2 半纤维素的结构式

1.1.2.3 木质素

木质素是以苯丙烷及其衍生物为结构单元构成的高分子化合物,它们的结合方式极其复杂,其结构至今还未研究清楚。图 1-3 为推测的木质素的结构式^[5]。木质素也是植物细胞壁的重要组成成分,在植物中,木质素广泛存在,其含量仅次于纤维素。由于木质素具有立体结构,而且难以被微生物及化学试剂分解,所以具有构成植物骨骼和保护植物的功能。

1.2 生物质能转化技术

生物质能是指贮存在生物质中的化学能,它直接或间接来源于太阳能,因此,生物质

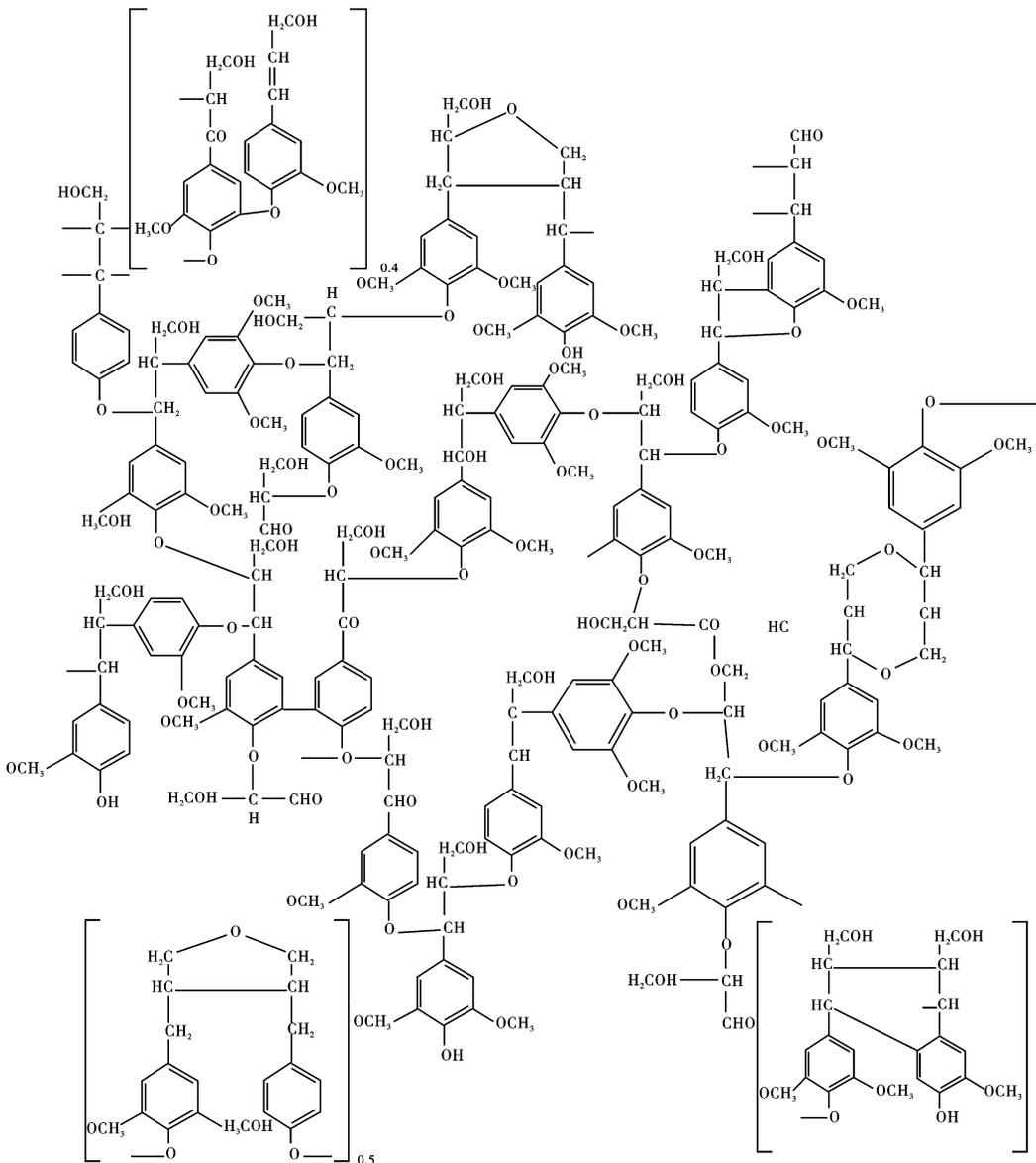


图 1-3 木质素的结构式

能源是一种取之不尽、用之不竭的可再生能源。生物质能源具有来源丰富、可替代化石燃料、清洁、低碳环保和可再生性等优点。

目前生物质能的转化技术主要可分为物理、化学、生物三大类^[6-9],可转化为热能或电能、固体燃料、液体燃料和气体燃料等二次能源。生物质能转换的方式涉及固体成型燃料、直接燃烧、热解、气化、液化、酯交换、水热处理、发酵等。图 1-4 为目前生物质能的主要转化方式^[10]。

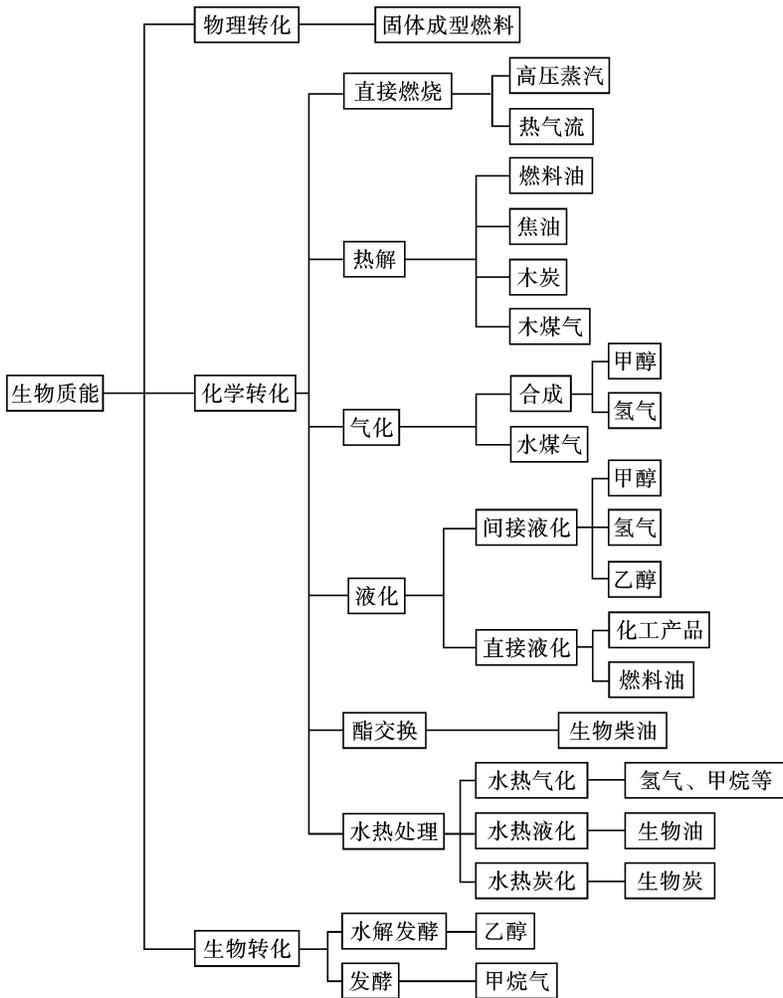


图 1-4 生物质能的主要转化方式

1.2.1 物理转化

生物质能物理转化主要是指生物质的固体成型燃料技术,它是生物质能利用的一个重要方面。生物质固体成型燃料技术就是先将生物质粉碎至一定的大小,以生物质中的木质素充当黏合剂,在一定温度和高压条件下压缩成一定形状的成型燃料^[6]。物理转化解决了生物质形状不规则、密度小且较松散、贮存和运输不方便等缺点,提高了生物质的利用效率,燃烧特性得到明显改善,但该技术在实际推广过程中,在生产设备的可靠性、生产能力与能耗等方面仍存在一系列问题。

1.2.2 化学转化

生物质能的化学转化主要包括直接燃烧、热解、气化、液化、酯交换和水热处理等^[7]。

1.2.2.1 直接燃烧

直接燃烧是一种古老的利用生物质原料生产热能的技术,也是我国农村使用生物质能的主要形式,燃烧过程中产生的热量可被用来生产电能或集中供热。生物质直接燃烧的方式主要包括炉灶燃烧、联合燃烧、固型燃烧和垃圾焚烧四种,其直接燃烧一般经过预热干燥、热解、挥发分燃烧、固定碳燃烧四个过程。生物质直接燃烧常见的应用是生物质直接燃烧发电技术。

生物质直接燃烧作为一种最古老的生物质开发利用方式,具有如下特点^[10]:

(1)在生物质燃烧的整个循环过程中可以实现 CO_2 的零排放,不会有多余的 CO_2 排入大气,有利于缓解温室效应。

(2)生物质的燃烧产生的灰渣等可以被再度利用。

(3)生物质直接燃烧可以实现生物质资源的大规模、快速利用,并且成本较低。

因此寻求经济、方便、高效的生物质直接燃烧技术将会产生更好的经济和社会效益。

1.2.2.2 热解

生物质热解技术是生物质能利用的一种重要方式,尤其随着人们对热解产物研究的不断深入,热解技术的研究和应用越来越受到人们的重视。生物质热解是生物质在隔绝空气的条件下对其进行热处理,使其受热分解,从而得到气体、液体、固体产品的一种方法。所得目标产物气体、液体、固体产品的比例由反应条件而定^[11-12]。

由于生物质的组成成分和结构多样,生物质热解是一种包括众多连续和同时发生的复杂的热化学反应过程,其反应过程中既包含有分子间的断裂、异构化,又有小分子的聚合等反应。按照升温的过程生物质热解可大致分为以下几个阶段:

(1)生物质被加热到 $100 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,此阶段生物质只发生物理变化,主要是失去水分。

(2)生物质被加热到 $150 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,此阶段生物质开始产生气体,如 CO_2 、 H_2 、 CH_4 等,同时还会有有机物产生。

(3)生物质被加热到 $300 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,此阶段有大量的气体产生,有机气体进一步分解,同时还会产生大量的焦油。

(4)生物质被加热到超过 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,此阶段仍会有气体产生,该气体来自于生物质原料的一次裂解或中间产物的二次裂解。

影响热解的主要因素有温度、加热速率、压力、停留时间、物料特性等。根据升温速率的不同,常见的热解工艺可分为低温慢速热解、中温快速热解、高温闪速热解。低温慢速热解的温度一般低于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$,产物主要以生物质炭为主;中温快速热解是在传统热解技术上发展起来的一种技术,其温度一般在 $500 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$,产物以生物质油为主,中温快速热解获得的液体燃料含氧量高但热值低,需进一步处理才能有效利用,如果能改进生

产工艺,生产出含氧量低,热值高的产品,此项工艺将有很大的发展潜力^[13];高温闪速热解的温度一般控制在 700 ~ 1100 °C,生成的产物主要以可燃性气体为主。

在今后,热解技术将具有巨大的发展与应用前景,与气化、燃烧相比生物质热解技术具有以下特点:

(1)热解的一次性产品包括固相、液相和气相三种,其中固相产品可用作化工生产所需的生物质炭,液相产品经过一定的加工处理后可替代化工产品,气相产品可直接用作燃料气等。如果在热解时采用不同的加热温度与时间,可调节三种产物比例。

(2)从总能量利用上来看,热解效率最高,可以达到 99%。

(3)由于热解装置比较简单,一次性投资少,操作起来方便(常压下温度范围为 500 ~ 900 °C),便于局部推广。

1.2.2.3 气化

生物质气化技术是热化学处理技术的一种,它是指在提供一定的氧气或空气的条件下,靠生物质自身部分燃烧产生的热量使其发生热裂解,并将热裂解后所剩余的炭与氧气或水蒸气发生反应,从而再生成部分可燃性气体的过程^[14]。因此,气化过程总是兼有热解过程,其产品也掺杂有热解的产物。

生物质气化过程和常见的燃烧过程不同,二者的主要区别是:气化过程只供给热化学反应所需的那部分氧气,原料发生部分燃烧,气化后的产物是 H₂、CO 和 CH₄ 等可燃性气体;而燃烧过程是生物质原料在充足的氧气下充分燃烧,燃烧后的产物是 CO₂ 和水蒸气等不可燃的烟气,其目的是直接获得热能。

生物质气化原理与煤的气化类似,一般经过氧化、还原、干馏和干燥四个阶段。生物质气化产物的主要成分为氢气、一氧化碳和甲烷等,其可作为燃气燃烧,也可作为原料合成液体燃料等。影响气化的因素很多,主要有生物质原料的粒径、气化剂的种类、生物质与气化剂的比率、生物质原料的前处理、温度、压力、催化剂等。

生物质气化技术常见应用的有生物质气化发电技术、生物质气化集中供气技术、生物质气化合成技术等。生物质气化发电技术是利用生物质产生的燃气用来发电的技术,所用的发电装置一般为内燃机或燃气轮机。生物质气化集中供气技术主要是指以秸秆为原料,以自然村为单元的炊事燃气供应系统,这是一种较早的生物质利用技术,目前,在我国的一些农村仍然采用这项技术。生物质气化合成技术是将生物质气化后的燃气利用化学方法合成新的气体原料的技术。生物质气化设备的选取是生物质气化技术的关键,常见的设备有固定床气化炉和流化床气化炉。由于气化工艺的不同,生成的产物主要有甲烷、一氧化碳、氢气、氮气和二氧化碳,可用来合成气体或液体燃料等。

生物质气化技术由于自身的特点,仍存在着如下问题:

(1)当使用空气作为气化剂时,生成的产物中含有大量的 CO 和 N₂,安全性能差并且产物热值低。

(2)有些生物质原料不利于气化,使生成的产物中焦油含量较高,易造成管网和末端设备的堵塞,影响正常使用。

(3)由于气化生成的产物的热值低、气体量大,要想处理到标准要求,需要的燃气净化设备庞大,工程造价成本提高。

(4)气化后可被利用的只有燃气,无副产品产生,造成运行成本较高,并且燃气净化过程中会造成二次污染。

只有更好地改善这些问题,生物质气化技术才能更好地造福人类。

1.2.2.4 液化

生物质能作为唯一可转化为液体燃料的可再生能源,正日益受到重视。生物质液化是指生物质在一定的温度和压力条件下,加入催化剂催化,使其转化成生物油或燃料乙醇等液体燃料的过程^[15]。生物质液化可分为直接液化和间接液化。直接液化是在一定温度、压力和催化剂的条件下,将生物质与一定量溶剂混合放入高压反应釜中,抽出真空或通入保护气体,将生物质转为液体产品的过程。直接液化根据压力的不同,又可分为高压直接液化和低压(常压)直接液化。间接液化是指先将生物质气化成气体后,然后再将气体催化合成液体产品的过程。由于间接液化反应过程较为复杂,因此实际应用还比较少。目前,生物质液体燃料主要包括燃料乙醇、生物柴油和二甲醚等。

1.2.2.5 酯交换

酯交换是指以植物油为原料与甲醇或乙醇等短链醇在催化剂或无催化剂存在的超临界甲醇状态下进行酯交换反应,生成生物柴油(脂肪酸甲酯)并获得副产物甘油的技术^[16]。

1.2.2.6 水热处理

近年来,水热处理技术作为一种有效的生物质能转化技术越来越受到人们的关注。它是在一定的温度和压力条件下,在反应器中将生物质与超临界或亚临界水直接混合反应生成固体、液体、气体三相产物的过程^[17],目标产物的性质主要取决于实验参数的选择。由于该技术对生物质原料的含水量没有严格要求,在反应前无须进行干燥处理,因此,可在获得较高生物质转化率的同时,降低转化成本。

1.2.3 生物转化

生物质能的生物转化是指在微生物或酶的作用下,将生物质原料转化成气体和液体产品的过程。生物转化常见的技术有厌氧发酵制取沼气技术和发酵制乙醇技术等^[18]。厌氧发酵制取沼气是微生物通过分解有机物获得自身生长繁殖所需的物质和能量,同时产生甲烷、二氧化碳等气体的过程,它实质上是微生物自身的物质代谢和能量转化过程。厌氧发酵制取沼气可分为水解阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷三个阶段,这三个阶段相互依赖和连续进行,并保持动态平衡。目前,厌氧发酵制取沼气技术的主要研究方向是寻找新的沼气菌类。发酵制乙醇是以糖类、淀粉、纤维素等为原料,通过微生物发酵制取液体燃料乙醇的技术。目前,利用生物质发酵生产液体燃料乙醇的技术主要分为糖发酵生产乙醇、淀粉发酵生产乙醇以及转化纤维素生产乙醇。纤维素发酵制取乙醇是制醇领域最热点的技术。纤维素制乙醇方法主要有浓硫酸水解法、稀硫酸水解法、浓盐酸水解法及酶水解法。其中稀硫酸水解法已达到工业化水平,酶水解法还在大力研究中,而浓硫酸和浓盐酸水解法已通过实验研究阶段。

1.3 生物质水热处理技术

1.3.1 水热处理技术简介

自 20 世纪 70 年代,Modell 指出亚/超临界水在氧化、水解和水热过程中具有特殊性以来,国内外学者对此进行了大量研究。在正常大气压下(0.1 MPa),水在 100 °C 时沸腾,体积膨胀约 1000 倍。如果压力升高,水的沸点也随之升高,生成的水蒸气由于被压缩自身膨胀率变小。当压力达到 22.1 MPa 时,水的沸点为 373 °C,此时生成的水蒸气密度与水的密度相同,膨胀率为 1,即液体与气体之间已无区别,在此压力以上水不会发生沸腾,这时水的温度和压力(373 °C, 22.1 MPa)称为水的临界温度和临界压力。处于临界状态附近(超临界或亚临界)的水,其密度、溶解性、电导率等性质都发生了很大的变化,具有较高的反应活性,可作为绿色的环境友好溶剂和催化剂,从而减少或替代对环境有害溶剂或催化剂的使用^[19-21]。

生物质水热处理技术是利用超临界和亚临界的水的特殊性质,在特定的温度和压力下,在反应器中直接将生物质和水按一定比例混合反应生成气体、液体、固体三相产物的过程^[17]。在此过程中,生物质主要发生以降解为主的热解、水解和溶解反应以及有氧参加的氧化反应,具有反应速度快、设备体积小、处理范围广、效率高、无二次污染、节约能量和便于固液分离等优点^[22,23],并且该技术对生物质原料的含湿量没有严格要求,反应前无须进行干燥处理,生物质转化率高,转化成本低。目标产物的组成和比例由反应参数确定,根据目标产物的不同,将水热处理分为水热气化、水热液化和水热炭化。图 1-5 为生物质在亚/超临界水中的转化区域^[24]。

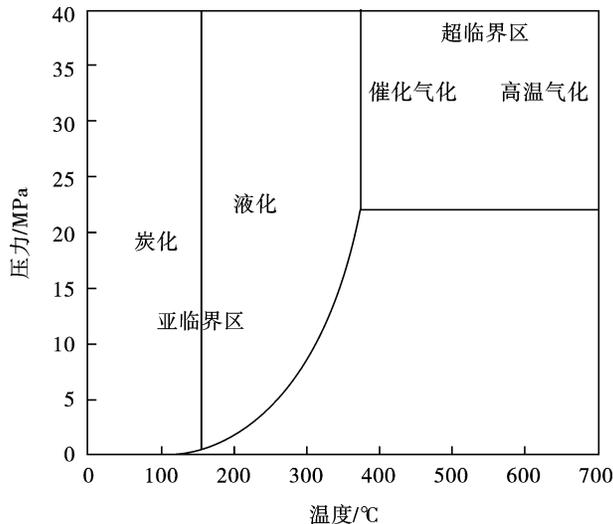


图 1-5 生物质在亚/超临界水中的转化区域



1.3.2 生物质水热处理技术研究现状

1.3.2.1 生物质水热气化技术

生物质水热气化是指使生物质原料在 400 ~ 700 °C、16.5 ~ 35 MPa 和一定停留时间条件下与超临界水发生反应,生成以 H₂、CH₄、CO 和 CO₂ 为主的气体以及少量的液态产物的过程^[24]。其中气态产物中 H₂ 的体积分数可达 50% 以上,并且反应过程中不会产生二次污染,是一种高效的制氢技术。液态产物中则含有酚类化合物、羟甲基糠醛、糠醛、有机酸和少量醇类物质,通过脱盐净化处理实现轻质油和无机矿物分离^[25],轻质生物油进行品位提升后再利用,无机矿物则可作为 N、P、K 肥料施用。根据工艺形式的不同,生物质水热气化可以分为连续式、间歇式和流化床三种主要工艺^[26]。连续式升温速率快,反应时间段,适用于工业化生产,但易结渣、堵塞设备;间歇式反应器装置相对简单,适用于多种反应物料,但反应机理复杂,升温速率较慢,仅适合小规模生产;流化床工艺得到的气体转化率相对较高,焦油含量低,但是工艺成本较高,设备复杂不易操作。

吕友军等^[27]选取了 7 种典型的农林废弃物,利用连续管流式反应系统对它们进行水热气化(650 °C, 25 MPa)研究,结果发现麦秸秆、玉米芯、高粱秸秆气化率达到了 95.8%,而玉米秸秆的气化率仅为 59%,这主要是由于不同生物质的组成成分差异造成的。

夏威夷大学夏威夷自然能源研究所^[28],对生物质马铃薯废弃物进行水热气化研究,在 724 °C、28 MPa 条件下,同样以活性炭做催化剂,在特定的反应器中反应,得到的气体组成:H₂ 为 32%,CO 为 1%,CO₂ 为 44%,CH₄ 为 21%;碳元素气化率 79%^[29]。

由于生物质的种类繁多,组成成分复杂,为了进一步研究反应机理,不少学者对生物质模型化合物的水热气化进行了研究。

Kruse 等^[30]研究了纤维素的水热气化过程,将纤维素放入连续管流式反应器中,在 500 °C、30 ~ 50 MPa 条件下发生水热反应,指出纤维素水热气化分为三个过程:在 0 ~ 200 °C,纤维素水解生成葡萄糖或果糖;在 220 ~ 250 °C,生成的葡萄糖、果糖的 C-C 键解聚生成糠醛、酸和酚等;在达到 300 °C 以后,短链的醛和酸反应生成气体,酚类化合物生成焦油及非溶性糖类化合物。

关宇等^[31]对纤维素、半纤维素和木质素的水热气化进行了研究,采用间歇式反应釜,在 450 °C、27.5 MPa 条件下进行试验,结果发现纤维素最易气化,木质素最难气化,半纤维素居中。

夏威夷大学夏威夷自然能源研究所^[28],在 600 °C、35 MPa 条件下,以活性炭做催化剂,在特定的反应器中对生物质模型化合物 1.2 mol/L 的葡萄糖溶液进行试验研究,生成的气体组成:H₂ 为 29%,CO 为 10%,CO₂ 为 40%,CH₄ 为 16%,C₂H₅ 为 5%,C₃H₈ 为 2%;碳元素气化率为 100%。

灰分含量对生物质的气化产物也有一定的影响。

Yanik^[30]研究了烟秆、玉米秆、棉秆、葵花秆等的水热气化特性,选用容积 1 L 的翻转式反应釜在 500 °C 下进行试验,结果表明,其他组分含量相似,无机矿物质的含量不同,气化产物的组分明显不同。