

高温燃烧红外热导法测定固体生物质燃料元素的试验研究

孙冠中，李薇，付正辉，黄奎

(华北电力大学区域能源系统优化教育部重点实验室，北京102206)

摘要：基于生物质资源高效清洁能源化利用的目的，对生物质燃料中C、H、N含量的测定技术进行深入研究。在煤的高温燃烧红外热导法基础上对6种固体生物质燃料进行正交条件试验，通过对实验测定结果的统计分析，总结出最佳试验条件：调整主燃烧管温度为930、次燃烧管温度为880以及调整第二阶段通氧时间为100s，流量为90mL/min。将改进的方法与测定条件优化的三节炉和半微量开氏法的测定结果进行对比，测定生物质中C、H、N元素只有不到2%的相对误差，测定周期为5—7min，证明了改进的高温燃烧红外热导法测定精确度高、操作简便、高效稳定。

引言

目前我国尚未制定关于生物质燃料元素测定的相关标准和方法，大多参照煤中元素的测定方法。GB/T 476—2008中规定采用三节炉法测定煤中C、H含量。GB/T 19227-2008中规定采用半微量开氏法测定煤中N含量。随着科学技术的发展，高温燃烧红外热导法逐渐发展起来，成为测定煤中元素含量的主要方法。

生物质燃料和煤都是固体燃料，且组成和特性有许多相似之处，但在结构、成分组成以及某些特性上有较大差异，煤的元素分析测定方法并不能完全适用于固体生物质燃料的元素测定分析。国家煤炭质量监督检验中心将应用于煤中C和H测定的三节炉法，N测定的半微量开氏法经测定条件优化后用于固体生物质燃料中的C、H、N含量测定，测定结果与欧盟标准DDCEN/TS15104-2005的规定方法无显著差异，精密度相同，达到同等技术水平。但上述经典方法操作复杂，测定周期长且不易掌握，难以满足快速测定的需求，因而需要研究出自动化程度和测定准确度高、适用于固体生物质燃料元素的高效测定方法。

针对上述情况，本文在煤的高温燃烧红外热导法基础上，指定正交实验方案对6种生物质燃料的元素含量进行测定，通过分析实验结果总结出最佳实验条件，提出一种测定生物质燃料中C、H、N含量的方法——改进的高温燃烧红外热导法，并用改进的高温燃烧红外热导法与测定条件优化的三节炉和半微量开氏法进行对比分析，证明改进的高温燃烧红外热导法精确度高、操作简便且高效稳定，为下一步制定固体生物质燃料C、H、N测定标准和方法做充分的技术准备工作。

1 方法原理和实验设计

1.1 方法原理

高温燃烧红外热导法测定生物质中C、H、N含量原理如图1所示。生物质样品在氧气流中充分燃烧。其中，C全部转化为CO₂；H全部转化为H₂O；N转化为含NO_x及少量N₂的混合物。

上述产物与生物质中其他元素形成的产物(如生物质中硫经燃烧生产的SO_x，卤素形成的卤素单质、卤化氢等)混合在一起，经燃烧炉中的炉试剂(主要为CaO)净化后，去除其中的SO_x、卤素单质、卤化氢等杂质，只留下生物质中C、H、N转化成的CO₂、H₂O和少量的N、NO_x及O₂的混合物被收集在混气罐当中。经充分混匀后，混气罐将气体分别送入H₂O红外池、CO₂红外池以及还原炉。生物质中的氢以H₂O的形式被H₂O红外池测定，碳以CO₂的形式被CO₂红外池测定。进入还原炉的气体在载气He的携带下在还原炉中去除O₂，并将其中的NO_x还原为N，再经过净化后进入热导池，生物质中N以N₂的形式在热导池中测定。

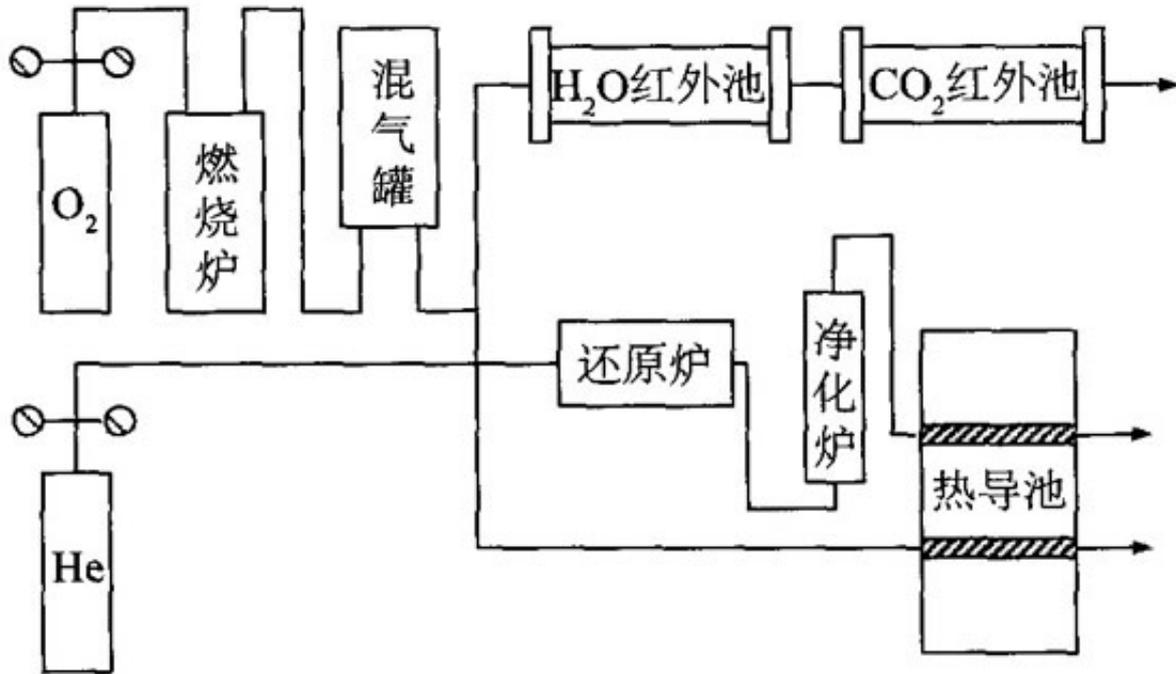
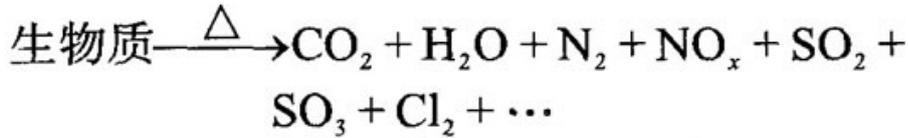


图1 高温燃烧红外热导法测定生物质中C、H和N
含量原理示意图^[15]

Fig. 1 The schematic of high temperature combustion and infrared thermal conductivity method for determining C, H & N contented in the biomass^[15]

1.1.1 燃烧炉

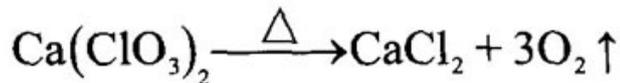
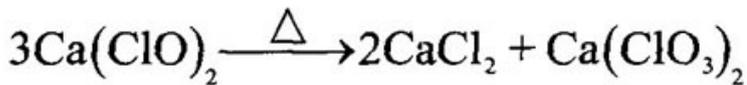
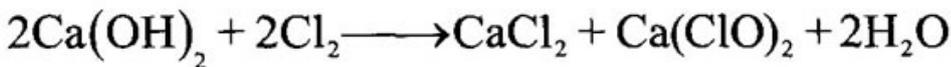
1) 生物质在氧气流中充分燃烧：



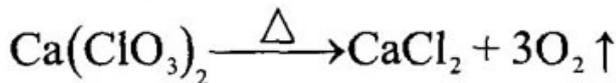
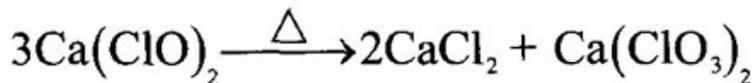
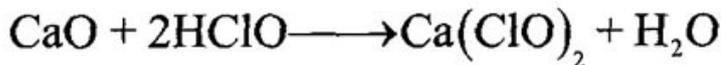
2) 炉试剂吸收硫氧化物：



3) 炉试剂吸收卤素：



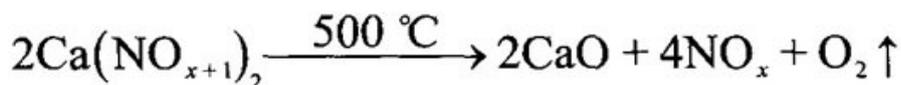
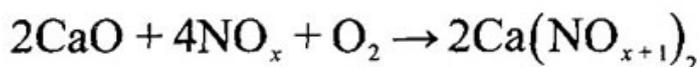
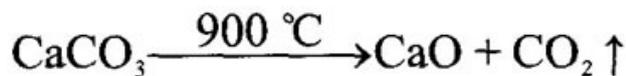
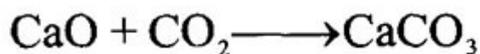
4) 炉试剂吸收卤化氢：



综合反应 3)、4)，均可得到：



5) 炉试剂不会吸收 CO_2 或 NO_x ：



1.1.2混气罐和还原炉

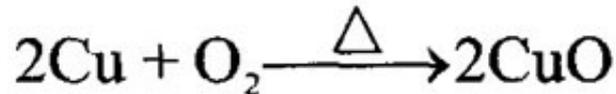
混气罐：经过上述燃烧

及净化反应，最终进入混气罐的气体为生物质中C燃

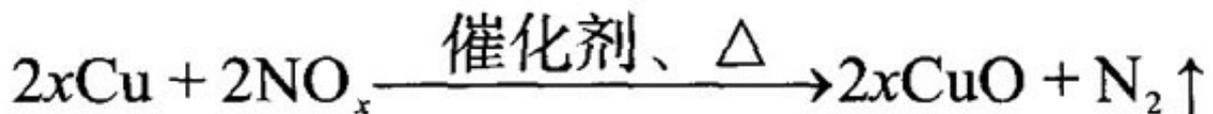
烧生成的CO₂，生物质中H形成的H₂O，生物质中N转化的N₂、NO_x以及剩余O₂。

还原炉：还原炉中装有铜丝及用于催化还原反应的催化剂。

1) 氧气被除去：



2) NO_x 被还原：



净化罐：

1) 碱石棉净化 CO₂：



2) 高氯酸镁净化 H₂O：



1.1.3红外池和热导池

红外池：混气罐中流出

的混合均匀的燃烧产物分出一部分流入红外池。生

物质中的H以H₂O的形式被H₂O红外池测定，C以CO₂的形式被CO₂红外池测定。

热导池：生物质中氮经过还原全部转化为N₂，还原炉流出的气体成分为He、N₂、H₂O、CO₂

，经过净化管去除H₂O、CO₂，进入热导池的气体为载气He和生物质N转化来的N₂。热导池对部分N进行定量测定。

1.2实验设计

实验选取东北松木、徐州白杨、桉树干、桉树根、东北杨木、湖南松木6种具有代表性的木质生物质，每次称取0.1g进行实验。影响高温燃烧红外热导法测定准确的实验因素主要有主燃烧管温度、次燃烧管温度、第二阶段充氧时间和第二阶段充氧流量，根据煤的高温燃烧热导法调整4因素在不同水平，如表1所示，控制主燃烧管温度960、930、850；次燃烧管温度900、880、800；第二阶段充氧时间120、100、100s；第二阶段充氧流量100、90、90mL/min。

表 1 各因素的水平列表
Table 1 Table of factors' levels

水平数	主燃烧管 温度 A/℃	次燃烧管 温度 B/℃	第二阶段 充氧时间 C/s	第二阶段充 氧流量 D/ mL·min ⁻¹
1	960	900	120	100
2	930	880	100	90
3	850	800	100	90

2 实验结果与讨论

2.1 高温燃烧红外热导法的正交实验条件分析依据正交实验方案，用高温燃烧红外热导法对不同生物质材料的H含量进行测定，获得不同实验工况下H含量的测定值与真实值的差值，如表2所示。

表 2 生物质材料 H 含量实际值与测量值差值的正交分析表

Table 2 Orthogonal analysis list of the difference between the actual value and the measured value of H in biomass

实验号	因素				实验结果 H 含量差值/%
	A	B	C	D	
1 [#]	960	900	120	100	1.112
2 [#]	960	880	100	90	0.821
3 [#]	960	800	100	90	0.974
4 [#]	930	900	100	90	0.927
5 [#]	930	880	100	100	0.798
6 [#]	930	800	120	90	0.927
7 [#]	850	900	100	90	0.873
8 [#]	850	880	120	90	0.899
9 [#]	850	800	100	100	1.074
K_1	2.907	2.912	2.938	2.984	
K_2	2.652	2.518	2.822	2.621	
K_3	2.846	2.975	2.645	2.800	
k_1	0.969	0.971	0.979	0.995	
k_2	0.884	0.839	0.941	0.874	
k_3	0.949	0.992	0.882	0.933	
优水平	A2	B2	C3	D2	
R_j	0.085	0.152	0.098	0.039	
主次顺序	B>C>A>D				

注:各组实验采用的生物质材料 1[#]、7[#]—东北松木;2[#]、8[#]—徐州白杨;3[#]、9[#]—桉树干;4[#]—桉树根;5[#]—东北杨木;6[#]—湖南松木。

表 2 中, K_i 为每个因素 1 水平所对应的数据之和; k_i 行为其平均值; X_i 为每个因素 1 水平所对应的氢含量差值, 即有:

$$K_1 = \sum X_1, k_1 = \sum X_1 / 3$$

$$\text{同理, } K_2 = \sum X_2, k_2 = \sum X_2 / 3; K_3 = \sum X_3, k_3 = \sum X_3 / 3。$$

利用正交表的综合可比性, 比较每个因素在 3 个水平试验指标的平均值 K_1 、 K_2 、 K_3 的大小, 平均值越小, 测量值越接近真实值, 测量越准确, 由表 2 可知, 选择每个因素下平均值最小者, 得最优水平组合为 A2B2C3D2。

表 2 中 R_j 行是同一因素的 k_1 、 k_2 、 k_3 中最大值减去最小值之差, R_j 为 j 列因素的极差。直观上而言, 因素的极差越大, 则该因素对实验指标的影响也越大, 即为影响实验测量结果准确性的主要因素。因此, 就表 2 而言, 因素 B(次燃烧管温度) 是主要因素, 其余依次为 C(第二阶段充氧时间), A(主燃烧管温度), D(第二阶段充氧流量)。

通过正交实验结果分析, 本实验总结出测定生物质燃料中 C、H、N 含量的改进的高温燃烧红外热导法——调整主燃烧管温度为 930 ℃(煤的检测方法则保持在 950 ℃); 次燃烧管温度为 880 ℃; 调整第二阶段通氧时间为 100 s, 流量为 90 mL/min(煤的检测方法为 120 s 和 100 mL/min)。

2.2改进的高温燃烧红外热导法与测定条件优化的三节炉和半微量开氏法对比分析

用改进的高温燃烧红外热导法、测定条件优化的三节炉和半微量开氏法、煤的高温燃烧热导法测定6种生物质材料(东北松木、徐州白杨、桉树干、桉树根、东北杨木、湖南松木)的C、H、N含量，如图2图4所示。

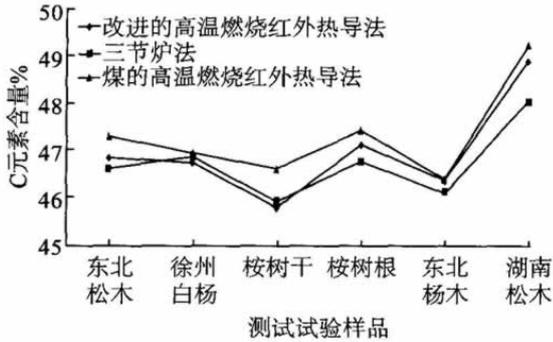


图2 改进的高温燃烧红外热导法、三节炉法和煤的高温燃烧红外热导法测定C元素对比图

Fig. 2 The contrast of C measured by improved high temperature combustion and infrared thermal conductivity method, Liebig method & coal high temperature combustion and infrared thermal conductivity method

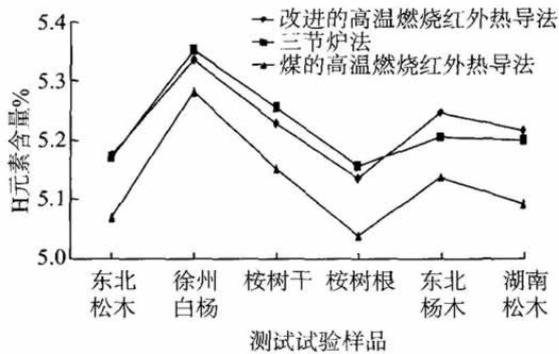


图3 改进的高温燃烧红外热导法、三节炉法和煤的高温燃烧红外热导法测定H元素对比图

Fig. 3 The contrast of H measured by improved high temperature combustion and infrared thermal conductivity method, Liebig method & coal high temperature combustion and infrared thermal conductivity method

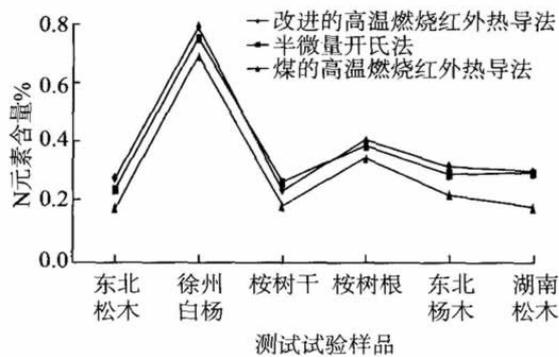


图4 改进的高温燃烧红外热导法、半微量开氏法和煤的高温燃烧红外热导法测定N元素对比图

Fig. 4 The contrast of N measured by improved high temperature combustion and infrared thermal conductivity method, semi-micro Kjeldahl & coal high temperature combustion and infrared thermal conductivity method

由图2~图4可知，以测定条件优化的三节炉法测定的C、H元素的含量和测定条件优化的半微量开氏法测定的N元素的含量为标准值，改进的高温燃烧红外热导法测定值更接近标准值，改进的高温燃烧红外热导法元素测定曲线和元素测定标准曲线几乎重叠在一起，误差带小，相比煤的高温燃烧红外热导法，改进的高温燃烧红外热导法测定更准确；对6种不同的生物质测定，元素含量曲线从左到右的趋势基本一致，说明改进的高温燃烧红外热导法测定稳定，测试生物质的种类范围广，应用前景广阔。煤的高温燃烧红外热导法元素测定曲线偏离元素测定标准曲线，误差带大，煤和生物质燃料虽然均为固体燃料，但其组分和结构存在一定差异，因此煤的高温燃烧红外热导法并不适合测定生物质燃料，需对其试验条件进行调整。

由表3可知，改进的高温燃烧红外热导法对生物质燃料中的C、H、N元素含量测定，与测定条件优化的半微量开氏法和三节炉法的标准结果对比，误差范围明显减少。由此可知，改进的高温燃烧红外热导法测定结果与标准结果相对误差小，接近真实值，同时误差波动范围较小，测量结果更为稳定可靠，要比煤的高温燃烧红外热导监测法的准确性高很多。

表3 改进的高温燃烧红外热导法、煤的高温燃烧红外热导法分别测定的C、H和N元素含量与标准值的误差分析表(%)
Table 3 The error analysis table of C, H and N element content measured by improved high temperature combustion and infrared thermal conductivity method and coal high temperature combustion and infrared thermal conductivity method respectively (%)

测试误差	C元素	H元素	N元素
	标准-测定条件优化的三节炉法	标准-测定条件优化的三节炉法	标准-测定条件优化的半微量开氏法
改进的高温燃烧红外热导法测量相对误差	0.696	0.402	1.825
误差范围	0.470~1.810	0.096~0.785	1.320~2.260
煤的高温燃烧红外热导法测量误差	1.304	1.825	24.320
误差范围	0.150~2.560	1.320~2.260	14.400~33.152

改进的高温燃烧红外热导法相较于标准测定方法即半微量开氏法和三节炉法的组合具有更高的测定准确度和效率，测定周期仅为5~7min；该测定方法能够实现多组样品测定同时进行高程度自动化操作；其测定步骤简单、快速，样品用量小，因此设备维护费和试剂消耗费用较低，对环境造成的污染也小。

3结论

1)通过正交实验得出最佳实验条件为调整主燃烧管温度为930；次燃烧管温度为880；调整第二阶段通氧时间为100S、通氧流量为90mL/min，总结形成了一种测定生物质燃料中C、H、N含量的改进的高温燃烧红外热导法。

2)改进的高温燃烧红外热导法相比于测定条件优化的三节炉法和测定条件优化的半微量开氏法测定生物质中C、H、N元素只有不到2%的相对误差，测定准确度高、稳定可靠。

3)改进的高温燃烧红外热导法测定周期短、自动化程度高、设备维护费和试剂消耗费用较低，对环境造成的污染也小，工业应用前景广阔。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/115990.html>