

生物质热解油及乳化油特性的研究

齐国利^{1,2}, 董 芑¹, 范夙博¹, 谈和平¹

(1. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨理工大学 热能与动力工程系, 哈尔滨 150080, wenyuhe0616@126.com)

摘 要: 为了拓宽生物油的应用领域, 采用间歇式给料的鼓泡流化床对典型生物质(桦木屑、玉米秸秆和稻壳)的快速热解进行了试验, 对生物油、柴油与稻壳油混合的乳化油进行了分析. 结果表明: 木屑生物油的产率最高, 生物油的热值为 16~18 MJ/kg, 其主要成分为酸类、酚类、呋喃类、醇类和烷烃类. 针对生物油难于利用的特点, 将生物油与柴油乳化混合, 对其乳化比例和理化特性进行了研究, 发现乳化油比生物油更稳定, 乳化方法简单、可行.

关键词: 生物油; 乳化; 生物质

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)01-0092-03

Research on characteristic of biomass pyrolysis oils and emulsion oil

QI Guo-li^{1,2}, DONG Peng¹, FAN Su-bo¹, TAN He-ping¹

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Dept. of Thermal Energy and Power, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China,

wenyuhe0616@126.com)

Abstract: To widely utilize bio-oils as fuel, fast pyrolysis for the production of biomass oils from typical biomass feedstocks such as birch chip, corn straw and rice husk was implemented by adopting a bubbling fluidized bed with discontinuous feed, and then biomass oils and the emulsion oil mixed from bio-oil and diesel oil were analyzed. Results indicate that the bio-oil production efficiency of wood is higher than that of herbaceous species, the heating value of biomass oils is 16-18 MJ/kg. The oils are multicomponent mixtures comprising various groups of organic compounds, in which acids, phenolics, furans, alcoholic aldehydes and hydrocarbons are the main components. Considering that it is difficult to utilize bio-oils directly, the emulsion oil proportions and physical chemistry characteristics were studied for emulsion oil production. The result shows that properties of emulsion oil are more stable than those of bio-oil and diesel oil, and the emulsion method is simple and feasible.

Key words: bio-oil; emulsion; biomass

化石燃料大量消耗的结果是大气中二氧化碳气体的严重累积, 造成全球气候的温室效应^[1-2]. 另外, 由于矿物能源的有限性和不可再生性, 所以, 利用生物质资源生产燃料和化工产品的技术路线正被人类普遍接受和高度认可^[3-5]. 我国石油资源匮乏, 石油安全问题日益突出, 必须找出能

够保障石油安全的根本途径和替代方法, 而利用生物质快速热解制取生物油就是根本出路.

本文采用自行研制的间歇式给料的鼓泡流化床热解装置, 对桦木屑、稻壳和玉米秸秆 3 种物料进行了快速热解试验, 生物油的产率分别为 65%、59% 和 61%^[6-7]. 生物油是复杂含氧有机化合物与水组成的混合物, 是一种黏度低、密度大、酸性大、易挥发、稳定性差的油品^[8-9], 不能直接应用于内燃机, 需要经过精制才能加以利用^[10], 本文选择简单实用的乳化法对生物油进行精制.

收稿日期: 2007-11-29.

基金项目: 哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金(HIT-MD2003.39).

作者简介: 齐国利(1975—), 男, 博士研究生, 讲师;

谈和平(1952—), 男, 教授, 博士生导师.

1 生物油的组成和理化特性

本文采用日本岛津 GCMS-QP5050A 对 3 种生物质快速热解制取的生物油进行了分析,3 种生物油 GC-MS 分析结果见表 1。从表 1 中可以看出,桦木屑油的主要成分为酸类,几乎没有酚类,而玉米秸秆油和稻壳油中所含酚类最多。采用密度计法测定生物油的密度,毛细管黏度计测定生物油的运动黏度,pHB-1 型笔式 pH 计测定生物油的酸度,热值测定依据 GB384-81,采用上海

昌吉地质仪器有限公司生产的 XRY-1A 型氧弹量热计进行测定,结果见表 2,从表 2 中可以看出,生物油的低位热值在 16~18 MJ/kg。

表 1 3 种生物油的主要成分分析 %

生物油名称	质量分数				
	酸类	酚类	呋喃类	醇类	烷烃类
桦木屑油	55.63	—	11.98	11.45	11.60
玉米秸秆油	6.92	23.40	11.99	12.16	9.31
稻壳油	6.66	18.85	6.70	13.20	10.71

表 2 2 种生物油的元素组成和理化特性

生物油名称	密度(20℃) (g·mL ⁻¹)	黏度(20℃) (mm ² ·s ⁻¹)	pH	总热值 (MJ·kg ⁻¹)	w(水分)/%	w(灰分)/%	w(C)/%	w(H)/%	w(O)/%
桦木屑油	0.95	150	3.0	17.10	15.00	0.04	42.2	7.8	50.0
玉米秸秆油	1.028	130	3.3	16.90	17.00	0.02	40.1	8.1	51.8
稻壳油	1.031	120	4.4	17.10	16.50	0.06	39.8	7.3	52.9

2 生物油与柴油的乳化研究

2.1 生物油与柴油的乳化比例研究

由于生物油的热值较柴油低,如果和柴油混合比例过大,会影响燃料的燃烧性能。所以,本实验选取生物油对柴油体积比为 1:9、2:8、3:7、4:6 四个混合比例来进行乳化研究。根据 Chiamonti 等人的研究,乳化要采用新鲜的生物质油,老化的生物质油乳化困难而且得到的乳状液不稳定^[11-12]。试验所用生物油为即时制备的稻壳油。

2.1.1 试验步骤和方法

用移液管分别吸取 1、2、3、4 mL 生物油置于 10 mL 容量瓶内,分别标号为 1~4 号,加入 0#柴油至刻度线处。然后加入乳化剂。实验所采用乳化剂为 OP-10 乳化剂。用 100 mL 烧杯盛取适量乳化液,连同胶头滴管一起称重,然后向容量瓶内滴加乳化剂。每次滴加后,都称量一次质量,利用所称量到的质量差来算出所加入的乳化剂的量。每次加乳化剂后,都将容量瓶反复振荡,使其充分混合。振荡过后,静置 0.5 h,观察其乳化情况,如有分层现象,则再次添加乳化剂,直到液体完全混合均匀,静置 0.5 h 没有明显变化为止,再静置 1 d 以上,如没有发生分层,则乳化完全。

2.1.2 试验结果和分析

由图 1 可看出,生物油与柴油的混合乳化所需要的乳化剂量呈抛物线变化,有一个最小值,这是由于乳化剂乳化机理的作用,使两者的混合存在最佳比例。因为乳化剂的黏度高,加入乳化剂过多时,会使乳化液的黏度大幅度提高;而在最佳比例下混合,因为所加乳化剂少,乳化液黏度适中,

可以在不用稀释剂的情况下直接应用于内燃机,这对于工业生产有重要的意义。

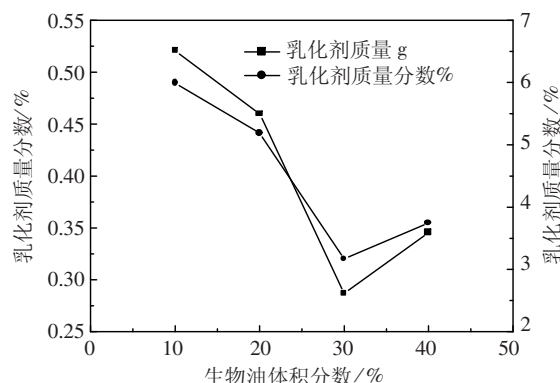


图 1 不同混合比例的乳化剂用量及所占质量百分比

2.2 乳化油的理化特性研究

2.2.1 密度的测定

采用密度计法测定乳化油的密度,测定结果如表 3 所示。因为生物油的混合比例较小,所以乳化油密度与柴油密度更为接近。

表 3 不同混合比例的乳化油密度

标号	1	2	3	4
密度/(g·mL ⁻¹)	0.872	0.884	0.914	0.938

2.2.2 黏度的测定

采用毛细管黏度计测定乳化油的运动黏度,测定结果如表 4 所示,黏度计毛细管常数 $C = 0.06159$ 。

表 4 不同混合比例的乳化油黏度

编号	流动平均时间/s	黏度(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)
1		
2	826	50.873
3	140	8.623
4	532	32.766

由表示 4 可知,混合后的乳化油黏度高于生

物油和柴油,这是由于乳化剂的黏度大.以不同比例混合的乳化油黏度的差异也显示了这一规律,1号乳化油因为所加乳化剂质量最多,且与生物油的质量比也最大,所以,在生物质油与部分柴油混合后凝结成了固体,无法乳化成油.加乳化剂质量最少的3号乳化油的黏度也是最小,但仍稍高于国际标准,所以,如果乳化油在实际应用中,还需要添加稀释剂(如 n -辛醇).

2.2.3 酸度的测定

采用pHB-1型笔式pH计测定乳化油的酸度,测定结果如表5所示.因为1号乳化油未能乳化,所以未测得pH值.对比其他3个乳化油,其pH值并没有很大的区别,与生物质油的pH值也很相近.

表5 不同混合比例的乳化油酸度

编号	1	2	3	4
pH值		4.4	4.2	4.2

2.2.4 闪点的测定

本实验采用克利夫兰开口闪点试验器,按GB/T3536《石油产品闪点和燃点测定法(克利夫兰开口杯法)》所规定的方法.对乳化效果最好的3号乳化油进行了闪点的测定,乳化油的闪点为88℃,比柴油闪点稍高.所以,乳化油比柴油有更好的安全性.

2.2.5 热值的测定

依据GB384-81规定的方法,采用上海昌吉地质仪器有限公司生产的XRY-1A型氧弹量热计测定乳化油热值.结果见表6.

表6 不同混合比例的乳化油的热值

编号	1	2	3	4
热值/(J/g)		35 430	32 875	

2.3 乳化油的参数结果分析

上述测定结果表明,相对于生物油,乳化油的化学稳定性更好,而且各项参数都已经达到或接近于生物柴油的质量标准.虽然生物质油本身的热值不高,但以较小的比例与柴油混合,对整体的热值影响在可接受范围之内,并且由于生物油的含氧量高,与柴油混合乳化后,还可以改善柴油燃烧不充分的现象,使燃料的能量可以充分释放,从而进一步抵消了由于自身热值低所带来的影响^[12].由此可见,生物油与柴油的乳化混合是一种简单、有效、实用的生物油精制方法,具有一定的可行性.

3 结 论

1) 桦木屑油的主要成分为酸类,几乎没有酚类,而玉米秸秆油和稻壳油中所含酚类最多.

2) 生物油的热值为16~18 MJ/kg.

3) 生物油与柴油的乳化油稳定性要高于柴油,是一种简单有效,并且实用的生物油精制方法.

参考文献:

- [1] 日本能源学会. 生物质和生物能源手册[M]. 史仲平, 华兆哲, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] BRIDGWATER A V, PEACOCKE G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4(1): 1-73.
- [3] 王树荣, 骆仲泐, 谭洪, 等. 生物质热裂解生物油特性的分析研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(6): 1049-1052.
- [4] 朱锡锋, 陆强, 郑冀鲁, 等. 生物质热解与生物油的特性研究[J]. 太阳能学报, 2006, 27(12): 1285-1289.
- [5] BRIDGWATER A V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass[J]. Catalysis Today, 1996, 29: 285-295.
- [6] QI Guoli, DONG Peng, ZHAI Ming, et al. Experimental study on rice husk flash pyrolysis with discontinuity feed for production of bio-oil[C]//Proceedings of the International Conference on Power Engineering. Hangzhou: Zhe jiang University, 2007: 135-138.
- [7] 董芑, 齐国利, 王丽, 等. 生物质快速热解制取生物质的试验研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(2): 223-226.
- [8] 王丽红, 柏雪源, 易维明, 等. 玉米秸秆热解生物油特性的研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(3): 108-111.
- [9] 郭晓亚, 颜涌捷, 李庭琛, 等. 生物油精制前后热稳定性和热分解动力学研究[J]. 华东理工大学学报, 2004, 30: 270-300.
- [10] 张琦, 常杰, 王铁军, 等. 生物质裂解油的性质及精制研究进展[J]. 石油化工, 2006, 35(5): 493-498.
- [11] CHIARAMONTI D, BONINI M, FRATINI E, et al. Development of Emulsions from Biomass Pyrolysis Liquid and Diesel and Their Use in Engines. Part 1: Emulsion Production[J]. Biomass Bioenergy, 2003, 25(1): 85-99.
- [12] CHIARAMONTI D, BONINI M, FRATINI E, et al. Development of Emulsions from Biomass Pyrolysis Liquid and Diesel and Their Use in Engines. Part 2: Tests in Diesel Engines[J]. Biomass Bioenergy, 2003, 25(1): 101-111.

(编辑 杨 波)