

生物质预处理制成型燃料研究进展

曹忠耀,张守玉,黄小河,宋晓冰,吴渊默

(上海理工大学 能源与动力工程学院,上海 200093)

摘要:生物质能具有CO₂零排放、普遍易得、价格低廉等优势。生物质成型处理有利于其远距离运输与长时间储存。但是,生物质细胞壁高分子聚合物形成了物理和化学抗降解屏障,严重阻碍了生物质成型燃料品质的提高,因此,采用预处理技术是实现生物质能源高效利用的必要手段。目前,生物质预处理技术主要分为物理法、物理-化学法、化学法和生物法四大类。由于各种预处理技术对生物质化学组分占比以及结构的影响不同,预处理后的生物质成型燃料所体现出的物理性质和燃烧特性各有特点。本文介绍了生物质原料中的纤维素、半纤维素以及木质素等主要化学成分的结构特点及其对成型过程的影响,并从提升生物质成型燃料的物理性质和燃烧特性角度总结了蒸汽爆破预处理、低温热解预处理及水热预处理3种预处理技术的研究进展。总体而言,水热预处理技术使处理后生物质成型燃料在燃烧热值、能量密度、耐久度以及机械强度等各方面性能得以全面提升,但是水热预处理成本较高且对环境有影响。未来生物质成型燃料预处理技术的研究方向应从平衡生物质燃料品质与预处理成本之间的关系、减少污染物排放、预处理流程配置差异性集成和精确工艺参数匹配等方面为基础,开发适于规模化灵活生产的节能高效生物质预处理技术。上海理工大学碳基燃料洁净转化实验室利用水热预处理技术制备高机械强度生物质成型燃料及成型炭燃料,并获得过程副产物——木醋液,开发了多产品、环境友好的生物质综合利用技术。

关键词:生物质;成型燃料;预处理;蒸汽爆破;低温热解;水热

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0012-09

Research progress on the briquette prepared from pretreated biomass

CAO Zhongyao, ZHANG Shouyu, HUANG Xiaohu, SONG Xiaobing, WU Yuanmo

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Biomass energy is characteristic of CO₂ zero emission, easy obtaining and low cost. Biomass briquetting favors its long distance transportation and long period store. The cell wall of biomass consists of macromolecule polymers, which are physical and chemical anti-degradation barriers to the further improvement of the quality of biomass briquettes. Therefore, the pretreatment process is necessary for the efficient utilization of the biomass energy. The main biomass pretreatment techniques can be classified into physical, physicochemical, chemical or biological processes. The different effects of the various pretreatment process on the proportion of chemical components and the structure of the biomass lead to the differences in the physical properties and combustion characteristics of the resulted biomass briquettes. In this article, the structural characteristics of the main chemical components (celluloses, hemicelluloses and lignins) presenting in the biomass feedstock and their influences on the biomass briquetting process were introduced. Steam explosion pretreatment, low temperature pyrolysis pretreatment and hydrothermal pretreatment has been used and researched for the improvement of the physical properties and combustion characteristics of the resulted biomass briquettes and the research progress of the three kinds of the pretreatment techniques was summarized. In general, hydrothermal process is an outstanding pretreatment technology to overall enhance biomass feedstock into high-quality biomass briquettes with excellent heating value, energy density, durability and mechanical strength. However, hydrothermal process with high costs maybe has a bad impact on the environment. Therefore, the further research and development of the energy-efficient pre-

收稿日期:2018-12-11;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18121110

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B01);上海理工大学科技发展资助项目(16KJFZ094)

作者简介:曹忠耀(1987—),男,贵州遵义人,博士研究生,从事高强度生物质燃料成型机理的研究。E-mail:caozhongyao87@163.com。通讯作者:张守玉(1971—),男,教授。E-mail:zhangsy-guo@163.com

引用格式:曹忠耀,张守玉,黄小河,等.生物质预处理制成型燃料研究进展[J].洁净煤技术,2019,25(1):12-20.

CAO Zhongyao, ZHANG Shouyu, HUANG Xiaohu, et al. Research progress on the briquette prepared from pretreated biomass [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 12-20.



移动阅读

treatment process should be carried out to meet the requirement of the large-scale and flexible biomass briquette production techniques with high fuel quality and low operating costs, low pollutant emissions. Moreover, the high level of the system integration and parameter matching between the biomass briquetting and pretreatment processes should be accomplished. Laboratory of clean carbon-based fuel conversion, USST has been engaged in high-strength biomass briquette and charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass for nearly ten years and a green biomass utilization technology with multi-products including biomass briquette, charcoal briquette and wood vinegar has been developed.

Key words: biomass; briquette; pretreatment; steam explosion; low temperature pyrolysis; hydrothermal

0 引言

生物质资源能量密度低,存在运输、储存困难以及能源利用率低等问题,严重制约了生物质资源的规模化应用^[1-2]。生物质固化成型技术可将形状不规则、松散的生物质压缩为形状规则、高密度的成型燃料,使生物质从低品位能源上升为中上等品位能源^[3-5]。生物质成型燃料热效率高、燃烧性能好,是替代煤炭的理想燃料,广泛用于农村家庭炊事、取暖用能^[6]。随着燃烧设备的不断改进和完善,生物质成型燃料耦合燃煤发电、供热项目在解决能源危机和环境污染等方面发挥了重要作用,具有良好的发展前景^[7-8]。据欧盟委员会预计,2020 年生物质成型燃料的市场规模可达 4 000 万~5 000 万 t(比 2012 年增长 300%),所生产的热量和电力总量占可再生能源供能的 45%^[9]。

然而,由于生物质细胞壁中的三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)紧密交联在一起,从而形成了物理和化学抗降解屏障,导致生物质成型燃料的机械强度和能量密度偏低,严重阻碍了生物质成型燃料品质的进一步提升^[10]。因此,采用合适的预处理技术至关重要。

目前,许多国内外学者研究了原料水分、粒径、压力及温度等成型参数对生物质成型燃料品质的影响,得到了生物质成型燃料的最佳工艺参数^[11-15],但有关原料化学成分对生物质燃料成型过程的影响作用机制研究较少。本文旨在总结前人在生物质原料主要化学成分(纤维素、半纤维素以及木质素等)对成型过程的影响研究,结合国内外关于生物质成型燃料预处理技术的发展状况,从提升生物质成型燃料的物理性质和燃烧特性的角度探讨生物质燃料压缩成型的内在机理,为高品质生物质成型燃料的开发提供理论基础与技术指导。

1 成型过程及黏结机制

生物质的主要形态是不同粒径的粒子,且粒子排列通常较疏松,粒子间空隙较大,导致生物质燃料

的密度偏小,故常采用压缩成型技术提高生物质燃料的密度。生物质燃料的压缩成型过程,即在一定条件下生物质颗粒之间发生塑变而相互啮合,伴随生物质中有机物软化胶合的过程^[16]。生物质燃料的压缩成型过程经历以下 4 个阶段^[17]:① 松散阶段。此时压力较小,物料在压力作用下缓慢挤紧,颗粒间空气和水分被挤出,此阶段主要是缩小颗粒间隙的压缩过程,增加较小的压力即可获得较大的压缩变形^[18]。② 过渡阶段。在压力作用下,大颗粒发生破裂,填补周围的空隙^[19]。③ 压实阶段。颗粒间空隙基本被克服,在垂直于主应力的方向上发生塑性形变,相邻颗粒靠啮合的方式接触,使颗粒结合更加牢固^[20-21]。④ 推移阶段。物料与压块同步向出口移动,可近似认为物料相对压块静止,此阶段压力逐渐释放,为典型的压力松弛过程^[22]。压缩过程取决于生物质原料的物理性质和化学性质,受原料化学成分、水分、粒径、成型压力及成型温度等多方面因素的影响^[23-24]。

生物质原料的木质素和半纤维素含量较高,一方面,木质素和半纤维素在压缩过程中发挥较强的黏合剂功能,把相邻的生物质颗粒黏结在一起;另一方面,木质素在达到玻璃化温度时开始熔融形成胶体物质,在相邻生物质颗粒之间形成液桥,并在冷却时进一步形成固桥,加强了颗粒之间的黏结作用^[25]。生物质颗粒内部黏合力的类型及相互作用的方式可分为以下 5 类^[26]:① 固体桥接或架桥;② 自由移动液体的表面引力和毛细压力;③ 非自由移动的吸附力和黏合力;④ 固体颗粒之间的分子吸引力;⑤ 固体颗粒之间的填充或机械互锁。虽然生物质成型燃料的密度和强度受温度、水分、压力、添加剂等多因素影响,但实质上均可用上述一种或一种以上的黏合类型和黏合力来解释生物质燃料的成型机制。

2 生物质化学成分对成型过程的影响作用

生物质之所以能在较低的温度下压缩成型,其独特的化学性质是重要因素。生物质的主要化学成

分包括纤维素、半纤维素和木质素 3 种高分子化合物,构成了生物质的细胞壁和胞间层。常见生物质原料的化学成分见表 1。由表 1 可知,生物质的主要化学成分占比因生物质种类而不同^[27]。因此,生物质的化学成分及其在成型过程中的变化规律和作用机制是探明预处理工艺对生物质成型燃料的提质改性作用的基础。

表 1 常见生物质原料的化学成分

Table 1 Chemical composition of biomass materials

生物质	含量/%		
	纤维素	半纤维素	木质素
桉树	52.7	15.4	31.9
松木屑	45.9	26.4	27.7
云杉	48.1	23.5	28.4
竹子	43.9	26.5	29.6
甘蔗	45.8	31.3	22.9
柳枝稷	48.7	38.4	12.9
小麦秸秆	44.5	33.2	23.1
玉米秸秆	49.0	37.9	13.1
棉花秸秆	66.2	18.4	15.4
椰棕	52.2	28.4	19.4

2.1 纤维素

纤维素是由 D-葡萄糖以 $\beta(1\rightarrow4)$ 糖苷键组成的链状高分子化合物,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。纤维素的每个葡萄糖基环上有 3 个活泼羟基(—OH),可通过 —OH 之间或 OH 与 O—、N— 和 S— 基团之间联结成氢键,能量强于范德华力^[28]。在细胞壁中,纤维素通过分子链形成排列有序的微纤丝束。在压缩过程中,由氢键连接成的纤丝在黏聚体中起到骨架作用,有利于提高成型燃料强度。此外,纤维素中存在大量的非结晶区和结晶区,并伴有氢键联结,因而其晶体结构非常牢固^[25]。

2.2 半纤维素

半纤维素和纤维素都属于碳水化合物,但与纤维素不同,半纤维素是由 2 种或 2 种以上的单糖组成的不均一的高聚糖。由于其化学结构的不均一性,天然半纤维素为非结晶态且分子量相对低的多位分枝性聚合物,其聚合度为 80 ~ 100^[29]。半纤维素为无定形结构,易水解,结构强度低于纤维素。半纤维素结构复杂,其通过氢键与纤维素连接,以共价键(主要是 α -苯醚键)与木质素相连,以酯键、乙酰基及羟基与肉桂酸连接^[30]。半纤维素以无定形态渗透在纤维素“骨架”中,从而增强了细胞壁的刚性,被称为基体物质。半纤维素的主链和侧链上含有较多的羟基、羧基等亲水性基团,是生物质中吸湿

性较强的成分,在压力和水解的共同作用下可转化为木质素,从而起到一定的黏合剂作用^[25]。

2.3 木质素

木质素是一种复杂的、非结晶的、三维空间网状结构的复杂无定型高聚物,由愈创木基(G)、紫丁香基(S)及对羟基苯基(H)结构单元组成^[28]。木质素是在细胞分化的最后阶段形成的,渗透于细胞壁的骨架物质中,使细胞壁变得坚硬,故称为结壳物质或硬固物质。在自然条件下,木质素与水及其他有机溶剂几乎不溶解,100 ℃ 开始软化,160 ℃ 开始熔融形成胶体物质^[17]。生物质压缩过程中,在压力和水分的共同作用下,木质素的大分子易碎片化,进而发生缩合和降解,溶解性质发生显著变化,生成可溶性木质素和不溶性木质素。此外,酚羟基和醇羟基的存在,促使碱性木质素溶解,木质素磺酸盐溶于水可形成胶体溶液,起黏合剂作用,提高了成型燃料的结合强度和耐久性^[25]。

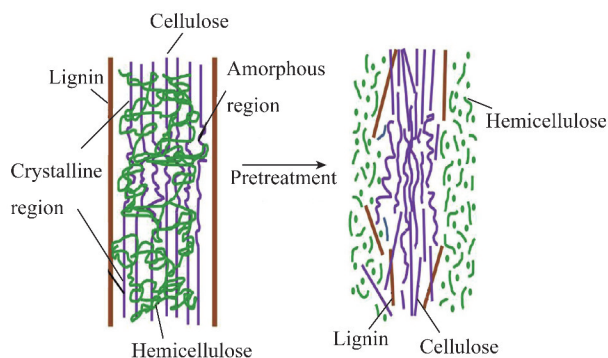
3 预处理技术

预处理前后生物质细胞壁结构示意图如图 1 所示。由图 1 可知,生物质细胞壁中的三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)紧密交联在一起,形成了物理和化学抗降解屏障,导致生物质成型燃料的机械强度和能量密度偏低,严重阻碍了生物质成型燃料品质的进一步提升^[10]。因此,需要采取合适的预处理技术打破该屏障,调整生物质的结构及组分占比,提高生物质成型燃料的品质。生物质预处理技术分为物理法、物理-化学法、化学法和生物法四大类,如:机械研磨、酸处理、碱处理、微生物处理、微波处理、蒸汽爆破处理、低温热解处理及水热处理等^[31]。本文主要介绍蒸汽爆破处理、低温热解处理以及水热处理 3 种预处理技术及其对生物质成型过程的影响。

3.1 蒸汽爆破预处理

蒸汽爆破技术最早是由美国学者 Mason 在 1928 年发明并用于制浆,将废木材转变为建筑纸浆^[32]。蒸汽爆破的主要原理是利用高温高压水蒸气对植物纤维原料进行处理,使其半纤维素降解,木质素软化,纤维之间的横向连接强度降低,并在短时间内瞬间释放高压蒸汽,原料孔隙中的水蒸气急剧膨胀,产生爆破效果,将原料撕裂为细小的纤维状,达到原料组分分离和结构变化的效果^[33]。

蒸汽爆破预处理因其成本低、能耗少、无污染而备受研究学者关注。韩士群等^[34]采用蒸汽爆破方法对芦苇进行处理,并以高密度聚乙烯(HDPE)为

图1 预处理前后生物质细胞壁结构示意图^[10]Fig. 1 Schematic diagram of biomass cell wall structure before and after pretreatment^[10]

塑料基体添加合适的助剂,发现蒸汽爆破处理显著增加细纤维的含量,改善了纤维质量。同时,蒸汽爆破处理的芦苇/HDPE 复合材料的拉伸强度和弯曲强度较未爆破处理的复合材料分别提高了 22.3% 和 32.6%。岳磊等^[35]分析了蒸汽爆破处理压力、稳压时间对芦苇纤维形态、润湿性、化学成分以及灰分和硅含量的影响,发现随着蒸汽爆破剧烈程度的增加,芦苇中的纤维素含量增加,灰分和硅含量显著降低,芦苇纤维与脲醛树脂胶合性能得到改善。Lam 等^[36]对杉木树皮进行了蒸汽爆破处理,发现预处理后的树皮中纤维素分子链发生断裂,分子内氢键受到一定程度的破坏,纤维素链的可移动性增加,有利于纤维素向无序结构变化。因此,蒸汽爆破处理后成型燃料的强度比处理前高 1.4 ~ 3.3 倍,燃烧热值也显著提升。对于蒸汽爆破预处理过程对生物质燃料成型性能的影响,Zandersons 等^[37]认为,预处理后纤维素的结构发生改变,纤维尺寸变细、变小,同时,木质素活性增强,并渗入到纤维素之间形成新的连接,内部黏结力显著增强;Shaw 等^[38]发现,预处理后生物质中的木质素含量比原料增加 33.2% ~ 54.5%,呈更好的黏结效果;Angles 等^[39]研究了木质素的变化规律,发现随着预处理程度的加剧,木质素降解、重聚并迁移到纤维素表面,在压缩成型时软化形成固体桥接,提高了成型性能。

3.2 低温热解预处理

低温热解预处理是在常压、隔绝氧气或缺氧情况下,将生物质原料置于反应温度为 200 ~ 300 °C 时发生大分子热降解反应的过程^[40-41]。低温热解预处理过程主要发生分子键断裂、脱炭作用、脱羧反应、脱水反应、脱甲氧基化反应、凝缩及芳构化反应^[42]。低温热解预处理过程能破坏生物质的纤维结构,使生物质变得易磨,有效改善粉体的流动性以实现稳定连续的输送,并有效去除生物质中的过量

氧元素^[43],且生物质经低温热解预处理后可保留 70% ~ 80% 的质量和 80% ~ 90% 的能量,因此其能量密度可提高 30%^[44]。

不同种类生物质由于其化学组分不同,其热稳定性及热解产物的特性也不同。Phanphanich 等^[45]对稻壳、木屑、花生壳、甘蔗渣和水葫芦进行了低温热解预处理试验,结果表明,几种生物炭的能量密度呈不同的增加规律,其中最大增幅是热解甘蔗渣,其能量密度为未处理原料的 1.66 倍,最小增幅是热解木屑,为未处理原料的 1.08 倍。

低温热解温度和停留时间对生物质低温热解特性有一定影响,特别是热解温度影响显著。王贵军等^[46]在热解温度为 200、250 和 300 °C 条件下,采用固定床试验台分别研究了棉花秆的低温热解特性,结果表明,随着热解温度的升高,固体产物的质量产率减小,能量密度增加,且制得的成型生物质的密度显著提高,其研磨特性和疏水性较生物质原料明显改善。吴逸民等^[47]研究了生物质中主要组分(半纤维素、纤维素和木质素)的低温热解特性,结果表明,半纤维素的主要热解温度在 210 ~ 320 °C,而纤维素和木质素的主要热解温度分别在 310 ~ 390 °C 和 200 ~ 550 °C。Medic 等^[48]研究了玉米秆和甘草在 250 °C,停留时间为 10、20 和 30 min 的条件下低温热解预处理后的特性,结果表明,随着停留时间的延长,热解生物质的能量密度增加了 2% ~ 19%,而质量和能量产率分别降低了 3% ~ 45% 和 1% ~ 35%。Shang 等^[49]发现,赤松在经过 230 ~ 270 °C 低温热解预处理后,热值由 18.37 MJ/kg 升高至 24.34 MJ/kg,但赤松成型燃料的机械强度迅速降低。Wu 等^[50]将棉杆和木屑在 200 ~ 260 °C 下进行低温热解预处理试验,发现预处理后成型生物质的表观密度和抗压强度比原料成型生物质分别降低了 3.9% ~ 16.7% 和 23.2% ~ 61.0%。可见,随着热解温度的升高和停留时间的增加,热解生物质的能量密度不断增加,而成型生物质的机械强度降低。当低温热解预处理温度为 260 °C 或以上时,生物质中的天然黏结剂——木质素的结构被破坏,颗粒之间的机械互锁是此时成型过程的主要黏结形式,颗粒间的黏结性能降低^[51]。因此,为获得高机械强度的低温热解生物质成型燃料,需要添加黏结剂来改善其成型能力,而黏结剂的掺混会导致成型燃料耐水性变差、热值降低等问题^[52]。

3.3 水热预处理

水热预处理也被称为湿式热解,是指在密闭反应器中,以生物质为原料,水为反应媒介,通过加压

使水在高温条件下保持液态,利用此状态下水的特殊性质对结构稳定的生物质原料进行分解^[53]。原料在水热预处理过程中经历 3 个阶段的变化:① 前驱体水解成单体,体系 pH 值降低;② 单体脱水,诱发聚合反应;③ 芳构化反应形成最终产物^[54]。水热处理过程需将原料与水混合,因此,整个工艺对于原料水分无任何要求,也无需对原料进行干燥,对于含水率高的生物质可节省大量干燥所需能量,可用于处理高含水率的污泥^[55]。同时,水热预处理过程简单,反应条件温和,无需过高的温度与压力,对设备要求不高。因此,水热预处理工艺应用范围广,操作难度低,便于推广应用。

燃烧特性对生物质燃料至关重要,水热处理后生物质燃料的燃烧特性得到大幅提升^[51]。水热预处理前后生物质的燃烧特性见表 2。由表 2 可知,其燃烧特性接近甚至高于褐煤,对保障燃烧过程的安全性、提高燃烧效率以及减少污染物排放等具有重要作用。Kambo 等^[56]将芒草分别进行低温热解及水热处理,结果发现原料固定碳为 11.7%,经 260℃低温热解后样品的固定碳增加至 14.2%,而当水热处理温度为 190℃时,所得生物质固定碳增加至 15.7%,当水热温度升高至 260℃时,固定碳增加至 30.3%,热值增加至 25.9 MJ/kg。此外,水热预处理后生物质的灰分显著降低,能有效解决生物质燃料燃烧过程中的积灰结渣问题。Kambo 等^[57]在另一组试验中发现,芒草在经低温热解预处理后的无机金属含量无明显变化,而经水热预处理后,灰分中的无机金属含量被去除 30%~70%。

表 2 水热生物质燃烧特性对比

Table 2 Combustion characteristics of hydrothermal biomass			
参数	生物质原料	水热生物质	褐煤
热值/(MJ·kg ⁻¹)	18.4~18.9	24.7~26.7	25.0
水分/%	6.6~12.9	2.5~3.2	13.5
挥发分/%	79.2~80.9	67.9~72.5	48.8
氧含量/%	44.8~45.5	26.4~31.1	30.1
灰分/%	8.1~10.5	5.0~7.3	10.3
O/C	0.7	0.3~0.4	0.4
H/C	1.4~1.6	0.9~1.2	1.1
着火温度/℃	253~273	288~372	368
燃尽温度/℃	417~458	556~558	708

另外,水热预处理可明显提高生物质的成型性能,水热成型生物质的抗压强度及耐久度等均优于原料成型生物质。Reza 等^[58]发现,火炬松原料成型后耐久度为(97.5±0.5)%,质量密度为(1 080.2±

5.1) kg/m³,能量密度为(21.3±0.5) GJ/m³;而 260℃水热预处理后的成型生物质耐久度为(99.8±0.1)%,质量密度为(1 478±9.7) kg/m³,能量密度高达(39.2±0.2) GJ/m³。Liu 等^[59]将椰子纤维、稻谷皮、椰子壳及松木屑进行水热处理后,发现其成型生物质的抗压强度相对于原料成型生物质提高了 2~5 倍。Wu 等^[50]将棉秆和木屑在 200~260℃下进行水热预处理,发现与原料成型生物质相比,水热处理后成型生物质的热值、表观密度和抗压强度分别增加 5.1%~59.0%、9.5%~27.3% 和 114.0%~241.3%,且将该成型生物质炭化后,水热成型炭的机械强度明显高于原料成型炭以及掺混黏结剂制成的商用烧烤炭。水热预处理对生物质燃料成型性能的影响主要有:① 水热预处理后的生物质表面更加平整规则,提高了颗粒之间固态桥键的稳固性^[60];② 水热预处理能促使更多羟基、羧基、羰基等含氧极性官能团的产生,提高了分子间氢键及范德华力等静电吸引力^[61];③ 在一定水热温度下,木质素由固态转变为玻璃态,从而在颗粒内部形成局部熔融和机械互锁,起到了促进成型、改善成型的效果^[58];④ 水热预处理过程中,产生大量生物油等极性有机化合物并附着于颗粒表面,其在成型过程中起液态桥键的作用,加强了相邻颗粒之间的黏结^[62]。

4 生物质成型综合利用技术

在生物质成型燃料的生产过程中,废水废液的直接排放不仅造成资源浪费,而且污染环境。木醋液是木炭制作生产过程中的副产物,无毒无害,易降解,具有高效的抗氧化性和抗微生物活性,在发达国家中已被广泛应用于农业、林业、医疗保健及食品领域^[63]。因此,基于多年对生物质资源高效转化与利用的研究,上海理工大学能源与动力工程学院碳基燃料洁净转化实验室利用水热预处理技术制备高强度生物质成型燃料及成型炭燃料,并获得过程副产物——木醋液,从而获得多产品、环境友好的生物质成型综合处理技术。

4.1 两步热解制备成型炭燃料与木醋液

该技术是将传统的热解和成型工艺相结合,充分利用热解工艺产生的液体和气体,同时将固体半焦制备成型炭燃料。具体过程如图 2 所示。首先对生物质原料进行初步热解处理,可获得气、液、固三相产物,通过控制热解温度获得高品质木醋液^[63-65];初步热解固体产物进一步热解制得半焦,半焦即可用作电极或碳质吸附剂的原料,又可

通过压制成型制备成型炭燃料,该燃料既可作为锅炉燃料,又可用于烧烤炭^[66-70]。该工艺路线中热解过程产生的热解气与焦油蒸汽可为热解过程提供能量来源。该技术优点是既可获得品质较高的木醋液,也可根据市场需求获得不同的碳质产品,工艺规模可根据生物质供应适当调节,提高了生物质的应用价值。

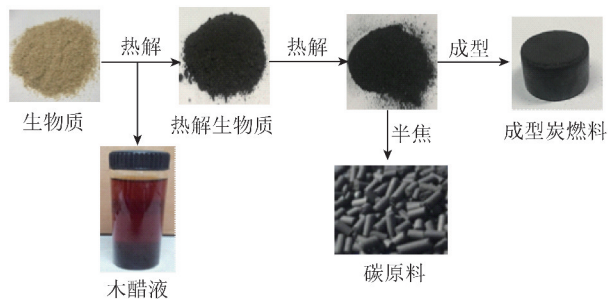


图2 生物质综合利用工艺路线1

Fig. 2 Schematic diagram of biomass comprehensive utilization process (route one)

4.2 结合预处理技术制备高机械强度成型生物质燃料、成型炭燃料及木醋液

生物质综合利用工艺路线2如图3所示。由图3可知,为进一步提高生物质综合利用的质量,对生物质进行相应的预处理,获得优质的木醋液^[71-72]和改性生物质;再对改性生物质进行成型处理,在不掺混任何黏结剂的条件下获得高机械强度、高热值成型生物质,该产品可作为生物质燃料用于锅炉燃烧利用;成型生物质进一步热解,制得高机械强度成型生物质炭燃料^[50]。该工艺路线可获得3种产品:木醋液、成型生物质燃料和成型炭燃料,该工艺制备的成型炭燃料热值高,燃烧性能、抗压强度和表观密度均优于商用烧烤炭,灰分远低于商用烧烤炭及欧盟标准(EN-1860-2),固定碳高于欧盟标准^[50],具有很强的市场竞争力。该技术既可制备高机械强度的成型生物质燃料和成型炭燃料,还能获得优质木醋液,工艺规模可根据生物质供应适当调节,过程无污染,提高了生物质的应用价值。

5 结论

生物质细胞壁中的三大组分紧密交联在一起,形成了物理和化学抗降解屏障,因此,预处理技术是实现生物质成型燃料品质提升的必要手段。由于不同的预处理技术对生物质化学组分占比以及结构的影响不同,预处理后的生物质成型燃料所体现出的物理性质和燃烧特性各有特点。相比原料成型生物质,水热预处理技术使生物质成型燃料在燃烧热值、

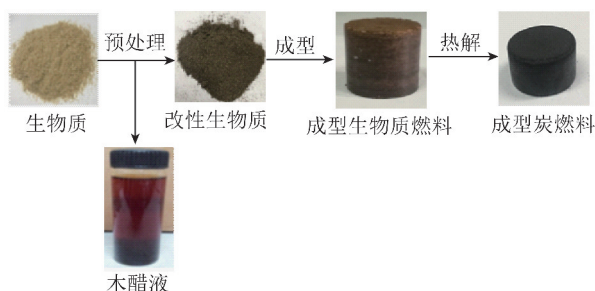


图3 生物质综合利用工艺路线2

Fig. 3 Schematic diagram of biomass comprehensive utilization process (route two)

能量密度、耐久度及机械强度等方面得到全面提升,但水热预处理成本较高,且对环境有影响。未来生物质成型燃料预处理技术的研究方向应从平衡生物质燃料品质与预处理成本之间的关系、减少污染物排放、预处理过程流程配置差异性集成和精确工艺参数匹配等为基础,开发适用于规模化灵活生产的节能高效预处理技术。

参考文献 (References):

- [1] 杨正虎,袁益超,刘聿拯,等.生物质能系统研究及发展[J].上海理工大学学报,2004(1):35-41.
YANG Zhenghu, YUAN Yichao, LIU Yizheng, et al. Research and development of biomass energy system [J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2004(1):35-41.
- [2] TEKIN K, KARAGÖZ S. T-BuOK catalyzed bio-oil production from woody biomass under sub-critical water conditions [J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11(1):25-31.
- [3] JUNGINGER M, SIKKEMA R, FAAIJ A, et al. Analysis of the global pellet market: Including major driving forces and possible technical and non-technical barriers [J]. Intelligent Energy Europe, 2009, 2:33-34.
- [4] HE G, BLUEMLING B, MOL A P J, et al. Comparing centralized and decentralized bio-energy systems in rural China [J]. Energy Policy, 2013, 63:34-43.
- [5] 刘荣厚. 生物质能工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 244-269.
- [6] ZHOU Y, ZHANG Z, ZHANG Y, et al. A comprehensive review on densified solid biofuel industry in China [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 54:1412-1428.
- [7] PRADHAN P, MAHAJANI S M, ARORA A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181:215-232.
- [8] ADAMS P W, HAMMOND G P, MCMANUS M C, et al. Barriers to and drivers for UK bioenergy development [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(2):1217-1227.
- [9] BAJWA D S, PETERSON T, SHARMA N, et al. A review of densified solid biomass for energy production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 96:296-305.
- [10] KUMAR P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass

- for efficient hydrolysis and biofuel production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(8): 3713-3729.
- [11] 樊峰鸣, 张百良, 李保谦, 等. 大粒径生物质成型燃料物理特性的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005(2): 398-402.
- FAN Fengming, ZHANG Bailiang, LI Baoqian, et al. Study on the physical properties of large particle biomass fuels[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005(2): 398-402.
- [12] 李大中, 朱文杰. 生物质稻壳压缩成型过程建模及优化[J]. *可再生能源*, 2010, 28(5): 124-127, 131.
- LI Dazhong, ZHU Wenjie. Modeling and Optimization of Biomass Rice Hull Compression Molding Process[J]. *Renewable Energy*, 2010, 28(5): 124-127, 131.
- [13] KASHANINEJAD M, TABIL L G, KNOX R. Effect of compressive load and particle size on compression characteristics of selected varieties of wheat straw grinds[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 60(60): 1-7.
- [14] NGUYEN Q N, CLOUTIER A, ACHIM A, et al. Effect of process parameters and raw material characteristics on physical and mechanical properties of wood pellets made from sugar maple particles[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2015, 80: 338-349.
- [15] TUMULURU J S. Effect of process variables on the density and durability of the pellets made from high moisture corn stover[J]. *Biosystems Engineering*, 2014, 119(4): 44-57.
- [16] 王美美, 王咏梅, 韩文清. 生物质颗粒成型影响因素分析[J]. *科技资讯*, 2017, 15(26): 237-239.
- WANG Meimei, WANG Yumei, HAN Wenqing. Analysis of factors affecting biomass particle formation[J]. *Science and Technology Information*, 2017, 15(26): 237-239.
- [17] 盛奎川, 吴杰. 生物质成型燃料的物理品质和成型机理的研究进展[J]. *农业工程学报*, 2004, 20(2): 242-245.
- SHENG Kuichuan, WU Jie. Research progress on physical quality and forming mechanism of biomass forming fuels[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2004, 20(2): 242-245.
- [18] 盛奎川, 钱湘群, 吴杰. 切碎棉杆高密度压缩成型的试验研究[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2003, 29(2): 139-142.
- SHENG Kuichuan, QIAN Xiangqun, WU Jie. Experimental study on high density compression molding of chopped cotton stalks[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 2003, 29(2): 139-142.
- [19] GROVER P D, MISHRA S K, CLANCY J S. Development of an appropriate biomass briquetting technology suitable for production and use in developing countries[J]. *Energy for Sustainable Development*, 1994, 1(1): 45-48.
- [20] O'DOHERTY M J. A review of the mechanical behaviour of straw when compressed to high densities[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1989, 44: 241-265.
- [21] O'DOHERTY M J, WHEELER J A. Compression of straw to high densities in closed cylindrical dies[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1984, 29(1): 61-72.
- [22] 杜健民. 新鲜草物料压缩过程的流变学研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2005: 28-30.
- [23] 张百良. 生物质成型燃料技术与工程化[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 131-140.
- [24] KALIYAN N, MOREY R V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2009, 33(3): 337-359.
- [25] 李海滨, 袁振宏, 马小茜, 等. 现代生物质能利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 255-280.
- [26] LINDLEY J A, VOSSOUGH M. Physical properties of biomass briquettes[J]. *Transactions of the Asae American Society of Agricultural Engineers*, 1989, 32(2): 361-366.
- [27] VASSILEV S V, BAXTER D, ANDERSEN L K, et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass[J]. *Fuel*, 2012, 94: 1-33.
- [28] 陈珣, 程凌燕, 张玉梅, 等. 以离子液体为反应介质制备纤维素衍生物的研究进展[J]. *材料导报*, 2007(12): 56-59.
- CHEN Wei, CHENG Lingyan, ZHANG Yumei, et al. Research progress in preparation of cellulose derivatives using ionic liquids as reaction medium[J]. *Materials Review*, 2007(12): 56-59.
- [29] 任俊莉, 孙润仓, 刘传富. 半纤维素及其衍生物作为造纸助剂的应用研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2006(1): 35-39.
- REN Junli, SUN Runcang, LIU Chuanfu. Progress in the application of hemicellulose and its derivatives as papermaking aids[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2006(1): 35-39.
- [30] 肖领平. 木质生物质水热资源化利用过程机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2014: 35-37.
- [31] HASSAN S S, WILLIAMS G A, JAISWAL A K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Biore-source Technology*, 2018, 262: 310-318.
- [32] Mason W H. Process and apparatus for disintegration of wood and the like[P]. U. S Patent: 1578609, 1926-03-30.
- [33] 罗海, 岳磊, 王乃雯, 等. 蒸汽爆破处理对竹纤维的影响[J]. *林业工程学报*, 2014, 28(2): 45-48.
- LUO Hai, YUE Lei, WANG Naiwen, et al. Effect of steam explosion treatment on bamboo fiber[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2014, 28(2): 45-48.
- [34] 韩士群, 杨莹, 周庆, 等. 蒸汽爆破对芦苇纤维及其木塑复合材料性能的影响[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2017, 41(1): 136-142.
- HAN Shiqun, YANG Ying, ZHOU Qing, et al. Effects of steam explosion on the properties of reed fiber and its wood-plastic composites[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science)*, 2017, 41(1): 136-142.
- [35] 岳磊, 王乃雯, 罗海, 等. 蒸汽爆破处理对芦苇纤维制备的影响[J]. *林业科技开发*, 2013, 27(6): 69-72.
- YUE Lei, WANG Naiwen, LUO Hai, et al. Effect of steam explosion treatment on the preparation of reed fiber[J]. *Forestry Science & Technology Development*, 2013, 27(6): 69-72.
- [36] LAM P S, SOKHANSANJ S, BI X, et al. Energetic feasibility of biomass densification with steam explosion pretreatment[C]//CSBE Annual General Meeting, Vancouver. US: [s. n.], 2008: 14-16.
- [37] ZANDERSONS J, GRAVITIS J, ZHURINSH A, et al. Carbon materials obtained from selfbinding sugar cane bagasse and decidu-

- ous wood residues plastics[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26: 345–360.
- [38] SHAW M D, KARUNAKARAN C, TABIL L G. Physicochemical characteristics of densified untreated and steam exploded poplar wood and wheat straw grinds[J]. *Biosystems Engineering*, 2009, 103(2): 198–207.
- [39] ANGLÈS M N, FERRANDO F, FARRIOL X, et al. Suitability of steam exploded residual softwood for the production of binderless panels. Effect of the pre-treatment severity and lignin addition[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2001, 21(3): 211–224.
- [40] GIRARD P. Recent developments on torrefied wood, an alternative to charcoal for reducing deforestation[J]. *Reur Technical*, 1991, 20(1): 101–114.
- [41] BERGMAN P C A, KIEL J H A. Torrefaction for biomass upgrading [C]//Proc. 14th European Biomass Conference. Paris, France; [s. n.], 2005: 17–21.
- [42] KALTSCHMITT H V, KALTSCHMITT M, MARTIN J, et al. Energie aus biomasse: Grundlagen, techniken und verfahren [M]. Berlin: Springer Berlin, 2001: 507–536.
- [43] CHEN W H, CHENG W Y, LU K M, et al. An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(11): 3636–3644.
- [44] 陈红红. 生物质低温热解炭化特性研究及中试炭化炉的开发[D]. 南京: 南京师范大学, 2016: 4–7.
- [45] PHANPHANICH M, MANI S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1246–1253.
- [46] 王贵军, 罗永浩, 陆方, 等. 农业生物质秸秆低温热解预处理技术[J]. *工业锅炉*, 2010(2): 4–9.
- WANG Guijun, LUO Yonghao, LU Fang, et al. Low temperature pyrolysis pretreatment technology of agricultural biomass straw[J]. *Industrial Boilers*, 2010(2): 4–9.
- [47] 吴逸民, 赵增立, 李海滨, 等. 生物质主要组分低温热解研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(4): 427–432.
- WU Yimin, ZHAO Zengli, LI Haibin, et al. Study on low temperature pyrolysis of main components of biomass[J]. *Journal of Fuel Chemistry*, 2009, 37(4): 427–432.
- [48] MEDIC D, DARR M, SHAH A, et al. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading[J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 147–154.
- [49] SHANG L, NIELSEN N P K, DAHL J, et al. Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 101: 23–28.
- [50] WU S, ZHANG S, WANG C, et al. High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 171: 293–300.
- [51] BACH Q V, SKREIBERG Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 54: 665–677.
- [52] PENG J H, BI X T, SOKHANSANJ S, et al. Torrefaction and densification of different species of softwood residues [J]. *Fuel*, 2013, 111(3): 411–421.
- [53] ANTOINE K R, SKREIBERG Øyvind. A comparative assessment of wet torrefaction[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(11): 6743–6753.
- [54] 黄维, 范同祥. 水热碳化法的研究进展[J]. *材料导报*, 2014(S1): 131–135.
- HUANG Wei, FAN Tongxiang. Research progress of hydrothermal carbonization method [J]. *Materials Review*, 2014(S1): 131–135.
- [55] 王定美, 王跃强, 袁浩然, 等. 水热炭化制备污泥生物炭的碳固定[J]. *化工学报*, 2013, 64(7): 2625–2632.
- WANG Dingmei, WANG Yueqiang, YUAN Haoran, et al. Carbon fixation of sludge biochar prepared by hydrothermal carbonization[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(7): 2625–2632.
- [56] KAMBO H S, DUTTA A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization [J]. *Applied Energy*, 2014, 135: 182–191.
- [57] KAMBO H S, DUTTA A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel [J]. *Energy Convers Manag*, 2015, 105: 746–55.
- [58] REZA M T, UDDIN M H, LYNAM J G, et al. Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 63(2): 229–238.
- [59] LIU Z, QUEK A, BALASUBRAMANIAN R. Preparation and char-acterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars [J]. *Applied Energy*, 2014, 113(1): 1315–1322.
- [60] REZA M T, UDDIN M H, LYNAM J G, et al. Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 63(2): 229–238.
- [61] LIU Z, ZHANG F S, WU J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2010, 89(2): 510–514.
- [62] LIU Z, ZHANG F. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. *Energy Conversion & Management*, 2008, 49: 3498–3504.
- [63] WU Qiaomei, ZHANG Shouyu, HOU Baoxin, et al. Study on the preparation of wood vinegar from biomass residues by carbonization process[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 98–103.
- [64] 吴巧美, 张守玉, 侯宝鑫, 等. 不同温度下木屑热解制备木醋液实验研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(6): 1534–1541.
- WU Qiaomei, ZHANG Shouyu, HOU Baoxin, et al. Experimental study on the preparation of wood vinegar by pyrolysis of wood chips at different temperatures [J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2016, 37(6): 1534–1541.
- [65] 侯宝鑫, 张守玉, 吴巧美, 等. 生物质热解制备木醋液及其性质研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(12): 1439–1445.
- HOU Baoxin, ZHANG Shouyu, WU Qiaomei, et al. Preparation of wood vinegar by biomass pyrolysis and its properties[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(12): 1439–1445.
- [66] CAO Zhongyao, ZHANG Shouyu, WANG Caiwei, et al. Investigation on the physical properties of the charcoal briquettes prepared from wood sawdust and cotton stalk[J]. *Energy Sources, Part A*:

- Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019, 41 (4) : 493-500.
- [67] XIONG Shaowu, ZHANG Shouyu, WU Qiaomei, et al. Investigation on cotton stalk and bamboo sawdust carbonization for barbecue charcoal preparation[J]. Bioresource Technology, 2014, 152 : 86-92.
- [68] 熊绍武, 张守玉, 吴巧美, 等. 生物质制备燃料炭实验研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36 (5) : 1041-1047.
- XIONG Shaowu, ZHANG Shouyu, WU Qiaomei, et al. Experimental study on biomass carbon preparation[J]. Acta Energae Solaris Sinica, 2015, 36 (5) : 1041-1047.
- [69] 王健, 张守玉, 彭定茂, 等. 制备条件对低品质生物质半焦燃烧特性的影响[J]. 太阳能学报, 2013, 34 (11) : 1950-1956.
- WANG Jian, ZHANG Shouyu, PENG Dingmao, et al. Effect of preparation conditions on combustion characteristics of low quality biomass semi-coke[J]. Acta Energae Solaris Sinica, 2013, 34 (11) : 1950-1956.
- [70] 熊绍武, 张守玉, 吴巧美, 等. 生物质炭燃烧特性与动力学分析[J]. 燃料化学学报, 2013, 41 (8) : 958-965.
- XIONG Shaowu, ZHANG Shouyu, WU Qiaomei, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of biomass carbon[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41 (8) : 958-965.
- [71] WANG Caiwei, ZHANG Shouyu, WU Shunyan, et al. Study on an alternative approach for the preparation of wood vinegar from the hydrothermolysis process of cotton stalk[J]. Bioresource Technology, 2018, 254 : 231-238.
- [72] WANG Caiwei, ZHANG Shouyu, WU Shunyan, et al. Effect of oxidation processing on the preparation of post-hydrothermolysis acid from cotton stalk[J]. Bioresource Technology, 2018, 263 : 289-296.