

郑胜楠,王永刚,孟 军,等. 我国东北地区秸秆炭化气态产物的分析[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):472-475.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.140

我国东北地区秸秆炭化气态产物的分析

郑胜楠¹,王永刚¹,孟 军^{1,2},陈温福^{1,2},张志霞^{1,2}

(1. 沈阳农业大学,辽宁沈阳 110866; 2. 辽宁省生物炭研究中心,辽宁沈阳 110866)

摘要:生物质炭化过程是一个能源转化系统,对生物质炭化过程的产物分析计算是生物燃料热化学转化设备(炭化炉)设计计算的一个重要组成部分,而能量平衡分析计算尤为重要。在深入研究生物炭热解特性的基础上,依据实验室自主研发的炭化炉,对我国北方地区秸秆炭化气体产物的生成进行系统分析,结果表明,温度对气态产物产生主要影响,随炭化炉温度的升高,原料炭化时的 CO_2 含量降低, H_2 含量升高, CH_4 含量变化趋势始终趋于平缓;不同原料炭化时, CO 含量随温度的变化趋势不一。

关键词:生物质;热解;炭化;能量衡算;产气特性

中图分类号: S216.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)12-0472-03

近年来,随着全国经济增长和振兴东北老工业基地的发展,大多数北方农民改用液化气、电能等“高档”能源代替传统的秸秆燃烧获得能量,直接导致更大量的农林生物质资源被遗弃在田间地头,每年仅水稻、玉米、小麦等秸秆剩余量高达 6.5 亿 t^[1-2],尤其播种和收获季节,会集中大量秸秆无法处理而全部焚烧,这不仅浪费资源,而且直接导致大气在短时间内迅速恶化,环境受到污染,甚至对高速公路和航空安全造成一定威胁。我国政府部门禁止秸秆焚烧,但每年都屡禁不止,直到现在也尚无彻底的解决办法。秸秆等农林废弃物本身可作为燃料直接使用,但由于其含水量大、热值小、不易运输等缺点,使其原料的直接能源化应用受到限制。实现农作物秸秆的生态转化不仅可降低能源成本,而且还有利于工业、农业和农村经济的合理发展,同时能减轻秸秆焚烧造成的环境污染^[3],而生物质炭化是一项行之有效的措施。

生物质炭化是一项传统经典工艺,是将生物质原料置于温度为 400~900 °C、反应速率为 0.1~1.0 °C/s 的缺氧环境下,经数小时甚至数天的化学反应,使原材料中的挥发分析出而得到固体炭,同时,随着固体炭的产出,往往会伴有 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 等气态产物及液态焦油、乙醇的产生^[4-8]。有研究表明,固体生物炭热值高、燃烧性能好、无污染、便于储存运输,将其作为能源使用,不仅能避免直接利用废弃物带来的缺陷,解决秸秆过剩问题,而且还有望替代煤、天然气等不可再生能源^[9-11]。本试验通过对秸秆炭化气态产物及炭化能量进行分析,以期提高生物炭的产量和质量,循环利用余气,使

各种产物的利用率达到最高。

1 材料与方法

1.1 生物质炭化的工艺流程

生物质炭化工艺流程(图 1)是生物质炭化气态产物分析和能量衡算的依据,随炭化温度的升高,固体生物炭质量逐渐降低、数量减少。本试验选取生物原料最佳产炭的温度为 500 °C、停留时间为 10 min,生成的固体产物排出炭化系统,热解气与热解液作为热源干燥生物质析出,并对可燃气进行回收,同时回收的可燃气作为输入燃料投入到热解系统中。

1.2 炭化过程理论

与煤炭燃烧相比,生物质的结构十分松散杂乱,在热化学转化过程中会产生更多容易断裂的化学键,其炭化过程是一个极其复杂、连续的化学物理过程,会出现分子键的断开及分子重新组合^[12-13]。为使计算简单,同时保持研究结果具有普遍意义,本试验假设生物质燃料由木质素、半纤维素、纤维素这 3 种化学成分组成,对各种生物质燃料的炭化实际上是对这 3 种主要成分单独进行炭化。有试验表明,温度在 225~325 °C 之间时,半纤维素首先发生炭化,生成挥发性物质;温度升高到 305~375 °C 之间时,纤维素发生分解,并同样生成挥发性物质;木质素分解的温度范围较为广泛,在 200~500 °C 之间均可发生分解,但分解速率最快的温度范围为 310~420 °C^[14-16]。热力学计算以温度为 500 °C、停留时间为 10 min 时的生物炭热解试验结果为基础依据,忽略功能、势能的变化,计算各部分焓的变化^[17],计算公式为:

$$\Delta H = mC_p \Delta T。$$

式中: ΔH 为热解过程焓变; m 为试验样品质量; C_p 为热容值; ΔT 为温度的变化量。

1.3 试验原料

玉米、小麦、水稻秸秆,分别来自沈阳农业大学试验田、黑龙江郊区、吉林郊区;机器粉碎,80 °C 干燥箱中干燥 20 h,此时 3 种秸秆的物性分析结果及组分构成分布分别见表 1、表 2。

收稿日期:2016-03-08

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(编号:201503136);辽宁省重点科技项目(编号:2015103031)。

作者简介:郑胜楠(1990—),女,辽宁朝阳人,硕士研究生,主要从事智能检测与控制研究。E-mail:1577148570@qq.com。

通信作者:孟 军,教授,博士生导师,主要从事生物炭研究和成果转化工作,E-mail:mengjun1217@163.com;张志霞,博士,副教授,主要从事农业电气化与自动化的研究,E-mail:1327743089@qq.com。

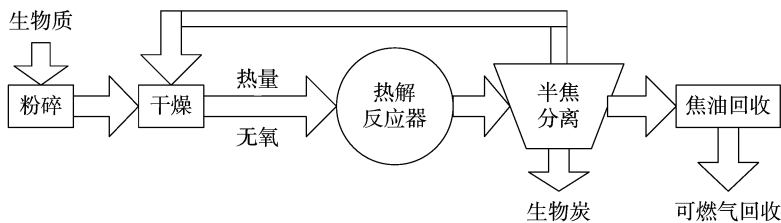


图1 生物质炭化的工艺流程

表 1 玉米、小麦、水稻 3 种秸秆的元素分析和工业分析

秸秆种类	元素分析(%)				工业分析(%)			
	碳	氢	氧	氮	水分	灰分	挥发分	固定碳
玉米	35.01	4.02	9.18	1.26	8.38	4.24	74.57	12.81
小麦	43.73	3.97	42.37	0.52	7.69	8.25	72.52	11.54
水稻	41.37	5.27	34.63	0.80	9.58	11.87	69.24	9.31

表 2 玉米、小麦、水稻 3 种秸秆的组分构成

秸秆种类	构成组分的含量(%)		
	纤维素	半纤维素	木质素
玉米	36.75	25.74	13.80
小麦	44.15	24.20	24.19
水稻	40.82	16.17	25.31

1.4 炭化装置

试验设备为辽宁省生物炭研究中心实验室自主研制的炭化炉^[18]，炉体构造是一个 4 层的复合结构，长、宽、高分别为 50、30、40 cm，主要由炭化室、储炭室、热源、保温层、外壳等组成，采用电加热方式提供炭化所需热量，出气孔处装有气袋，气袋内有气体传感器测量产生气体的浓度，开口端配置有密封盖，密封盖上设有出气通道与传感器插入口（图 2）。炭化室的作用是存放炭化原料，并在内部完成生物炭的制备。

1.5 炭化过程能量的衡算

通常稳定情况下，整个炭化系统能量守恒（图 3），系统满足 $QB + QE = QC + QG + QA + QW + QL$ 。本试验在忽略热量

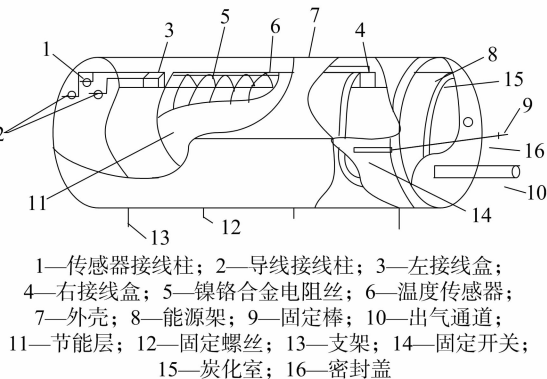
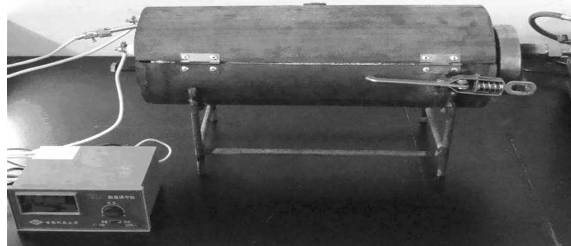


图2 炉体实物及其内部结构

损失的情况下进行生物炭制备过程中的能量估算即 $QL = 0$ ，此时， QE 为理论最小需热量。

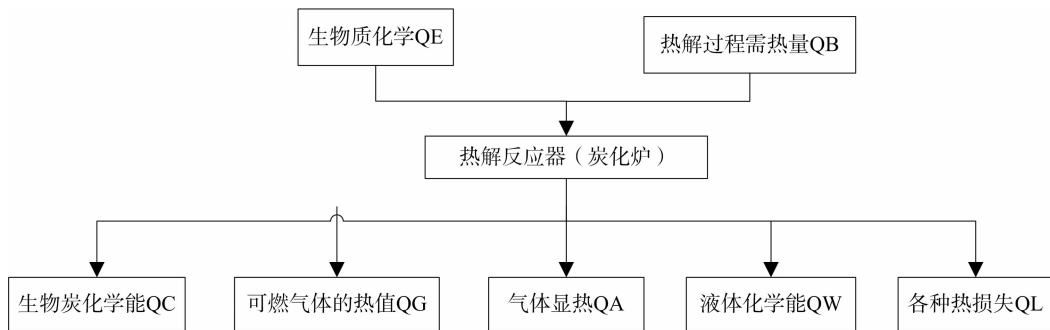


图3 能量守恒算法框

炭化温度达到 150 ℃ 时，生物质中蕴含的水分全部蒸发，而其水分蒸发吸热包括将水加热到 150 ℃ 所需的热量及水气化合吸热两部分，计算公式分别为：

$$Q = C_p m (t_2 - t_1) ;$$

$$Q = m q_v .$$

式中： C_p 为水的定压比热容，取 $4.2 \times 10^3 \text{ J} / (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ ； t_1 、 t_2 分别表示初温、末温； $m q_v$ 为水的气化潜热，取 $2\,257.6 \text{ kJ/kg}$ 。常温至 300 ℃ 时，生物燃料进入预炭化分解阶段为吸热反应，其吸热量的计算公式为

$$Q = C_p m (t_2 - t_1) .$$

式中： C_p 为生物质的定压比热容，由热化学数据手册可查知。为方便估算，取单位质量 1 kg 的生物燃料为基准进行能量衡算，则各点的混合气体密度和显热计算公式分别为：

$$\rho = \frac{1}{22.4} (M_1 X_1 + M_2 X_2 + M_3 X_3 + \cdots + M_N X_N) ;$$

$$Q_H = \frac{V_c}{100} \sum C_{p,i} t C_i .$$

式中： ρ 为混合气体密度； M_1 、 M_2 、 M_3 、 \cdots 、 M_N 为各气体成分的

分子量; $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ 为各气体成分的体积分数; Q_H 为显热; V_c 为气体体积; $C_{p,i}$ 为混合气体中第 i 种气体的等压比热容, $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$; C_i 为第 i 种气体的体积分数。

各气体的等压比热容计算公式为:

$$C_p = c_0 + c_1 \theta + c_2 \theta^2 + c_3 \theta^3。$$

式中: C_p 为气体的等压热容; θ 为 $|T|_K/1\,000$, 此时所对应的温度; c_0, c_1, c_2, c_3 为参考系数, 由理想状态气体定压热容系数查得。输出能量中包含有焦油的热值和显热, 受试验条件制约, 本试验未进行液体产物成分及化学能测定, 而是通过查阅大量文献, 假设液体成分热值为 $12\,940\text{ kJ/kg}$ 的焦油, 其他各个参数由热解试验计算给出。

1.6 炭化对气态产物的影响

在炭化炉中对生物质进行热解炭化, 考察各种炭化因素对秸秆炭化产物 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 含量的影响。监测气体浓度变化的部分电路(图4), 炭化开关控制通过中间继电器控制电源的闭合状态, 通过上位机发出信号, 经USB数据采集卡转换, 传入到中间继电器, 从而达到集中控制, 气体采集主要由 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 气体含量传感器和USB数据采集卡组成, 电路输入端气体传感器最大电压为直流 5 V ; 将气体含量传感器与USB数据采集卡的输入端连接, USB输出端直接连接上位机, 实现气体含量的监测。

2 结果与分析

由图5至图7可见, 炭化温度对炭化产生的混合气体成分分布发挥着决定性作用, 随炭化温度的升高, 玉米、小麦、水稻3种秸秆炭化产生的各气体含量变化规律不一致; 3种秸

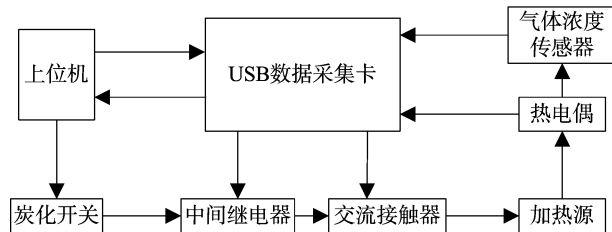


图4 监测系统的电路

秆炭化产生的 H_2 含量一直处于不断上升趋势, 小麦、水稻秸秆在温度低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2 含量上升速率相对缓慢; 水稻秸秆炭化时, H_2 含量的上升速率明显低于其他2种秸秆; $500 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 3种秸秆产 H_2 含量迅速增大, 之后, 炭化温度每升高 $50\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 在混合气体中的比例要增加 3% 左右; 在低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的炭化低温区, 混合气体中 CO 、 CO_2 含量相对较高, 这是由于生物燃料中含有羟基、羧基和羰基等高的官能团结构, 这些官能团低温分解首先生成小分子气体 CO 、 CO_2 和水蒸气, 随温度持续升高, 这些小分子气体继续与碳、水等发生多次复杂的化学反应, 使水中的氢元素分解为单质氢气, 从而出现混合气体中氢气的比例逐渐提高; 随炭化温度的升高, CO_2 在3种秸秆炭化混合气中所占的比例整体呈下降趋势, CO 在玉米、小麦麦秸炭化混合气中呈下降趋势, 在稻秸中呈先升高趋势, 温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 后趋于平稳; 3种秸秆炭化时 CH_4 的变化量基本趋于平缓, 这是由 CH_4 在低温区由原料中的脱甲基反应生成的, 而在高温区由醚键和2次炭化反应生成, 同时温度渐变还分解生成 H_2 、炭, 因此, CH_4 在混合气体中的比例一直变化不是很明显。

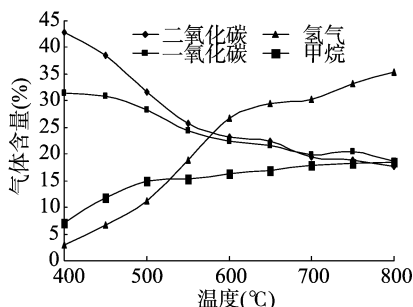


图5 玉米秸秆炭的制备温度和气体含量的关系

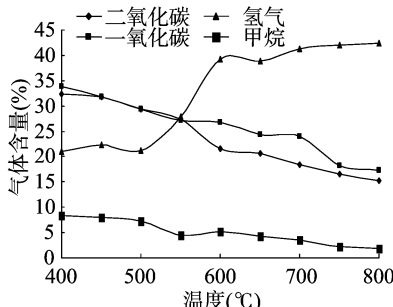


图6 小麦秸秆炭的制备温度和气体含量的关系

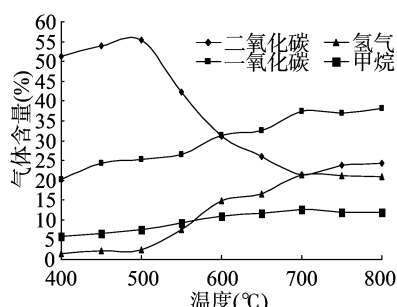


图7 水稻秸秆炭的制备温度和气体含量的关系

3 结论

我国是农业大国, 生物质原料主要来自于农林产业。我国热解炭化技术与欧美等国相比还有一定差距, 但随着研究技术的不断拓宽完善, 整体利用生物质资源的联合工艺和优化系统被认为是目前经济效益最大化的热解技术, 具有相当大的发展潜力^[19-20]。热解温度在 $400 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随温度升高, 气态总产物呈增加趋势, CO_2 含量呈逐渐减少趋势; CO_2 、 CH_4 的释放集中在低温区, 而高温利于 H_2 的大量生成。今后, 应在提高热解升温速率、控制温度滞后性等方面进一步完善设备结构和工艺参数。

参考文献:

[1] 赖艳华, 吕明新, 马春元, 等. 秸秆类生物质热解特性及其动力学

研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(2): 203-206.

[2] 崔明, 赵立欣, 田宜水, 等. 中国主要农作物秸秆资源能源化利用分析评价[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 291-296.

[3] 苏世伟, 朱文, 聂影. 农作物秸秆资源生态转化方式分析[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(11): 452-454, 455.

[4] Bridgwater A C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000(4): 1-73.

[5] Zandersons J J, Kokoervies A. Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonization process and products properties[J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 17(3): 209-219.

[6] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[7] 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 等. 我国生物质炭化技术装备研究现状与发展建议[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(2): 21-26.

[8] 王冠, 赵立欣, 孟海波, 等. 我国生物质热解特性及工艺研究进

李佳颖,刘新源,李洪臣,等. 三门峡土壤有机质含量分布特征及其与烟叶品质的关系[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):475-479.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.141

三门峡土壤有机质含量分布特征 及其与烟叶品质的关系

李佳颖¹, 刘新源¹, 李洪臣¹, 邢云霞¹, 叶协锋²

(1. 河南省烟草公司三门峡市公司, 河南三门峡 472000; 2. 河南农业大学烟草学院/国家烟草栽培生理生化研究基地, 河南郑州 450002)

摘要:通过分析河南省三门峡市4个烟区土壤与烟叶各68份成对样品的测试数据,运用多重比较、最优曲线回归和灰色关联度分析等方法,研究了三门峡土壤有机质含量分布特征及其与烟叶品质的关系。结果表明:土壤有机质含量平均值为13.63 g/kg,大多分布于10~20 g/kg之间;高类群总糖、还原糖含量和钾氯比分别与中、低类群间差异显著;高、中类群总氮和烟碱含量分别与低类群间差异显著;不同有机质类群间绿原酸具有显著性差异,而莨菪亭和芸香苷差异均不显著;中、低类群烟叶中磷和钙含量显著高于高类群,高、中类群铁含量显著高于低类群;土壤有机质含量与总糖和烟碱呈极显著正相关,与钾氯比呈显著负相关;绿原酸与土壤有机质含量呈S形曲线方程,且其决定系数($R^2=0.650$)达到显著水平;土壤有机质含量与烟叶中铁含量呈极显著正相关,与钙、锌显著正相关,与磷显著负相关,关联顺序依次为钙>铁>锌>磷>铜>镁>硫。

关键词:土壤有机质;烟叶品质;三门峡烟区;烤烟

中图分类号: S572.06;S153.6⁺21 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)12-0475-05

土壤有机质是烟草农业生产中烟株所需的速效养分的主要来源,烟株吸收的大部分氮、磷、硫和某些微量元素均来源于土壤有机质的矿化过程。同时,土壤有机质的吸水能力可达到其自身质量的10~30倍,因此,它对平衡土壤持水量有促进作用。土壤矿化颗粒与有机质所形成的团聚体,对增强土壤本身的抗风蚀和水蚀能力起到不可估量的积极作用。有报道称,充足丰富的土壤有机质不仅能够提高土壤供氮能力和氮素利用率^[1-2],而且对协调烟株碳氮代谢平衡和提高烟

叶的吸食香气品质有重要作用^[3-4]。已有研究主要分析了三门峡生态环境特点与烟叶质量的关系^[5],但是尚缺乏对土壤有机质含量状况及其与烟叶品质的关系分析。本研究采用多重比较、最优曲线回归、逐步回归分析、简单相关分析和灰色关联度分析等方法着重分析了三门峡土壤有机质含量状况,并研究了土壤有机质含量与烟叶常规化学成分、多酚类物质和矿质营养元素之间的关系,以期通过生态平衡施肥技术,平衡土壤矿质元素的养分供给,达到植烟土壤可持续生产利用的目的,从而为三门峡烤烟整体质量的提高和原料的合理配置和使用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集和制备

2014年,在河南省三门峡市所属的卢氏县、灵宝市、渑池县和陕县4个烟区,使用GPS定位技术,采集有代表性的土

收稿日期:2016-03-03

基金项目:中国烟草总公司重大专项(编号:110201101001 TS-01)。

作者简介:李佳颖(1987—),男,河南获嘉人,硕士研究生,主要从事烟叶生产和烟叶质量评价工作。E-mail:lijy21@163.com。

通信作者:叶协锋,博士,副教授,主要从事烟草栽培生理生化研究。

E-mail:yexiefeng@163.com。

展[J]. 节能技术,2014,32(2):120-124.

[9]吴创之,马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[10]高先声. 生物的能源利用和生物质气化[J]. 太阳能,2002(1):5-7.

[11]陈温福,张伟明,孟军,等. 生物炭应用技术研究[J]. 中国工程科学,2011,13(2):83-89.

[12]方梦祥,陈冠益,骆仲决. 反应条件对稻秆热解产物分布的影响[J]. 燃料化学学报,1998,26(2):180-184.

[13]王允圃,刘玉环,阮榕生,等. 稻壳热解动力学研究对比及理化性质分析[J]. 农机化研究,2015(3):254-257,268.

[14]程旭云,牛智有,晏红梅,等. 基于工业分析指标的生物质秸秆热值模型构建[J]. 农业工程学报,2013,29(11):196-202.

[15]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.

[16]Wang T J, Chang J, Lv P. Synthesis gas production via biomass catalytic gasification with addition of biogas[J]. Energy & Fuels, 2005,19(2):637-644.

[17]朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2006.

[18]Zhang Z X, Yan W, Jun M, et al. A biochar manufacturing furnace based on laboratory studies[J]. Journal of Advanced Manufacturing Systems, 2012,11(2):159-163.

[19]孟军,张伟明,王绍斌,等. 农林废弃物炭化还田技术的发展与前景[J]. 沈阳农业大学学报,2011,42(4):387-392.

[20]Zhang Z X, Wu J, Meng J, et al. Research on carbonised process characteristics of biomass[J]. Materials Research Innovations, 2014,18(5):79-81.