

生物质燃气中固体颗粒物的临氧燃烧机理

江俊飞^{1,2}, 郎林¹, 阴秀丽¹, 吴创之^{1,2}

(1.中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州510640; 2.中国科学院大学, 北京100049)

摘要:在陶瓷过滤器中, 研究模拟生物质空气气化燃气 (SPG) 通过高温固体颗粒层时颗粒物临氧燃烧反应及其机理。结果表明: 在颗粒层温度为400℃, 燃气含氧量为2%的条件下, 生物质气化固体颗粒物 (PBG) 发生明显临氧燃烧反应, 可促进过滤压力的迅速降低, 但燃气热值降幅不超过1%。FTIR分析表明, 反应机理为环烷烃及脂肪烃-CH₂-官能团的脱出以及含氧官能团的生成, 结合XRD分析显示含焦油类物质的PBG颗粒物更易发生临氧燃烧反应。

0引言

近年来, 随着陶瓷复合膜类高温过滤材料的发展以及对PM_{2.5}等环境污染的重视, 燃气高温过滤净化技术受到越来越多的关注[1]。该技术不仅分离效率高、耐高温、易清理、可再生以及成本低, 而且能降低生物质气化工艺中的能量损失, 被认为是最具前景的气体净化技术之一[2~7]。研究表明[8]将陶瓷管用于生物质粗燃气净化, 可实现生物质粗燃气中固相颗粒的高效分离。然而, 由于粗燃气中飞灰和焦油的影响, 过滤器的使用寿命不长, 导致设备难以长时间稳定运行[9]。

近年来, 针对生物质空气气化燃气高温过滤净化, 中科院广州能源研究所进行了大量工程应用研究并建立了2000N m³/h处理量生物质气化-净化的示范装置[8, 10~12]。研究表明[12], 采用临氧燃烧的方法既可解决除尘管堵塞问题, 又能在无催化剂条件下实

现除尘除焦一体化。然而, 对于固体颗粒物在过滤器表面与O₂

反应, 国外有相关文献进行过报道[13], 但主要针对惰性气体氛围下的颗粒物燃烧反应, 对燃气氛围下颗粒物的临氧燃烧反应机理国内外尚缺乏深入分析研究。

基于此, 本文在实验室规模下研究生物质气化固体颗粒物 (PBG) 的临氧燃烧反应机理, 以为生物质气化粗燃气的高温过滤净化技术提供一定理论依据。

1实验

1.1实验样品

PBG颗粒物取自某公司生物质气化供热示范现场的净化系统, 为未转化的炭颗粒物、灰分和冷凝焦油的混合物。工程示范研究采用气化炉为流化床 (无流化介质), 原料为木屑, 气化介质为空气, 气化温度为700~900℃, 进入净化系统的粗燃气温度为400~600℃。实验前先对PBG颗粒物进行粉碎筛分, 然后选取粒径为0.15~0.20mm的粉末样品烘干, 最后置于管式炉中并在N₂

气氛下进行高温预处理, 以便使样品具有较好的均一性。上述高温预处理的实验步骤为: 1) 在瓷舟中放置PBG粉末20g; 2) N₂流速为200mL/min; 3) 以10℃/min的升温速率升温至预设温度后立刻取出, 并在N₂气氛下冷却至室温待用。

预设温度分别为400

、600、800、1000℃, 制备的样品分别记为

A、B、C和D。此外, 选取SiO₂ (比表面积为200m²/g) 为原料, SiO₂

购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。PBG颗粒物的工业分析如表1所示。实验中使用的氣體为模拟生物质空气气化燃气 (SPG)、高纯O₂和高纯N₂

, 购买于广州普源气体有限公司, SPG气体成分为: 10%H₂、15%CO₂、22%CO、3%CH₄和50%N₂

, 通过质量流量计控制流量。

表1 PBG颗粒物的工业分析(%)

Table 1 Proximate analysis of materials(%)

PBG 颗粒物	固定碳	挥发分	灰分
PBG-A	61.07	19.35	19.58
PBG-B	66.07	11.21	22.72
PBG-C	67.05	8.10	24.85
PBG-D	68.12	6.58	25.30

1.2实验装置

图1为实验系统示意图。实验在自制的石英管陶瓷过滤器上进行。过滤器的主体为内径20mm、长200mm，且中间含有一层厚度为5mm陶瓷过滤介质的石英管反应器。过滤器内部温度通过伸入石英管内的热电偶测定，热电偶下端位于PBG颗粒物中心，其程序升温过程通过加热炉控制。冷凝系统主要由3个洗气瓶组成，第1个洗气瓶加入少量水，第2个和第3个洗气瓶加入变色硅胶。实验系统中所有连接管道均为不锈钢材质，内径为2mm。

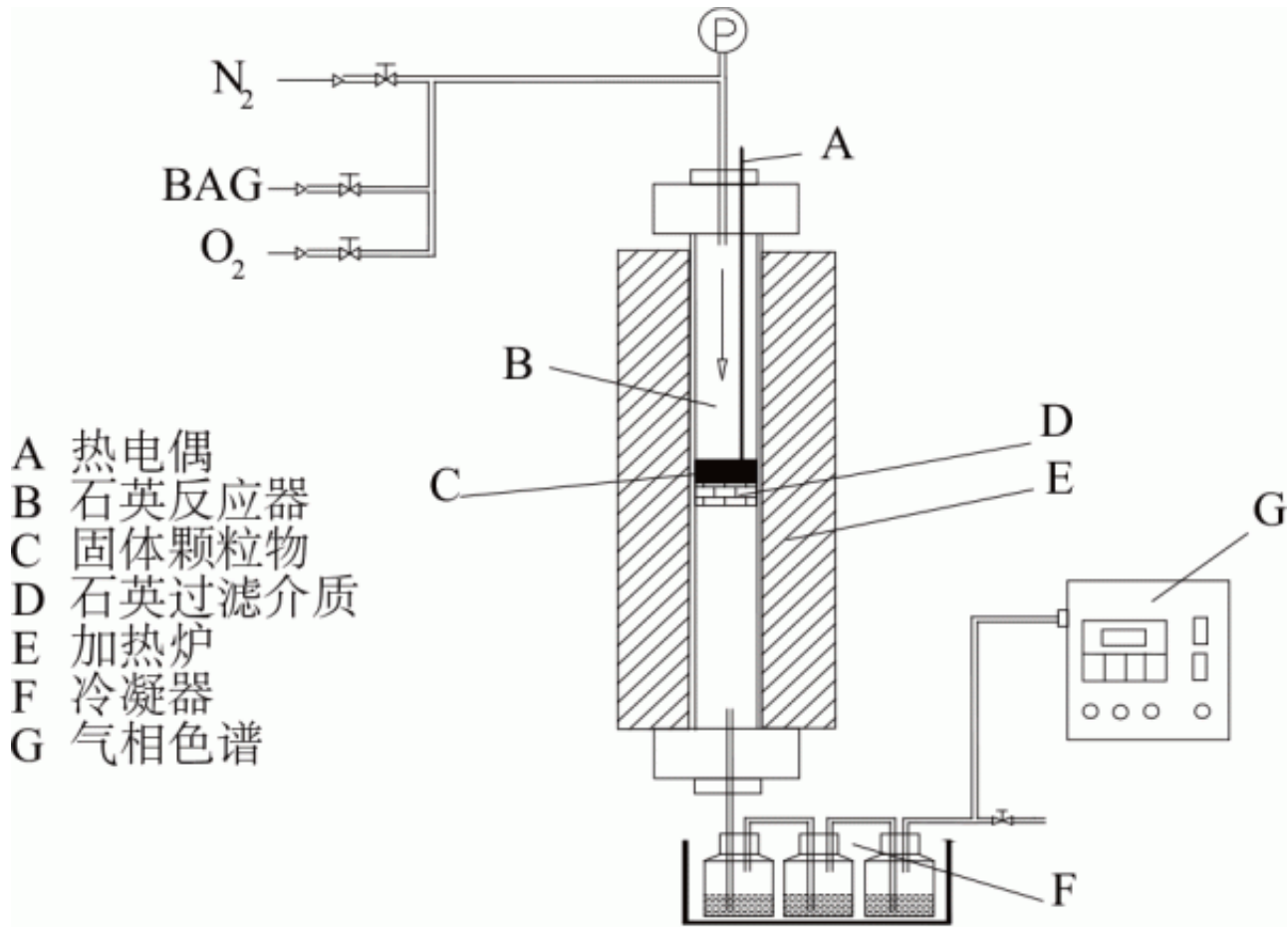


图 1 燃气高温过滤实验系统图

Fig. 1 System diagram of hot gas filtration

1.3 实验方法和条件

实验前，将PBG颗粒物均匀负载于陶瓷过滤介质表面，并通入100mL/min的N₂保护气体。当过滤器内温度升至预设温度并稳定后（升温速率为3.0K/min），立刻切换成100mL/min含2%（体积比）

²保护气体（100mL/min），待反应器冷却至100℃以下再取出PBG颗粒物。过滤器内PBG颗粒物的临氧燃烧反应在400℃恒温条件下进行，其有效恒温反应时间均为5~24h，PBG颗粒物的负载量为1.0~10.0g（0.32~3.20g/cm²过滤介质）（SiO₂的负载厚度与PBG颗粒物负载厚度相同）。

本文中定义 q_{in} 为过滤器进口处 SPG 燃气的低位热值, q_{out} 为过滤器出口处 SPG 燃气的低位热值, 单位为 MJ/m^3 (标准状态)。SPG 燃气的热值百分比 (q_r) 采用式(1)计算, 其中低位热值采用如式(2)计算:

$$q_r = \frac{q_{out}}{q_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{\eta_{\text{CO}} \times 126.36 + \eta_{\text{H}_2} \times 107.98 + \eta_{\text{CH}_4} \times 358.18}{1000} \quad (2)$$

式中, η_{H_2} 、 η_{CO} 、 η_{CH_4} —— H_2 、 CO 、 CH_4 的百分比体积含量; q —— 低位热值, MJ/Nm^3 。

此外, 文中定义 ΔX 为气体中 x 组分浓度的变化率, 正值为增加率, 负值为减少率; ΔC 为燃气中碳增量, 单位为 mmol/min 。定义 $[\text{O}]_{\text{gas}}$ 和 $[\text{O}]_{\text{solid}}$ 分别为与气体中可燃组分和与 PBG 颗粒物发生反应的 O_2 的比例, $[\text{O}]_{\text{left}}$ 为反应后剩余的 O_2 占进入反应器中的 O_2 的比例。

具体计算式如式(3)~式(7)所示:

$$\Delta X = \frac{x_{out} - x_{in}}{x_{in}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\Delta C = [\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4]_{out} - [\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4]_{in} \quad (4)$$

$$[\text{O}]_{\text{left}} = [\text{O}_2]_{out} / [\text{O}_2]_{in} \times 100\% \quad (5)$$

$$[\text{O}]_{\text{solid}} = 100\% - [\text{O}]_{\text{left}} - [\text{O}]_{\text{gas}} \quad (6)$$

$$[O]_{\text{gas}} = \frac{\frac{1}{2}([H_2]_{\text{in}} - [H_2]_{\text{out}}) + \frac{1}{2}([CO]_{\text{in}} - [CO]_{\text{out}}) + 2([CH_4]_{\text{in}} - [CH_4]_{\text{out}})}{[O_2]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (7)$$

式中， x_{in} ——过滤器进口处燃气中 x 组分的浓度，mmol/min； x_{out} ——过滤器出口处燃气中 x 组分的浓度，mmol/min。

1.4 仪器分析与表征

采用日本岛津公司的GC-2014气相色谱仪进行气体组分的检测，采用TCD检测器确定气体中各组分浓度，所使用的分离柱为ProparkQ和5A分子筛。对反应前后的PBG颗粒，根据GB/T28731—2012固体生物质燃料工业分析方法进行工业分析。采用德国BRUKER公司生产的FTIR红外光谱仪（型号为TENSOR27）对PBG颗粒物中官能团进行检测，测试时先对样品进行压片，每次称取样品质量为1.0mg，PBG颗粒物与KBr的比例为1 : 200。采用荷兰PANalytical公司生产的XRD射线衍射仪（型号为X'PertProMPD）对PBG颗粒物的晶型结构进行检测分析，选用的角度为 2θ 。

2 结果和讨论

2.1 PBG颗粒物的临氧燃烧反应及其影响

为探讨PBG颗粒物在高温燃气氛围下过滤时发生的反应，选取添加量为1.0和10.0g的PBG进行长时间实验测试。气体组分、燃气热值随时间的变化规律如图2、图3所示，过滤反应中压差随时间的变化规律如图4所示。

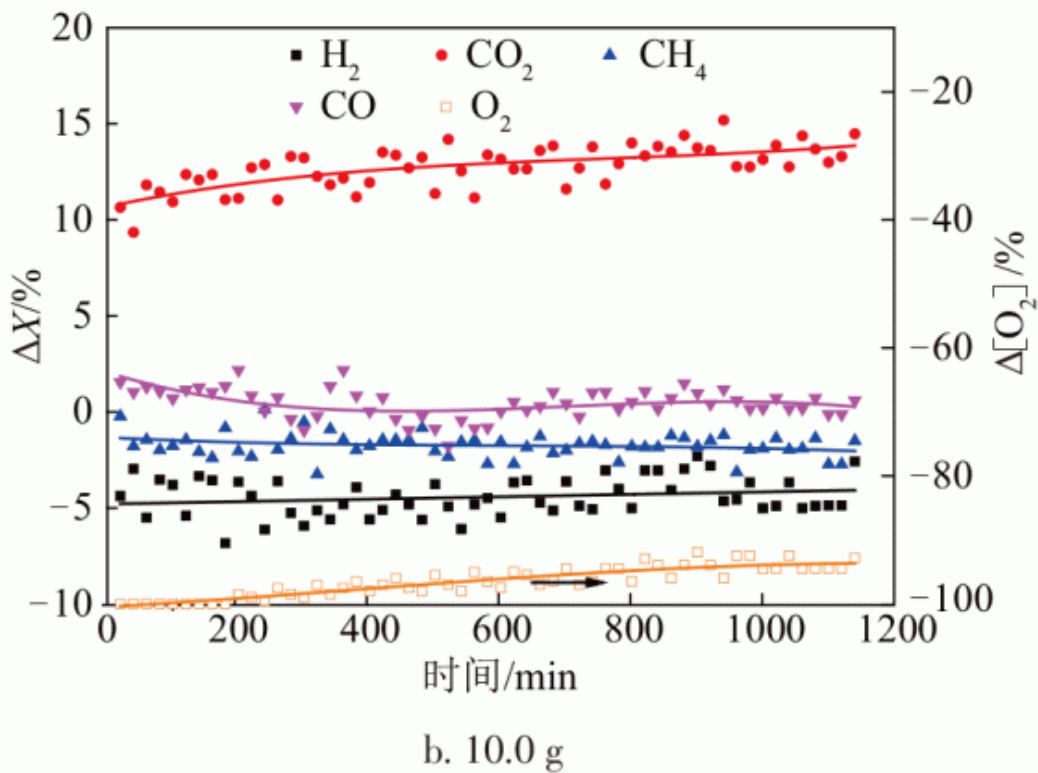
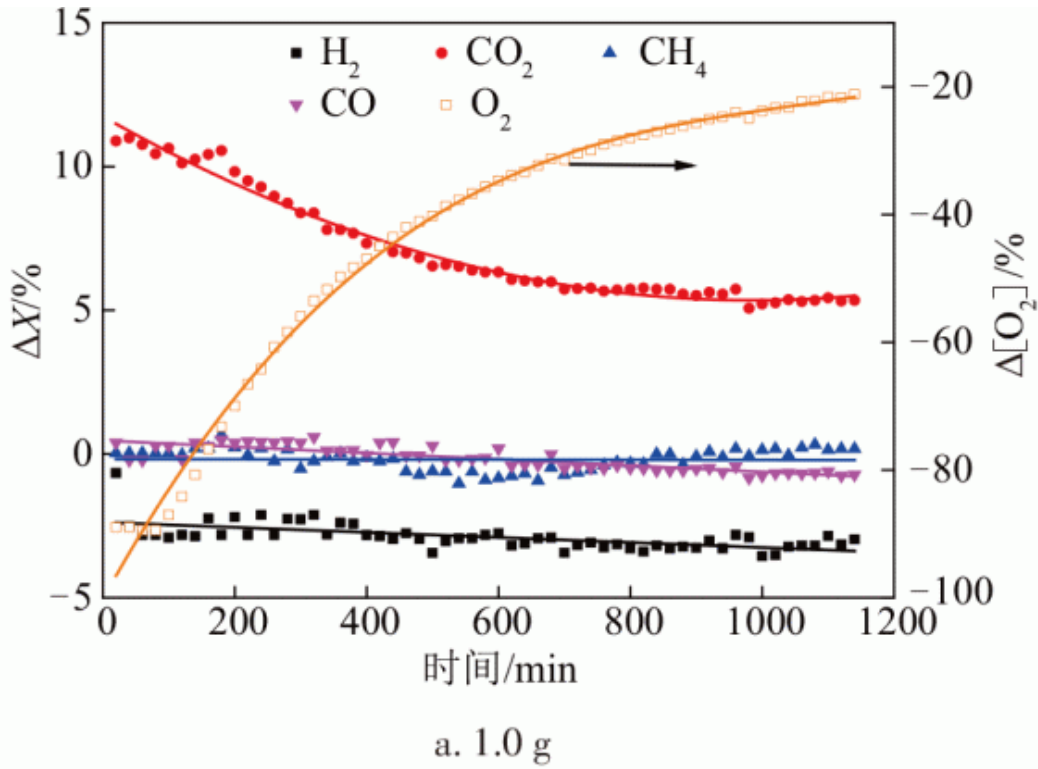


图2 PBG 颗粒物临氧燃烧过程中气体组分
随过滤时间的变化

Fig. 2 Residence time dependent change of gas
components in partial oxidation of PBG

由图2可知，当含氧燃气通过高温PBG颗粒物层时，气体组分浓度会出现一定程度的变化。主要表现为H₂浓度明显减小，CO和CH₄浓度变化不显著，CO₂浓度出现显著增大，O₂浓度出现下降。H₂浓度减小说明其在过滤过程中与O₂发生了一定程度的氧化反应，且PBG颗粒物的添加量越大（即过滤层越厚），H₂反应的量越多，其浓度在PBG颗粒为1.0、10.0g时分别减小了约2.5%、5.0%。CO₂浓度显著增大、CO和CH₄浓度变化不显著说明，PBG颗粒物发生了较大程度的反应。根据图2a中O₂和CO₂浓度变化规律可知，在长时间过滤过程中，主要发生的反应为C+O₂=CO₂，随着PBG颗粒物质质量的减小，其中可发生临氧燃烧反应的物质组分含量逐渐减小，因此燃气中CO₂浓度逐渐减小，O₂浓度逐渐增大，而图2b中并未出现该现象，是因为PBG颗粒物得添加量较大。根据反应后的样品分析知，添加量为1.0g时，过滤20h后，PBG颗粒物的质量损失为56.57%。

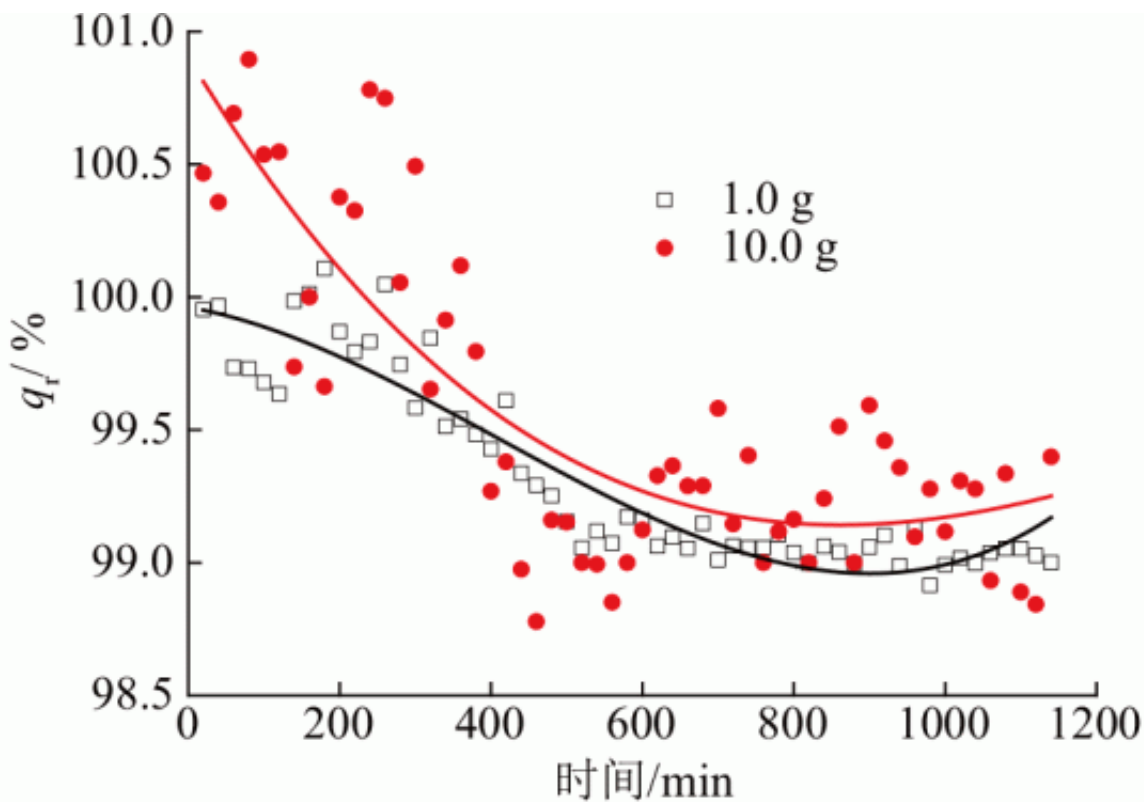


图3 PBG 颗粒物临氧燃烧过程中 q_r 随过滤时间的变化

Fig. 3 Residence time dependent change of q_r in partial oxidation of PBG

尽管在临氧燃烧反应中，SPG燃气中的H₂浓度减小，但对热值的影响并不大。根据图3可知，在PBG颗粒物发生临氧燃烧时，SPG燃气热值过滤时逐渐减小，但降幅不超过进入过滤反应器SPG燃气热值的1%。由此可知，SPG燃气热值并未受到显著影响。SPG燃气热值逐渐减小则与PBG颗粒物中所含物质有关。根据文献[14, 15]显示，PBG颗粒物中含有一定程度的焦油类物质或带有一定数

量的C-H官能团。其在氧化过程中会消耗一定比例的O₂，从而导致过滤开始阶段气体中O₂浓度大幅减小，其他气体浓度相对增加，因此q_r>100%。随着焦油类物质或C-H官能团消耗，燃气热值出现降低。当反应进行到一定程度时，PBG颗粒物的反应以C+O₂=CO₂的反应为主时，燃气热值相对稳定。

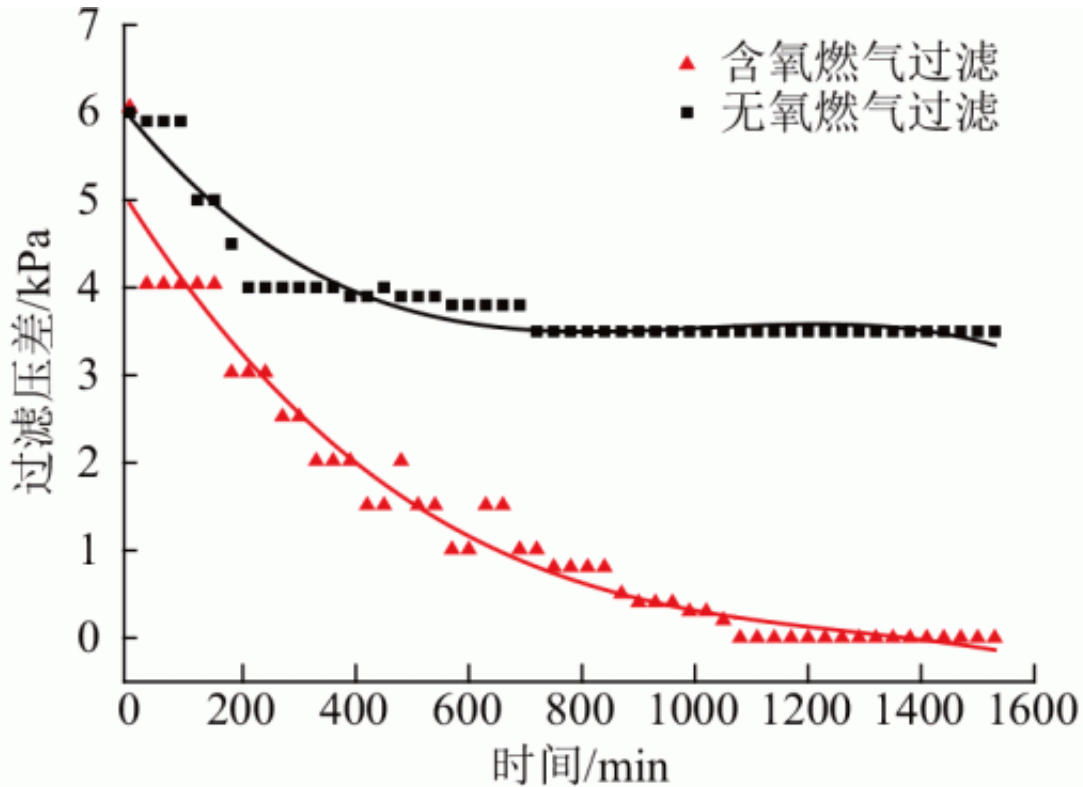


图4 PBG 颗粒物临氧燃烧过程中压差随过滤时间的变化

Fig. 4 Residence time dependent change of pressure drop in partial oxidation of PBG

此外，PBG颗粒物在过滤过程中的临氧燃烧反应有利于过滤压差的降低。根据图4可知，当无氧燃气中通过高温PBG颗粒物层时，随着过滤时间的延长，压差逐渐降低，从约6.0kPa降至约3.5kPa，主要由PBG热解释放焦油所引起；而当含2%的O₂

燃气通过高温PBG颗

颗粒物层时，尽管出现相似的变化趋势，但其压差从约6kPa降至零，证明了O₂的引入能明显促进过滤压力的降低。

2.2不同颗粒物的临氧燃烧反应

根据图2可知，各气体组分除O₂

外在200min的过滤时间内浓度变化均较小，因此取在该段时间内的各气体组分的平均值来研究不同颗粒物的临氧燃烧的规律，实验中所有的负载物量为2.0g (0.64g/cm²)，结果见表2。

表2 不同颗粒层对含氧高温燃气氛围过滤过程的影响结果
Table 2 Partial oxidation of different particles in producer gas environment

添加颗粒种类	无	SiO ₂		PBG 颗粒物				
		疏水	亲水	PBG-A	PBG-B	PBG-C	PBG-D	
气体组分 变化率/ %(干基)	H ₂	-1.21	-1.05	0.27	-2.46	-4.84	-4.46	-3.68
	O ₂	-2.98	-1.36	-0.57	-99.75	-82.29	-72.02	-32.38
	CO ₂	0.10	0.10	0.50	10.07	9.27	7.54	4.82
	CH ₄	0.02	0.35	-0.13	0.02	-0.43	-0.74	-0.95
	CO	-0.13	-0.27	-0.85	0.28	-1.46	-1.25	-1.31
<i>q_r</i> /%	99.59	99.81	99.46	100.51	98.91	99.05	98.74	
ΔC /mmol·min ⁻¹	-0.53	-1.30	-1.46	70.16	50.60	38.17	21.60	
[O] _{left}	97.02	98.64	99.43	0.25	17.71	27.98	67.62	
[O] _{gas}	2.98	1.36	0.57	5.48	17.97	18.08	17.49	
[O] _{solid}	0.00	0.00	0.00	94.27	64.32	53.94	14.89	

表2反映了颗粒层温度为400 时含氧可燃气体通过不同种类的颗粒层后气体各参数的变化规律。由表2可知，在高温陶瓷过滤器中加入不同种类的颗粒层存在较大差异。当未负载固体颗粒物，含氧燃气通过高温过滤器时各组分的浓度变化不明显，表2

所示的气体组分浓度出现微弱波动，这是由检测误差引起的；当负载物为SiO₂时，

燃气各组

分浓度变化也不明

显，说明稳定的固体颗粒物添加对燃

气组分基本无影响；当颗粒物为PBG时，H₂、CO和CH₄浓度的降幅较小，但O₂

浓度出现大幅减小，CO₂

浓度出现较大增大，燃气中的 C出现明显增大，*q_r*

基本不变，说明含氧燃气通过PBG颗粒层时，其中的O₂

与PBG发生了明显反应，但未与可燃组

分发生剧烈反应。以上结果表明，SiO₂

固体颗粒物不会对含氧燃气高

温过滤产生影响，而PBG颗粒物则会在该过程中与其中O₂

发生较大程度反应，并对可燃组分氧化反应造成较小的影响。

此外，对PBG颗粒物进行高温处理后，其在该过程中的反应结果也出现明显差异。从表2中PBG颗粒物反应结果看，当预处理温度高于600 后，颗粒物对燃气组分的影响几乎不变，这从[O]_{gas}的数值变化可知。然而，预处理温度越高，[O]_{left}明显增加， C和[O]_{solid}明显减小，表明PBG的反应性能逐渐变差。

2.3颗粒物的临氧燃烧反应机理

为研究PBG颗粒物在含氧燃气高温过滤过程中能与O₂

较大程度地发生反应的原因，对PBG颗粒物进行FTIR红外和XRD分析表征，其结果如图5、图6。根据图5可知，在未发生临氧燃烧反应时，PBG颗粒物在2920cm⁻¹附近和1000~1800cm⁻¹

范围内出现吸收峰。在2920cm⁻¹附近的峰是由环烷烃及脂肪烃的-CH₂

-伸缩振动作用引起的，而在1000~1800cm⁻¹范围内主要为含氧官能团吸收峰，这说明PBG颗粒含有环烷烃及脂肪烃的-CH₂-官能团和含氧官能团。

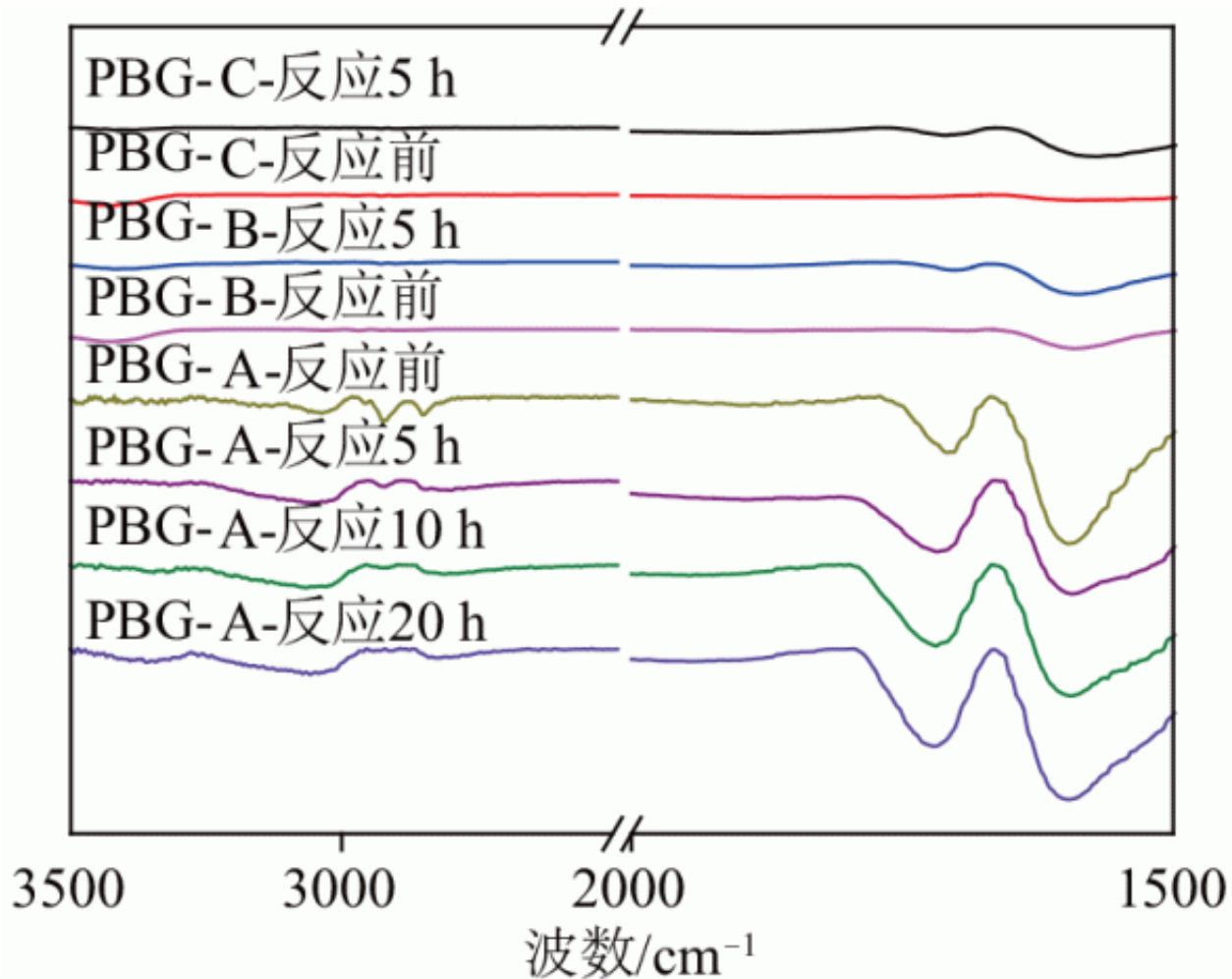


图5 PBG 颗粒物的 FTIR 红外谱图

Fig. 5 FTIR spectrogram of PBG

同时，对于PBG-A颗粒物红外谱图，在 2920cm^{-1} 附近能看到明显的吸收峰，而对于PBG-B和PBG-C颗粒物，在该处的吸收峰已消失，说明预处理温度达到 600°C ，环烷烃及脂肪烃的 $-\text{CH}_2-$ 官能团难以存在；而在 $1000\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 范围内，含氧官能团数量也随预处理温度的升高而明显减少。这些结果表明高温处理能明显脱除其环烷烃及脂肪烃的 $-\text{CH}_2-$ 官能团和含氧官能团。此外，根据图5结果还可知，在发生临氧燃烧反应后，颗粒物中的环烷烃及脂肪烃 $-\text{CH}_2-$ 官能团数量出现明显减少趋势，含氧官能团数量则明显增加。同时，对于PBG-A颗粒物，随着反应时间的延长，其在 2920cm^{-1} 附近红外吸收峰强度明显减弱甚至消失，而在 $1000\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 范围内红外吸收峰强度明显增强，这说明环烷烃及脂肪烃 $-\text{CH}_2-$ 官能团在临氧燃烧中则易发生反应脱出，而含氧官能团数量则因为颗粒物临氧燃烧反应逐渐增加。结合表2中这几种颗粒物对燃气的影响结果可说明，含环烷烃及脂肪烃 $-\text{CH}_2-$ 官能团的PBG颗粒物，其临氧燃烧反应明显，反应机理为-

CH₂-官能团的脱出以及含氧官能团的生成。

图6为不同PBG颗粒物的XRD分析谱图。结果显示不同PBG颗粒物，其(002)（图中角度约为25°的峰）强度差别不大，但(100)（图中角度约为43°的峰）峰强度有较大差别，主要表现为预处理温度越高的PBG颗粒物中(100)峰强度明显增强。由相关文献[16]可知，(002)峰表示微晶中芳香碳层片在空间的平行定向和方位定向的程度，此峰越高越窄表示层片定向程度越好；(100)峰表示芳香碳层片大小，此峰越高越窄表明该颗粒物芳香核的缩度越高。这说明高温能促进PBG颗粒物中芳香物的缩合。PBG颗粒物中含有重组分的焦油类物质，采用高温处理时该类物质会逐渐裂解和缩合，环烷烃及脂肪烃支链含量降低，芳香化程度增强。结合红外分析结果可推断该类物质的存在能明显促进PBG颗粒物在高温过滤过程的临氧燃烧反应。

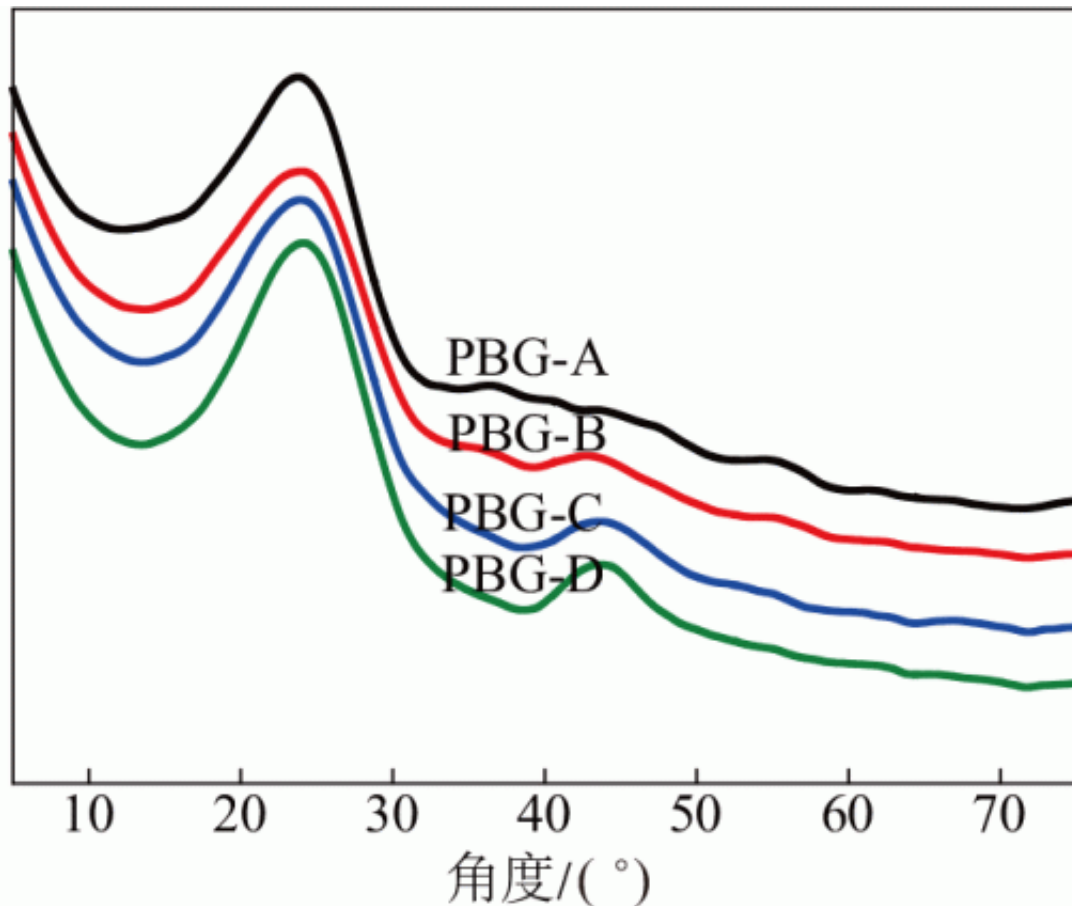


图6 反应前PBG颗粒物的XRD谱图

Fig. 6 XRD spectrogram of the PBG before reaction

3结论

1) 含氧生物质燃气通过400 的PBG颗粒层时，主要以PBG颗粒物的临氧燃烧反应为主，燃气的热值降幅不超过1%。发生反应后，PBG颗粒物的质量降低，颜色变浅，燃气过滤压差明显降低。

2) SiO₂ 颗粒物不会对含氧燃气高温过滤产生影响，但PBG含碳颗粒物会在该过程中与O₂发生反应；且对颗粒物热处理温度越高，其越不易发生临氧燃烧反应。

3) FTIR和XRD分析表明PBG颗粒物临氧燃烧的反应机理为环烷烃及脂肪烃的-CH₂

-官能团的脱出以及含氧官能团的生成，含重组分焦油类物质的PBG颗粒物易于在含氧燃气高温过滤中发生临氧燃烧反应。

[参考文献]

- [1] 冯胜山, 许顺红, 刘庆丰, 等. 高温废气过滤除尘技术研究进展[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(1): 6—9.
- [1] Feng Shengshan, Xu Shunhong, Liu Qingfeng, et al. The research status of dust removal technology for high temperature exhaust gas[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2009, 35(1): 6—9.
- [2] Patrick J W, Robert C B. A review of cleaning technologies for biomass- derived syngas [J]. Biomass and Bioenergy, 2013, 52(3): 54—84.
- [3] Steffen H. Hot gas filtration- A review [J]. Fuel, 2013, 104(2): 83—94.
- [4] Sharma S D, McLennan K, Dolan M, et al. Design and performance evaluation of dry cleaning process for syngas [J]. Fuel, 2013, 108(6): 42—53.
- [5] Simeone E, Siedlecki M, Nacken M, et al. High temperature gas filtration with ceramic candles and ashes characterization during steam-oxygen blown gasification of biomass [J]. Fuel, 2013, 108(6): 99—111.
- [6] Chen Yishun, Hsiao S S, Lai Sinchang, et al. Filtration of dust particulates with a moving granular bed filter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171 (1-3): 987—994.
- [7] Sharma S D, Dolan M, Ilyushechkin A Y, et al. Recent developments in dry hot syngas cleaning processes [J]. Fuel, 2010, 89(4): 817—826.
- [8] 郎 林, 谢建军, 杨文申, 等. 改性陶瓷管高温净化生物质粗燃气的研究[J]. 工程热物理学报, 2014, 35(8): 1665—1668.
- [8] Lang Lin, Xie Jianjun, Yang Wenshen, et al. Hot gas filtration performance of modified ceramic candles for biomass gasification [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(8): 1665—1668.
- [9] 龚 智, 苏德仁, 曾中华, 等. 堇青石陶瓷过滤器生物质燃气除尘实验研究[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(3):

- 347—352.
- [9] Gong Zhi, Su Deren, Zeng Zhonghua, et al. Experimental study on cordierite ceramic filter for biomass fuel gas filtration [J]. *Journal of Ceramics*, 2011, 32(3): 347—352.
- [10] 阴秀丽, 吴晋沪, 定明月, 等. 千吨级生物质气化合成液体燃料关键技术与示范 [R]. 455860816-2011BAD22B06/01, 2011.
- [10] Yin Xiuli, Wu Jinhu, Ding Mingyue, et al. The key technology and demonstration of kiloton class production of liquid fuels via biomass gasification [R]. National Science and Technology Report, China, 455860816-2011BAD22B06/01, 2014.
- [11] 郎林, 阴秀丽, 吴创之, 等. 一种生物质粗燃气高温除尘除焦一体化净化工艺 [P]. 中国: 201310590071.7, 2013-11-20.
- [11] Lang Lin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. A new process for the integrated tar reforming and particulate abatement of the biomass producer gas at high temperatures [P]. China: 201310590071.7, 2013-11-20.
- [12] 吴创之, 应浩, 李冬梅, 等. 生物质气化发电与热电联供系统研究 [R]. 455860816-2012BAA09B03/01, 2012.
- [12] Wu Chuangzhi, Ying Hao, Li Dongmei, et al. Research on biomass gasification power generation and CHP system [R]. National Science and Technology Report, China, 455860816-2012BAA09B03/01, 2012.
- [13] Hidehiro K, Youichi S, Masayuki H. Thermal stress fracture of rigid ceramic filter due to char combustion in collected dust layer on filter surface [J]. *Powder Technology*, 2001, 115(2): 139—145.
- [14] Miguel G S, Domínguez M P, Hernández M, et al. Characterization and potential applications of solid particles produced at a biomass gasification plant [J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 47(4): 134—144.
- [15] Catherine E B, Klaus S, Justinus A S, et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(3): 386—396.
- [16] 胡德生. 焦炭微晶结构特性研究 [J]. *钢铁*, 2006, 41(11): 11—12, 41.
- [16] Hu Desheng. Crystallite structure characteristics of coke [J]. *Iron and Steel*, 2006, 41(11): 11—12, 41.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/174482.html>