

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.08.022

固体热载体加热生物质的闪速热解特性*

李志合 易维明 高巧春 王婧 张德俐 李永军

(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049)

【摘要】 为研究固体热载体加热条件下生物质的热解挥发特性,在一竖直下降管模拟实验台上,利用粒子图像测速技术对陶瓷颗粒与生物质粉的混合流动规律进行了实验研究,分析了生物质颗粒在下降管内停留时间的计算方法。利用固体热载体加热下降管生物质热解实验装置,在400、450、500℃热解温度对玉米秸秆进行了热解实验,并在下降距离分别为100、400、700、1200 mm位置处对热解炭粉进行了采样,利用灰分示踪法计算了其热解挥发程度。重复性实验表明各工况下的实验数据具有很好的重复性。通过实验数据与一级动力学模型的对比,发现二者之间差距较大,而在耦合生物质颗粒的运动规律后,实验数据与动力学模型吻合较好。

关键词: 生物质 固体热载体 热解特性

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)08-0116-05

Flash Devolatilization Characteristics of Biomass Particles Heated by Solid Heat Carriers

Li Zhihe Yi Weiming Gao Qiaochun Wang Jing Zhang Deli Li Yongjun

(School of Agricultural and Food Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract

To investigate biomass devolatilization characteristics heated by solid heat carriers at high heating rate, experiments on the velocity field of biomass particles were conducted with particle image velocimetry (PIV) during the flowing of ceramic balls and pulverized biomass powder in a vertical pipe. Based on the PIV experimental results, the calculation method of residence time of biomass particles was determined. Flash devolatilization experiments of corn stalk were performed with a down flow tube reactor heated by ceramic ball heat carriers at 400℃, 450℃, 500℃ and the char was collected at the drop distance of 100 mm, 400 mm, 700 mm, 1200 mm of the tube, respectively. The devolatilization percentages of the char were analyzed with ash tracer method. Results indicate that the experimental data have excellent repeatability, but the data are not agreement with the model well. The experimental data coincide with the model to great extent when the movement function of the biomass particles is involved in computation of the models.

Key words Biomass, Solid heat carrier, Devolatilization characteristic

引言

生物质颗粒的加热方式直接影响生物质的热裂

解过程^[1]。生物质快速热裂解液化工艺中,比较常见的有生物质颗粒直接与反应器壁面接触传热、气体热载体、流化介质与生物质颗粒的混合湍动传热

收稿日期: 2011-12-10 修回日期: 2012-03-01

* 国家自然科学基金资助项目(51006065)、国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA101808)和山东省自然科学基金资助项目(ZR2010EQ038)

作者简介: 李志合,副教授,博士,主要从事生物质能研究,E-mail: lizhihe@sdut.edu.cn

通讯作者: 易维明,教授,博士生导师,主要从事生物质能研究,E-mail: yiweiming@sdut.edu.cn

等。根据生物质颗粒被加热方式的不同,研究者们开发了不同结构和工艺类型的反应器。利用一种流动性较好、性质稳定的固体热载体与生物质粉在下降管内混合流动中实现高温固体热载体与低温生物质颗粒的相间传热,从而使生物质升温热解,该方法不但传热效率高,而且可以大大提高热解气体产物的冷却负荷以及热解气的纯度。根据该工艺方法,可以开发新型生物质热裂解液化反应器。李志合等利用该工艺原理设计开发了下降管生物质热裂解液化反应器,并对反应器内固体热载体与生物质颗粒之间的传热特性进行了研究^[2-3]。而在反应器开发与优化过程中,生物质热裂解机理的掌握至关重要。生物质热裂解机理是包含热裂解动力学、流动、传热传质的复杂物理化学过程。对于闪速加热条件下的生物质热裂解动力学,易维明等利用层流炉进行了大量研究,建立了热解动力学模型^[4-8]。

为研究固体热载体加热条件下生物质的热解特性,本文首先利用粒子图像测速技术 (particle image velocimetry, 简称 PIV) 测得生物质颗粒在竖直下降管中的速度分布规律,以分析颗粒的停留时间。再利用自制下降管生物质热解挥发实验装置,对玉米秸秆粉的热解程度与下降距离、停留时间的关系进行研究。通过实验数据与从层流炉研究获得的动力学模型比较,并结合生物质粉运动规律,研究热载体加热条件下下降管反应器内生物质热解的热解挥发特性。

1 实验装置与材料

1.1 实验装置

实验包括 2 部分:一部分是在透明模拟下降管实验台上^[9-10],利用 PIV 进行陶瓷球与生物质粉在下降管中混合流动的流场测试实验,其目的是获得生物质粉在陶瓷球携带下的运动规律,从而进行速度分析以获得生物质颗粒在下降管中的停留时间;另一部分在自制陶瓷球热载体加热下降管生物质热解挥发实验装置上^[11],对生物质热解挥发程度进行实验研究,即在不同热解温度(400、450、500℃)、不同颗粒下降距离(从物料入口向下 100、400、700、1 200 mm)处采集热解固体产物样品,利用灰分示踪法分析其热解挥发程度数据,以研究生物质热解程度与下降距离和停留时间的关系。

1.2 实验材料

颗粒流动实验中生物质采用玉米秸秆粉。固体热载体为陶瓷球颗粒,从淄博华光陶瓷有限公司购置,粒径 2 mm(掺杂少量 1 mm 的球体)。实验中的操作参数设定如表 1 所示。其中表头流量是指在下降

管底部料箱内的抽气流量,目的是维持管内为微负压,以模拟反应器中生物质真实热解状态。

表 1 颗粒 PIV 流场测试实验参数

Tab. 1 Operating parameters of PIV measurement

陶瓷球下料 速率/ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	生物质粉下料 速率/ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	生物质粉 粒度/目	表头流量 $/\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
10 ~ 30	0.8 ~ 1.0	60 ~ 100	9.0

在生物质热解挥发程度实验中采用的实验原料与流动实验相同。陶瓷球固体热载体与生物质粉喂入质量比为 30。

2 流动实验结果与分析

按表 1 中的操作参数,利用 PIV 进行陶瓷球与生物质粉的混合流动流场测试,实验中同时喂入陶瓷球与生物质粉,利用荧光技术区分陶瓷球与生物质粉,采集生物质粉速度数据。

2.1 生物质速度场分析

图 1 为不同下降管距离截面上生物质粉的速度分布云图。从图 1 可以看出,陶瓷球与生物质粉在下降管内混合流动过程中,生物质粉沿轴线方向的速度在所有测试实验截面上的分布基本一致。只是在靠近管壁附近,轴向速度在数值上变化比较明显,差别较大。这是由于生物质颗粒与管壁碰撞接触的相互影响,管壁的粘滞力使靠近管壁附近的颗粒速度变小,而离管壁越远,其影响越来越小。同时生物质粉的轴向速度在落料口处速度稍大,这可能是由于射流作用的影响。实验中发现生物质粉大部分集中在管中心部位,是主流。从图 1 中可以看出主流区的轴向速度基本一致。选取轴线上的数据进行分析,如图 2 所示。从图 2 可以看出,除入口附近外,沿整个下降管轴向速度变化很小。经过对云图数据分析发现,当下降距离 h 为 0 ~ 150 mm 时,轴向速度大于 0.8 m/s,平均轴向速度约为 0.9 m/s;当 h 大于 150 mm 时,轴向速度近似匀速运动。对整个管段的轴向速度进行数据处理得到该段平均速度约为 0.75 m/s。而根据主流区域轴向速度的一致性,以轴线的速度规律代替整个管道主流流动。

2.2 生物质颗粒的停留时间

在生物质快速热解液化中,生物质固相颗粒(热解半焦颗粒)停留时间越短,热解的固态产物所占的比例就越小,生物油液体产物所占的比例越高。因此生物质固相颗粒在反应器内的停留时间即热解反应时间是一个非常重要的参数。由于颗粒运动的复杂性,停留时间很难通过理论直接计算得到。根据流场测试实验得到的生物质颗粒在下降管内的速

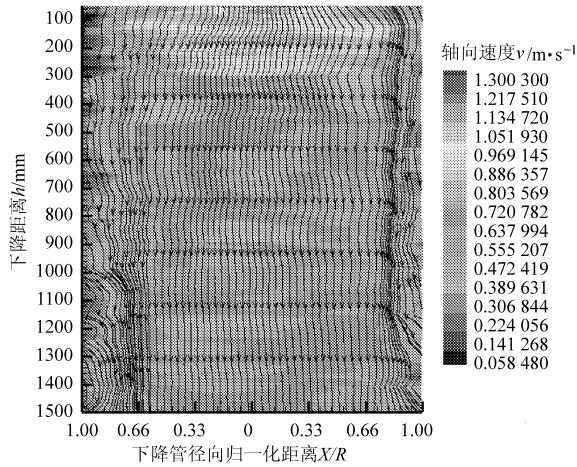


图1 下降管中生物质颗粒速度分布云图

Fig.1 Velocity nephogram at different cross sections

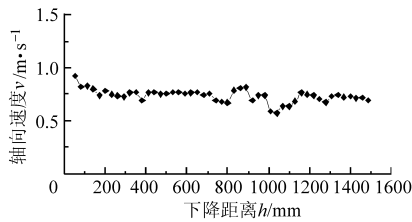


图2 下降管轴线上生物质的轴向速度

Fig.2 Axial velocity of biomass particles at pipe axis

度分布规律,可较为精确地计算生物质颗粒在下降管内的停留时间。

由于生物质落料口附近,其中心速度大约为 0.9 m/s ;而落料口向下一直到 1600 mm 下降管出口,平均速度约为 0.75 m/s 。因此颗粒在下降管内的停留时间为

$$t_b = \frac{h_1}{u_1} + \frac{h_2}{u_2} \quad (1)$$

式中 h_1, h_2 ——平均速度不同的2段管长, m

u_1, u_2 —— h_1, h_2 段的平均速度, m/s

根据式(1)计算得到生物质颗粒在下降管中的平均速度为 0.765 m/s ,该速度为生物质颗粒在下降管中流动的特征速度,从而有

$$t_b = \frac{h}{u} \quad (2)$$

3 生物质热解挥发程度

以玉米秸秆粉为原料,利用下降管生物质热解挥发实验装置,在热解温度分别为 $400, 450, 500^\circ\text{C}$ 进行热解实验,并在下降距离分别为 $100, 400, 700$ 和 1200 mm 处进行固体产物采样,采用灰分示踪法^[6-7]对所得固体产物进行热解挥发程度分析。灰分示踪法的原理是:生物质工业分析得到的挥发分、固定碳、灰分含量是稳定的数值,即一定质量的灰分必然对应一定质量的生物质。并且生物质的灰分在

热解中始终存在于残炭之中,保持恒量。因此可以利用它来进行示踪分析。具体做法是:对生物质进行多次工业分析实验,得到其灰分质量百分比 P (多次实验的平均值)。利用同批次的生物质原料进行热解实验,对收集到的炭粉多次随机取样测定其灰分含量百分比的平均值 P_a 。由上述分析可得到此时挥发析出量占生物质原料总量的百分比,即生物质热解程度为

$$W = \left(1 - \frac{P}{P_a}\right) \times 100\% \quad (3)$$

其中实验确定的 P 值为 9.5% 。

为了考察实验数据的重复性,分别对每个工况进行了多次实验,并对每次实验样品进行了多次采样分析。图3、4、5分别为玉米秸秆在热解温度为 $400, 450, 500^\circ\text{C}$ 和下降距离分别为 $100, 400, 700, 1200 \text{ mm}$ 处时,得到的各工况下的实验数据平均值。其中散点表示实验数据,直线表示多次实验数据的算术平均值,图中标出了实验数据与平均值的偏离误差。从图3~5可以看出,总体来说,实验数据比较稳定,每次实验的数据差距很小,具有较好的重复性。各数据之间的误差可能由以下原因导致:陶瓷球热载体在加热过程中需要搅拌,而绞龙的旋转运动导致陶瓷球的破碎,同时绞龙与陶瓷球的摩擦也会使陶瓷球产生磨损。这样,破碎和磨损中极其微量的微末会混入热解固体产物中,成为生物质灰分的一部分,因此在利用灰分示踪法计算时,产生了计算误差。另外抽气系统的微小波动使生物质颗粒在反应管内停留时间产生差异,这也是数据微小波动的原因。

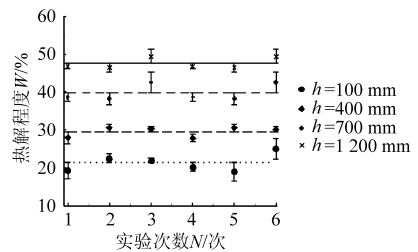


图3 400°C时各采样点的数据稳定性

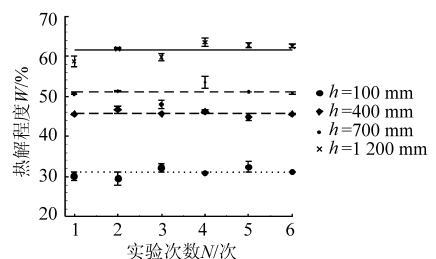
Fig.3 Repeatability of experimental results at 400°C 

图4 450°C时各采样点的数据稳定性

Fig.4 Repeatability of experimental results at 450°C

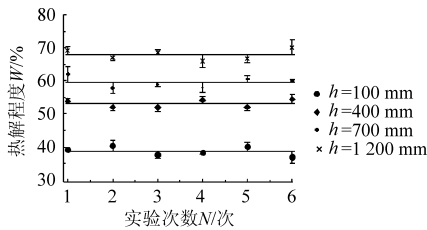


图 5 500°C 时各采样点的数据稳定性

Fig. 5 Repeatability of experimental results at 500°C

4 热解动力学模拟

利用等离子加热的层流炉研究得到的玉米秸秆的热解挥发动力学模型为^[8]

$$\frac{dW}{dt_b} = 1039(80 - W)e^{-\frac{4.078}{T}} \quad (4)$$

式中 T ——热解温度, K

利用式(4)可以分析玉米秸秆粉热解挥发程度随颗粒在管内停留时间的变化规律, 计算模拟曲线和实验数据如图 6 所示。图 6 表明实验数据与理论计算之间存在较大差距, 这是因为式(4)是在极高的加热速率(大于 10^4 K/s)情况下获得的, 且生物质颗粒的运动为层流状态。而下降管中, 生物质颗粒的运动规律与层流炉中存在巨大差异, 并且固体热载体无法提供如此高的加热速率。因此导致实验数据与模型计算结果差异较大。

结合式(2)和式(4), 即考虑生物质颗粒的运动规律, 重新进行模拟计算, 实验数据和模型计算结果如图 7 所示。图 7 表明, 在耦合颗粒的运动规律以后, 实验数据与模型具有较好的吻合度。即生物质颗粒的运动规律对于热解规律具有很大的影响。实际上, 有研究表明, 对于大颗粒生物质(粒径大于 2 mm), 不但要考虑颗粒的运动规律, 同时应考虑生物质颗粒的传热传质过程, 因为大颗粒内存在不可忽略的温度梯度, 从而对热解过程产生较大影响。

参 考 文 献

- Demirbas A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass [J]. Energy Conversion and Management, 2000, 41(6):633 ~ 646.
- 李志合, 柏雪源, 李永军, 等. 下降管生物质热裂解液化反应器设计[J]. 农业机械学报, 2011, 42(9):116 ~ 119.
Li Zhihe, Bai Xueyuan, Li Yongjun, et al. Development of down flow tube reactor for bio-oil production from biomass flash pyrolysis[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(9):116 ~ 119. (in Chinese)
- 李志合, 崔喜彬, 柏雪源, 等. 固体热载体与生物质颗粒之间的传热研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41(增刊):128 ~ 132.
Li Zhihe, Cui Xibin, Bai Xueyuan, et al. Heat transfer mechanism between the solid heat carrier and biomass particles[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(Supp.):128 ~ 132. (in Chinese)
- 易维明, 柏雪源, 李志合, 等. 玉米秸秆粉末闪速加热挥发特性的研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(6):246 ~ 250.
Yi Weiming, Bai Xueyuan, Li Zhihe, et al. Investigation of devolatilization characteristics of pulverized corn stalk at flash heating rate [J]. Transactions of the CSAE, 2004, 20(6):246 ~ 250. (in Chinese)
- 易维明, 柏雪源, 修双宁, 等. 生物质在闪速加热条件下的挥发特性研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(增刊2):135 ~ 138.

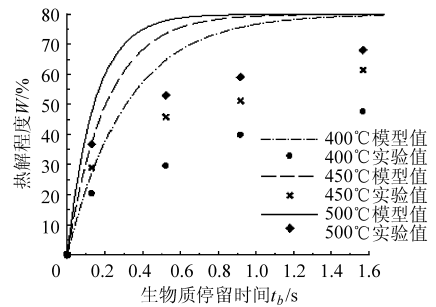
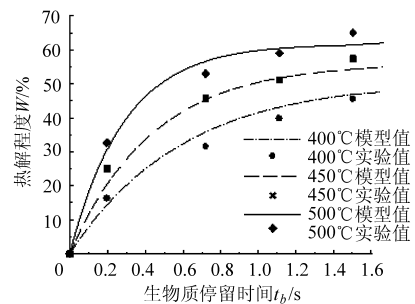


图 6 实验值与模型值的关系

Fig. 6 Relationship between experiments and models

图 7 耦合颗粒运动规律的实验值与模型值的关系
Fig. 7 Relationship between experiments and models at coupled with movement of biomass particles

5 结束语

通过对陶瓷球颗粒与生物质粉混合下降流动过程中的运动规律进行实验研究, 分析了生物质颗粒的停留时间。利用固体热载体加热下降管生物质热解挥发实验装置, 研究了玉米秸秆生物质材料在下降管中的热解挥发程度。通过动力学模型与热解实验数据的直接比较, 发现实验数据与模型存在较大差距。而在耦合生物质颗粒的运动规律后, 生物质热解挥发实验数据与的动力学模型具有很好的吻合性。因此, 生物质热裂解机理不但受影响于动力学过程, 同时受颗粒的运动特性影响。

- Yi Weiming, Bai Xueyuan, Xiu Shuangning, et al. The devolatilization characteristics of biomass at high heating rates [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(Supp.2):135~138. (in Chinese)
- 6 Xiu Shuangning, Li Zhihe, Li Baoming et al. Devolatilization characteristics of biomass at flash heatingrate [J]. Fuel, 2006, 85(5~6): 664~670.
- 7 Xiu Shuangning, Yi Weiming, Li Baoming. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flowreactor [J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 29(2):135~141.
- 8 李志合,易维明,修双宁,等. 生物质闪速热解挥发特性的模型研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(10):1~4.
Li Zhihe, Yi Weiming, Xiu Shuangning, et al. Models for volatilization characteristics of biomass flash pyrolysis [J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(10): 1~4. (in Chinese)
- 9 李志合,易维明,刘焕卫,等. 垂直下降管内陶瓷球流动与传热的实验[J]. 农业工程学报,2009,25(2):72~76.
Li Zhihe, Yi Weiming, Liu Huanwei, et al. Experimental study on the flow behavior and heat transfer of ceramic balls in a vertical descendant tube[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(2):72~76. (in Chinese)
- 10 王娜娜,易维明,杨延强,等. 竖直管内陶瓷球和玉米秸粉混合颗粒运动的 PIV 测量[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 154~157.
Wang Nana, Yi Weiming, Yang Yanqiang, et al. Particle image velocimetry of motion of the mixture of corn stalk particles and spherical ceramic particles in a vertical pipe[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(3):154~157. (in Chinese)
- 11 崔喜彬,李志合,易维明,等. 下降管式生物质快速热解反应器温度场控制与检测[J]. 农业机械学报, 2010,41(增刊):133~135.
Cui Xibin, Li Zhihe, Yi Weiming, et al. Control and measurement of temperature field in a down flow tube reactor[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(Supp.):133~135. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 98 页)

- 7 刘继展,李萍萍,李智国,等. 面向机器人采摘的番茄力学特性试验[J]. 农业工程学报,2008,24(12):66~69.  
Liu Jizhan, Li Pingping, Li Zhiguo, et al. Experimental study on mechanical properties of tomatoes for robotic harvesting[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(12):66~69. (in Chinese)
- 8 梁喜凤,苗香雯,崔绍荣,等. 番茄收获机械手运动学优化与仿真试验[J]. 农业机械学报,2005,36(7):97~100.
- 9 刘继展,李萍萍,倪齐,等. 番茄采摘机器人真空吸盘装置设计与试验[J]. 农业机械学报,2010,41(10):171~173,184.  
Liu Jizhan, Li Pingping, Ni Qi, et al. Design and test of the vacuum suction device for tomato harvesting robot [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,41(10):171~173,184. (in Chinese)
- 10 石河子大学. 农作物藤果分离装置:中国,CN200820103914.0[P]. 2008-09-30.
- 11 石河子大学. 番茄收获分离装置及该装置所构成的番茄收获机:中国,CN201010578942.X[P]. 2011-06-01.
- 12 洪伟,吴承祯. 实验设计与分析[M]. 北京:中国林业出版社,2004.
- 13 NY/T 1824—2009 番茄收获机作业质量[S]. 2009.
- 14 季坚柯 H Φ. 蔬菜收获机械[M]. 北京:中国农业机械出版社,1982.

~~~~~

(上接第 147 页)

- 13 Huang J. The impact of different weather data on simulated residential heating and cooling loads[J]. ASHRAE Trans., 1998, 104(2):516~527.
- 14 叶韵. 建筑热环境[M]. 北京:清华大学出版社,1996:57~58.
- 15 单寄平. 空调负荷实用算法[M]. 北京:中国建材工业出版社,1989:129~130.
- 16 王文君,阚安康,韩厚德,等. 真空绝热板应用于寒冷地区活动房最佳位置的研究[J]. 新型建筑材料, 2010(2):34~40.
- 17 路延魁. 空气调节设计手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1995:73~75.