

基于分级冷凝的生物质热解多联产方案优化分析

陈晶晶¹, 刘杰^{1*}, 兰孝帮², 佟邦维¹, 张琮³

(1. 青岛理工大学, 山东 青岛 266033; 2. 青岛市农业技术推广中心, 山东 青岛 266033; 3. 临沂市兰山区行政审批服务局, 山东 临沂 276000)

摘要:传统内热窑式生物质热解炭化技术产效平稳, 炭品质优良, 但热解气往往只经单一设备冷凝, 副产品种类少, 质量差, 整体能量利用率及经济效益低下且存在环境问题, 因此针对热解气提出多级冷凝的优化方案并结合某产炭厂生产数据进行分析。通过对生物油及不可冷凝气体产物的成分分析, 建立该工艺下所产热解气的化合物模型, 经过冷凝计算获得以三级冷凝为核心的生物质热解多联产系统。通过对该系统进行热力学性能及经济性等分析发现, 优化方案的能量利用率由 50.56% 提升至 71.07%; 年利润增加额为改造投资的 4.5 倍, 实现了生物质能源综合利用与降污减排的目的。

关键词:生物质炭化; 化合物模型; 冷凝计算; 生物质热解多联产

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0201-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.041

Optimization analysis on biomass pyrolysis polygeneration scheme based on fractional condensation

CHEN Jing-jing¹, LIU Jie^{1*}, LAN Xiao-bang², TONG Bang-wei¹, ZHANG Cong³

(1. Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China;

2. Qingdao Agricultural Technology Popularization Center, Qingdao 266033, China;

3. Linyi Lanshan District Bureau of Administrative Examination and Approval Service, Linyi 276000, China)

Abstract: Traditional internal heat kiln biomass pyrolysis-carbonization technology exhibits a stable yield and produces excellent quality of carbon, but the pyrolysis gas is usually condensed by a single equipment, with few by-products, poor quality, low overall energy utilization rate and economic benefit, and environmental problems. Therefore, an optimization scheme for the pyrolysis gas is proposed combined with the production-data of a carbon production plant. Through analysis on the composition of bio-oil and non-condensable gas products, the compound model for the pyrolysis gas produced by this process is established, and the biomass pyrolysis polygeneration system with three-stage condensation as the core is obtained through condensation calculation. By analyzing the thermodynamic performance and economy of the system, it is found that the energy utilization ratio of the optimized scheme increases to 71.07% from 50.56% by traditional process. The additional annual profit is 4.5 times the renovation investment, and the purpose of biomass energy comprehensive utilization and pollution reduction has been realized.

Key words: biomass carbonization; compound model; condensation calculation; biomass pyrolysis polygeneration

生物质热解炭化技术是实现农林废弃物循环利用的重要手段之一^[1], 其产物主要为生物炭, 近年来热解气重整利用技术不断取得新进展^[2]。如 Akhil 等^[3]采用三级冷凝, 获得了水分质量分数低于 1% 的生物油; 谭洪等^[4]设计的三级冷凝装置成功地将生物油中的重质油、高品质燃料油及轻质液体产物有效分离; 马善为^[5]采用 Aspen 软件对三级冷凝器过程进行模拟, 并与实际回收产物进行研究

与对比, 验证模拟结果与实验数据基本符合; Chen 等^[6]对四级冷凝器收集的生物油展开分析, 发现不同冷凝器中产物基本固定; Pollard 等^[7]利用五级冷凝系统成功分离了生物油中的水和酸组分。可见, 分级冷凝通过高品质生物油的回收实现了热解气的高效利用, 因此本文中基于连续式生物质炭化工艺下所产热解气的冷凝过程展开计算与研究, 得到了各级产物特性及其经济效益, 为同类型工艺提供可

收稿日期: 2020-06-27; 修回日期: 2021-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21406127); 中国博士后基金项目(2015M582062); 国家级创新训练项目(201910429085); 山东省创新训练项目(S201910429084)

作者简介: 陈晶晶(1994-), 女, 硕士生; 刘杰(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为新能源利用与节能、两相流冷却、自动监测与控制系统, 通讯联系人, 2510363116@qq.com。

行的优化依据。

1 工艺与热解气模型分析

1.1 原工艺流程

本文中以某机制炭加工厂为研究对象,该厂以木屑为生产原料,经分拣、烘干后通过高温挤压得到含水率低于 5% 的空心长方体木棒。随后将成型生物质棒放入窑中,点火后盖上顶盖,在缺氧的条件下发生热裂解制得成型炭棒,热解终温 500℃,热解周期 7 d。据调研,该厂满负荷生产条件下年产炭 2 900 t,若对热解气进行简单处理可得 7.07 t/d 的低品质有机液态产品以及 2.83 t/d 的可燃性气体,但由于液态产品品质较差效益低,实际生产过程中热解气往往直接通入水洗塔水洗后排放。这种粗放的处理方式导致了相当程度的浪费,也由此引发了管道堵塞、霉变及大气污染等问题。

1.2 化合物模型的确立

生物质热解产物除固体炭棒外,其他组分均以热解气形式从反应器内排出,热解气成分复杂(包含小分子醇、醛、酮、酸等 12 大类^[8])且各种组分有特定的沸点,使用单一回收方式可能导致不同组分间发生反应以及水油分离现象,但大类产物性质相近,且大部分可凝性产物集中于某些特定大类。经由国内外学者研究发现^[9-10],利用模型化合物研究热解气的理化性质是可行手段。因此采用 GC-MS(气质联用)和综合热分析(TG-DSC)对简单处理后的低品质生物油进行分析实验,获得热解气中的冷凝气成分,并对各成分之间的权重进行计算^[11];对分离出低品质生物油的剩余气体进行气象色谱分析得到热解气中的不可冷凝气成分。根据该厂往年实际产油量与产气量之比确定可冷凝气与不可冷凝气质量比约为 2.5:1,最终对两类气体进行归一化处理得热解气 9 组分模型,见表 1。

表 1 热解气组分(质量分数)

CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ COOH	C ₅ H ₄ O ₂	C ₆ H ₅ OH	%
23.3	31.87	9.37	3.18	3.71	
CO	CH ₄	CO ₂	N ₂	总计	
4.69	0.65	5.62	17.61	100.00	

2 冷凝系统设计

2.1 条件预设

作为生物质多联产系统的核心设备,冷凝器的设计至关重要。首先预设热解气、设备及环境的基本数据。前期实地测试数据表明,热解气初始温度 360℃,气量约为 26.41 mol/h;冷凝器管程为单程,换热管采用 φ25×2.5 mm 无缝钢管;冷却水源为自来水,假设水温冬季 15℃,夏季 20℃;为防止一级换热器中产生凝液,设计经过一级换热器气降温至 100℃。

2.2 冷凝计算

冷凝曲线常作为划定若干温度界面的依据^[12]。首先依照相平衡数据(前期工作不复赘述)计算冷凝过程各温度的冷凝累积热负荷绘制如图 1 所示的冷凝曲线,参考冷凝曲线变化将冷凝过程划分为 81、76、71、66、61、56、52、47、42、37、30、25℃ 这 12 个截面,即 11 个区间。相关计算结果见表 2。

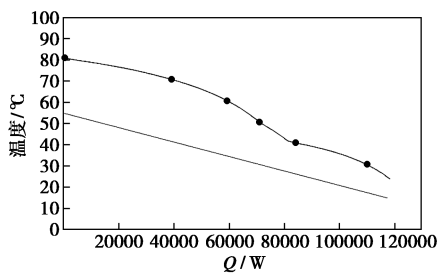


图 1 冷凝曲线

表 2 二、三级冷凝器冷凝段参数

温度区间	换热管数/ Nt	换热面积 ΔA/m ²	换热管长度 ΔL/10 m	冷凝器换热系数/ (kW·m ⁻² ·℃ ⁻¹)	预设气膜 平均温度/℃	校核气膜 平均温度/℃	预设液膜 平均温度/℃	校核液膜 平均温度/℃	
二级冷凝器	①	106	1.31	1.59	191.50	76.76	78.11	71.37	73.67
	②	106	0.93	1.13	180.78	71.87	71.22	66.83	68.64
	③	106	0.73	0.89	167.00	66.98	65.65	62.28	62.69
	④	106	0.60	0.73	156.65	62.09	60.05	57.74	56.70
	⑤	106	0.52	0.64	149.38	57.21	54.59	53.19	51.03
	⑥	106	0.39	0.48	144.00	52.80	49.87	49.10	46.25
汇总	106	4.48	5.44	164.89					

续表

	温度 区间	换热管数/ Nt	换热面积 $\Delta A/m^2$	换热管长度 $\Delta L/10\text{ m}$	冷凝器换热系数/ $(\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1})$	预设气膜 平均温度/ $^{\circ}\text{C}$	校核气膜 平均温度/ $^{\circ}\text{C}$	预设液膜 平均温度/ $^{\circ}\text{C}$	校核液膜 平均温度/ $^{\circ}\text{C}$
三级冷凝器	⑦	64	0.49	0.99	193.70	48.40	46.78	45.01	43.98
	⑧	64	0.54	1.09	185.14	43.52	42.07	40.46	39.54
	⑨	64	1.78	3.56	169.55	38.63	38.80	35.91	37.11
	⑩	64	2.25	4.49	146.55	32.76	32.77	30.46	31.30
	⑪	64	1.84	3.67	129.66	26.89	26.89	26.00	25.86
汇总		64	6.90	13.8	164.92				

2.3 冷凝系统设计

三级冷凝系统原理如图2所示。冷媒相对烟气逆流通过,均采用串联形式,分级降低热解气温度并提升冷媒侧水温。一级换热器为卧式壳程气-水换热器,主要作用为冷却烟气至烟气第一露点(依照前期冷凝相平衡数据知水冷凝的第一露点为 80.7°C ,第二露点 72.4°C)前并尽可能沉积其中的炭颗粒;第二级采用立式管程蒸汽并行下流式冷凝器,由106根 $\phi 25\times 2.5\text{ mm}$ 无缝钢换热管组成,换热段总长 0.54 m ,换热面积 4.48 m^2 ,用来收集第一露点区间冷凝的组分。据推算,该环节可除去热解气总成分中 83.63% 的水、 76.51% 的苯酚类重质组分,

基本实现了除去生物油中水组分的要求;第三级冷凝器与第二级形式相同,由64根换热管组成,换热段总长 1.38 m ,换热面积 6.90 m^2 ,负责低沸点部分的冷凝,据推算,该环节可回收热解烟气中 14.25% 的水、 72.31% 的甲醇类组分、 83.93% 的乙酸类组分、 84.25% 的苯酚类组分及剩余的 21.36% 糠醛类组分。设备运行参数见表3。冷媒侧三级入口温度约 15°C ,二级入口温度约 30°C ,冷媒侧最终获得流量为 5.28 t/h 的热水,该过程回收热量约 292.91 kW ;热解气侧经除尘器排除炭粒等悬浮物后进入一级气-水换热器降温至 100°C 左右,经三级连续降温最终可至 35°C (冬季理想情况下可降温至 25°C)。

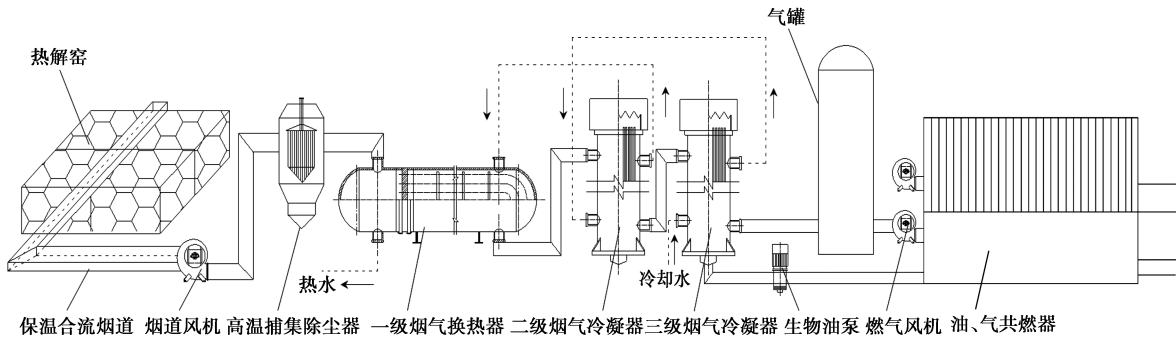


图2 热解产炭综合效益提升系统

表3 换热设备运行参数

运行参数	一级气-水换热 (卧式壳程 换热器)	二级冷凝器 (立式管程 并行下流式 冷凝器)	三级冷凝器 (立式管程 并行下流式 冷凝器)
热解气量/ $(\text{mol}\cdot\text{s}^{-1})$	7.34	7.34	4.31
换热量/ kW	45.97	152.26	94.69
显热换热面积/ m^2	4.37	3.91	—
冷凝换热面积/ m^2	—	4.48	6.90
冷媒水流量/ $(\text{t}\cdot\text{h}^{-1})$	5.28	5.25	5.44
热解气入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	360	100	52

热解气出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	100	52	25
冷媒入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	55	30	15
冷媒出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	70	55	30

2.4 产物品质特性及用途

冷凝后烟气中可凝组分的 90.14% 转化为生物油在二、三级冷凝器中得到富集,于二级冷凝器中回收的水相生物油含水量高达 97% 以上,经济效益较低;于三级冷凝器收集水的生物油含水量 20% ,该级生物油中含热解过程中产生的绝大部分有机可凝组分;于冷凝器出口处获得满足燃烧条件的残余

热解气导入气罐暂存。该过程也实现了对热解生物油水相及油相分离回收以降低生物油储存加工成本的目的。产物热值由 XRY-1B 全自动氧弹热量计测得,由于二级冷凝所得水相生物油含水率过高,暂不考虑其热值,各级冷凝产物的详细参数见表 4。

表 4 热解多联产可获产品数据

	热解生物质炭	热解可燃气	二级冷凝器 水相生物油	三级冷凝器 油相生物油
产率	0.39 t/h	0.055 kg/s	0.27 t/h	0.18 t/h
热值	28.05 MJ/kg	6.30 MJ/m	—	17.61 MJ/kg

考虑到本案例有木屑烘干和厂区内部及周边生活热水的需求,因此考虑将二级冷凝器收集到的水相生物油与残余热解气混合燃烧^[13],于燃烧室内设置水盘管以制取热水,在燃烧室末端再次引入空气以降低燃烧热解气温度以满足烘干需求。而第三级冷凝器中收集到的品质较高的生物油则对外出售。

3 系统评价

3.1 系统热力学性能分析

该厂采用的传统内热密式生物质炭化技术热解时间较长,但成炭品质好且热解要求低。该系统的能源利用率为输出的成品炭能量、生物油能量及可燃气能量之和与生物质原料能量及外界辅助电能之和的比。

$$\eta = [(Q_c + Q_o + Q_g)/(Q_b + Q_e)] \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为能源利用率; Q_c 为成品炭总能,kW; Q_o 为生物油总能,kW; Q_g 为可燃气总能,kW; Q_b 为生物质原料总能,kW; Q_e 为外界辅助的用于各设备的电能,kW。

经计算,该厂原有的生产方式平均能源利用率为 50.56%,大量的物质及能量未得到合理开发与利用,还造成了环境污染和难以盈利的问题,若后续采用生物质热解多联产系统,能源利用率可通过回收高品质生物油增加 16.36%,通过高温热解气的显热换热以及可燃性气体的燃烧热可增加 4%左右,最终能量利用率提升 20.36%。

3.2 系统经济性分析

(1) 固定资产投资。该厂备有足量的风机及除尘设备,因此在进行系统改造时仅需配置主要部件,即烟道改造需 145 m,价值 1.45 万元,油气共燃器 3.5 万元,一级管壳式换热器 4.37 m²,价值 0.46 万元,二级冷凝器 8.39 m²,价值 0.88 万元,三级冷凝器 6.9 m²,价值 0.73 万元,热水管改造 580 m,价值

0.87 万元,水泵 4 台共 0.37 万元,油泵 1 台 0.055 万元及其他施工及杂项费用,总投资 9.274 3 万元。

(2) 运维费用。本文中所设计的系统在投入使用后并不影响原系统的正常生产,因此仅计算新系统所需的运维费用,即电费、人工费、维修费及其他费用,电费以工商业电费 0.725 元/kWh 计算,人工以 150 元/d 计算,维修费包括维修人员的工资及维修材料费和保养期,按初投资的 1% 计算,其他费用则包括各种治理费用及税费,按照初投资的 2.5% 计算,冷凝回收系统运维费用共 6.38 万元,油气共燃系统运维费用共 8.22 万元,计 14.6 万元。

(3) 经济效益。该厂原本仅以销售热解炭作为赢利点,约 1 159.8 万元/a,采用新系统后可增加外售生物油利润约 62.4 万元,供暖季生物油热效益约 300 t 标准煤,热解气热效益约 170.2 t 标准煤,总收益 1 267.1 万元(标准煤 850 元/t 计)

(4) 回收期。上述效益及成本计算均是建立在该厂满负荷运行状态下的,添加冷凝系统后所有花费共 23.87 万元,而年利润增加约 107.3 万元,远超过设备上新耗资,回收期不到半年。可见,使用该系统可有效提升该厂的经济效益。

3.3 环保效益

该厂采用三级冷凝系统后,不仅消除了热解气中可燃性气体直排带来的污染,而且通过回收烟气余热、热解气及生物油共燃热解决了该厂木屑烘干、周边厂区及自身供热需求。以每减少 1 t 标准煤的燃烧就可以减排 CO₂ 量约 2 620 kg,SO₂ 量约 8.5 kg,NO_x 量约 7.4 kg 计算^[14],仅回收的余热相当于 587.6 t 标准煤的热量,相当于减排 CO₂ 量为 1 539.5 t、减排 SO₂ 量为 4.99 t、减排 NO_x 量为 4.35 t。

4 结论

(1) 采用以三级冷凝为核心的生物质热解多联产系统,在保持稳定炭产率前提下,对热解气展开综合利用,在获取高品质生物油和可燃性气体的同时,也将热解气余热加以利用,系统能量利用率由 50.56% 提升至 78.29%,符合当下生物质能高效循环利用的发展要求。

(2) 优化后的多联产系统新增设备投资约 9.27 万元,年增加运行成本 14.6 万元,改造后年利润增加 86.2 万元,可在半年内实现净盈利,实现了低投入高收益的目标。

(下转第 208 页)

了反应时间,扩大工艺条件选择区间,实现对重氮化反应的有效控制,增加了安全系数,提高了反应效率并得到较高的收率,为后续工业化应用提供了研究基础。

(2)对重氮乙酸乙酯的微通道连续合成工艺多个影响因素进行了考察,探究亚硝酸钠用量、反应温度、酸用量和停留时间对反应的影响,获得了该合成工艺的最佳条件:取用 n (甘氨酸乙酯盐酸盐): n (亚硝酸钠): n (5%硫酸)=1:1.1:2,反应停留时间 120 s,反应体系温度为 10℃,此时收率可达 92.8%。

参考文献

- [1] Liu Z, Tan H, Wang L. Transition-metal-free intramolecular carbene aromatic substitution/buchner reaction: Synthesis of fluorenes and [6,5,7] benzo-fused rings [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3056–3060.
- [2] Zhang Z, Yu W, Wu C. Reaction of diazo compounds with difluorocarbene: An efficient approach towards 1, 1-difluoroolefins [J]. *Angew Chem*, 2016, 128: 281–285.
- [3] Xiao Q, Zhang Y, Wang J. Diazo compounds and N-tosylhydrazones: Novel cross-coupling partners in transition-metal-catalyzed reactions [J]. *Acc Chem Res*, 2012, 46: 236–247.
- [4] Zhang D, Zhou J, Xia F. Bond cleavage, fragment modification and reassembly in enantioselective three-component reactions [J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 5801–5809.
- [5] Rodriguez J. Tetraethyl vinylidenebisphosphonate: A versatile synthon for the preparation of bisphosphonates [J]. *Synthesis*, 2014, 46: 1129–1142.
- [6] Hashimoto T, Maruoka K. Development of synthetic transformations by control of acid-catalyzed reactions of diazocarbonyl compounds [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2013, 86: 1217–1230.
- [7] Hu W, Xu X, Zhou J. Cooperative catalysis with chiral brønsted acid-Rh₂ (OAc)₄: Highly enantioselective three-component reactions of diazo compounds with alcohols and imines [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7782–7783.
- [8] 陈荣圻. 微通道反应及工艺与偶氮型染料合成智能化 [J]. *上海染料*, 2017, 12(9): 205–207.
- [9] 李斌. 连续化微通道反应器在染料颜料合成中的应用 [J]. *染料与染色*, 2006, 3(8): 36–39.
- [10] Someswarao B, Rasvan K P, Reddy B J M, *et al.* Tandem prins-type cyclization for the stereoselective construction of fused polycyclic ring systems [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2018, 5: 110–116.
- [11] Hoashi Y, Yabuta T. Bifunctional thiourea-catalyzed enantioselective double michael reaction of γ, δ -unsaturated β -ketoester to nitroalkene: Asymmetric synthesis of (-)-epibatidine [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(50): 9185–9188.
- [12] Bretschneider T, Zoicher G, Unger M, *et al.* A ketosynthase homolog uses malonyl units to form esters in cervimycin biosynthesis [J]. *Nature Chemical Biology*, 2011, 8: 154–157.
- [13] Risso M, Mazzini M, Seoane G, *et al.* Microwave-assisted solvent-free lipase catalyzed transesterification of β -ketoester [J]. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2012, 5(4): 539–543.
- [14] 贾宏葛, 徐晨曦, 徐双平, 等. 一种重氮乙酸乙酯聚合物的制备方法: CN, 107556460A [P]. 2018–01–09.
- [15] Simpson J H, Kotnis A S, Deshpande R P, *et al.* Development of a multi-kilogram procedure to prepare, use, and quench ethyl diazoacetate [J]. *ACS Symposium Series*, 2014, 1181: 235–244.
- [16] 严生虎, 沈卫, 张跃, 等. 微通道反应器内乙苯连续氧化反应工艺研究 [J]. *现代化工*, 2012, 32(4): 94–97.
- [17] 薛鹏博, 严生虎, 刘建武. 过氧化氢氧化二甲基亚砷合成二甲基砷的连续流工艺 [J]. *现代化工*, 2019, 39(3): 208–211.
- [18] 张跃, 张菁, 辜顺林, 等. 微通道中硝基胍的连续流合成 [J]. *精细化工*, 2016, (8): 946–950.
- [19] 王红利, 刘改玲, 李争宁, 等. 重氮乙酸乙酯的合成与含量分析 [J]. *精细化工中间体*, 2008, 38(1): 40–46. ■

(上接第 204 页)

(3)新系统每年可从换热及共燃过程最多可获得相当于 587.6 t 标准煤的热量,并实现每年减排 CO₂ 量为 1 539.5 t、减排 SO₂ 量为 4.99 t、减排 NO_x 量为 4.35 t,环境效益明显。

参考文献

- [1] 丛宏斌, 赵立欣, 孟海波, 等. 农林废弃物高效循环利用模式与效益分析 [J]. *农业工程学报*, 2019, 35(10): 199–204.
- [2] 王敬茹, 马腾, 丛宏斌, 等. 生物质热解气重整试验平台设计与试验 [J]. *可再生能源*, 2019, 37(4): 482–487.
- [3] Akhil Tumbalam Goofy, Dongbing Li, Cedric Brims, *et al.* Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 124(18): 81–88.
- [4] 谭洪, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物质整合式流化床热解制油系统试验研究 [J]. *农业机械学报*, 2005, 36(4): 30–33.
- [5] 马善为. 生物质热解气建模与分级冷凝研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [6] Chen T, Deng C, Liu R. Effect of selective condensation on the characterization of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis using a fluidized-bed reactor [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(12): 6616–6623.
- [7] Pollard A S, Rover M R, Brown R C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 93: 129–138.
- [8] 陆强, 朱锡锋, 李文志, 等. 生物质快速热解产物在线催化提质研究 [J]. *科学通报*, 2009, 54(8): 1139–1146.
- [9] Adjaye J D, Bakhshi N N. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1995, 8(3): 131–149.
- [10] Herod A A, Bartle K D, Kandiyoti R. Characterization of heavy hydrocarbons by chromatographic and mass spectrometric methods: An overview [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(4): 2176–2203.
- [11] 龙潭. 生物质热解气冷凝及生物油燃烧的实验研究与数值模拟 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [12] 姚宗路, 仇利, 赵立欣, 等. 生物质热解气燃烧装置设计与燃烧特性试验 [J]. *农业机械学报*, 2017, 48(12): 299–305.
- [13] 王松汉. 石油化工设计手册(第三卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 562–739.
- [14] 国家计委能源所. 能源基础数据汇编 [Z]. 1999: 16. ■