

熔融盐对高含氮废弃物气流床气化产气调质与 污染物脱除特性研究*

冯宜鹏^{1,2}, 王小波¹, 赵增立^{1†}, 李海滨¹, 郑安庆¹

(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: 在生物质气流床 (5 kg/h) 气化和熔融盐调质净化装置上, 进行了熔融盐对高含氮废弃物气流床气化产气的调质与污染物脱除实验, 考察了不同熔融盐温度、不同静液高度对出口气体调质和含 N、S、Cl 污染物脱除特性的影响。结果表明: 经过熔融盐调质后, 产气中 CO 与 CO₂ 浓度下降, H₂ 浓度明显上升。当温度从 380℃ 升高至 580℃ 时, H₂/CO 值上升至 7.3。随着静液高度的增大, 出口气体中 CO₂ 与 CO 浓度下降, H₂ 浓度由 30.1% 增大至 36.8%; 熔融盐对高含氮废弃物气流床气化产气中含 N、S、Cl 污染物有较明显的脱除效果, H₂S、SO₂、HCl 与含氮污染物中的 HCN 与 NO_x 已完全脱除, 当温度为 580℃、静液高度为 67.5 mm 时, NH₃ 脱除率达到 96%。

关键词: 熔融盐; 高含氮废弃物; 气流床气化; 调质; 污染物脱除

中图分类号: TK16

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.01.002

Conditioning and Desorption of Pollutants of Syngas from Entrained Flow Gasification of Nitrogen-rich Wood Waste in Molten Salt

FENG Yi-peng^{1,2}, WANG Xiao-bo¹, ZHAO Zeng-li¹, LI Hai-bin¹, ZHENG An-ting¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this work, a molten salt reactor coupling to a 5 kg/h biomass entrained flow reactor was used for conditioning and purification of syngas from nitrogen-rich wood waste. The effects of molten salt temperature and static liquid height on the outlet gas composition and desorption of pollutants in syngas were investigated. The results showed that the concentrations of CO₂ and CO decreased sharply after the conditioning in molten salt, while the concentration of H₂ rose obviously. When the temperature increased from 380°C to 580°C, the H₂/CO ratio reached to 7.3. With the increase of the static liquid height, the concentrations of CO₂ and CO decreased, while the concentrations of H₂ rose from 30.1% to 36.8%. The molten salt was an efficient technology for removing the nitrogenous, sulphureous and chlorinated pollutants in syngas obtained from entrained flow gasification of nitrogen-rich wood waste. H₂S, SO₂, HCl, HCN and NO_x had been removed entirely. When the temperature reached to 580°C, and the static liquid height was 67.5mm, the removal rate of NH₃ reached to 96%.

Key words: molten salt; nitrogen-rich wood waste; entrained flow gasification; conditioning; pollutants desorption

0 引言

随着全球经济的发展, 大众对家具与室内装潢建材的需求日益增加, 人造板被大量制造与广泛使用^[1-3]。据统计^[4], 在 2013 年我国人造板产量已经超过 2.5 亿 m³, 占全球人造板总产量的 58%。与此对应, 废弃的人造板总量也显著增加, 我国每年约有

10% 的人造板被废弃淘汰^[5]。由于人造板在制造过程中加入了大量的含氮粘合剂, 导致其废弃物含氮量较高, 约为 3% ~ 5%。这些含氮木质废弃物的利用主要以热解为主, 母军等^[6]在炭化炉上进行了高含氮废弃物的热解利用研究, 实验表明其热解液为弱碱性, 且含氮成分较多。陈世华等^[7]进行了高含氮废弃物的热解实验, 结果表明其热解冷凝液有较好

* 收稿日期: 2015-12-14

修订日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51506208); 广东省科技计划 (2012B050500007)

† 通信作者: 赵增立, E-mail: zhaozl@ms.giec.ac.cn

的抑菌特性。有关高含氮废弃物气流床气化的研究则相对较少,相对于热解,气化产生的合成气可应用于制备代用天然气和合成液体燃料以及化学品^[8-9]。但是,高含氮废弃物气化产气中含有较高浓度的含氮污染物(NH_3 、 HCN 等),其中 NH_3 与 HCN 为 NO_x 前驱物。此外,产气中还有一定的含硫污染物(H_2S 、 SO_2)、含氯污染物(HCl),这些气化污染物若直接排放会造成环境污染,因此必须对其气化产气进行净化处理。

熔融盐是指碱金属的盐或碱的混合物,在高温下为熔融的液体。熔融盐可以对合成气 H_2/CO 值进行调整,还能够脱除粗合成气中污染物,将合成气净化与调质一步完成,简化了气化后续工艺。RAHARJO等^[10]进行了熔融盐脱除 H_2S 和 COS 的实验,结果表明 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 混和熔融盐能够彻底地脱除含硫污染物。王小波等^[11]进行了模拟合成气

的熔融盐调质实验,发现在 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、常压条件下即可实现粗合成气的净化调质。但是,将熔融盐净化技术应用于高含氮废弃物气化产气污染物的脱除的研究很少。本文在气流床气化和熔融盐净化装置上,探讨了不同熔融盐温度(T)、静液高度(H)对高含氮废弃物气流床气化产气调质与污染物脱除特性的影响,为高含氮废弃物的高品位资源化利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

本文使用的高含氮废弃物(Nitrogen-rich wood waste, NWW)来自于广州某家具厂。木质废弃物经粉碎后,使用标准筛筛选出粒径为 $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 的原料,并在 105°C 条件下烘干 12 h 备用,其成分特性如表 1 所示。

表 1 高含氮废弃物成分特性

Table 1 Chemical compositions of NWW

Ultimate analysis (%)			Proximate analysis (%)						Q_{LHV} ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)
V_d	FC_d	A_d	C_d	H_d	O_d	N_d	S_d	Cl_d	$Q_{\text{net,d}}$
80.9	17.5	1.6	44.65	6.16	44.41	4.14	0.01	0.35	17.99

根据实验结果^[11,15],含氢氧根的碱性熔融盐适用于合成气调质,此类常用的熔融盐有 NN 盐(成分为 $8.3\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 91.7\% \text{NaOH}$),KK 盐(成分为 $9.3\% \text{K}_2\text{CO}_3 + 90.7\% \text{KOH}$),根据调质实验的温度要求,本实验采用熔点相对较低的 NN 熔融盐。进气流量为 $2 \text{ L}/\text{min}$ 左右,熔融盐量在 $400 \sim 600 \text{ g}$,控制熔融盐添加量调整静液高度,使用调节温控仪表来控制实验温度。

1.2 实验装置

本实验使用的生物质气流床气化和熔融盐净化装置如图 1 中所示^[12]。生物质气流床装置主要由进料系统、气化反应器、温控箱、供气系统、冷却水夹套、样品采集装置等组成,气化装置为立式结构,高度为 6.5 m ,气化反应器最高气化温度为 1300°C ,外壳的内径约为 1.2 m ,反应器的总长度为 2.4 m ,内径为 68 mm ,由 314L 不锈钢焊接而成,电加热装置使用硅钼棒。反应器恒温反应区长度为 1000 mm ,径向温差为 $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$,轴向温差低于 50°C 。使

用星形进料器进料,进料量可控范围为 $0.5 \sim 6 \text{ kg}/\text{h}$ 。供气系统主要由钢瓶、质量流量计组成,可以精确控制各路气体的流量,均匀混合后通入反应器。气化固体产物使用布袋除尘器收集,布袋除尘器工作温度为 $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 以防止焦油冷凝。产气经布袋除尘器在保温除尘后部分使用三通旁路引出,其中一路气体接入熔融盐净化装置。

熔融盐净化装置主要包括由流量计、温控装置和固定床反应器。转子流量计在装置前端,用来控制进入的气体流量。通过控温箱来调整炉体温度,可控温度在 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 之间。熔融盐反应器的材料为 316L 不锈钢($\Phi 70 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$)。插入熔融盐液面以下的反应管内径为 30 mm ,反应管出口挡板距反应器底部 12 mm 。

熔融盐净化前后的气体均需采样分析主要组分以及污染物浓度。气流床气化温度为 1210°C ,当量比为 0.27 ,使用 $30\% \text{O}_2 + 70\% \text{Ar}$ 混合气为气化剂。

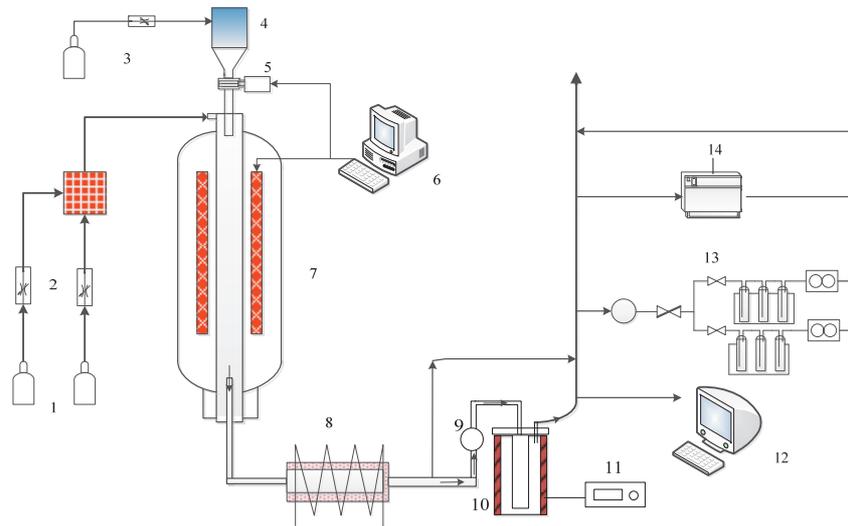


图 1 生物质气流床装置流程图

1 氧气、氩气钢瓶; 2 质量流量计; 3 氩气钢瓶; 4 料仓; 5 调频电机; 6 控制电脑; 7 气化反应器; 8 布袋除尘器; 9 气体流量计; 10 熔融盐反应器; 11 熔融盐温控装置; 12 气相色谱仪; 13 气体吸收瓶; 14 烟气分析仪。

Fig. 1 The flowchart of biomass entrained flow gasification system

1 cylinder of O₂ and Ar; 2 mass flow meter; 3 cylinder of Ar; 4 hopper; 5 motor; 6 computer; 7 gasification reactor; 8 bag-type dust collector; 9 gas flow meter; 10 reactor of molten salts; 11 temperature controller; 12 gas chromatography; 13 gas absorption bottle; 14 flue gas analyzer.

1.3 实验产物分析

本实验的气体样品使用 Agilent 7890A 气相色谱仪分析^[12], 使用 GS-GASPRO (FID)、6ftQ + 8ft5A 和 6ft 5A (TCD) 色谱柱, 色谱柱工作温度为 60℃, 保持 3 min, 然后以 15℃/min 升温至 250℃。设置进样温度为 200℃, 分流比为 20 : 1, 柱流量为 3 ml/min。可分析的气体包括: CO、CO₂、H₂、CH₄。

使用吸收法测定产出气体中 S、Cl 污染物, 使用 10% H₂O₂ + 0.1 mol/L NaOH 溶液吸收一定量的合成气, 然后使用 Metrohm883 型离子色谱测定液体中 SO₄²⁻与 Cl⁻的浓度, 进而计算出气体中含硫与含氯污染物的浓度, 离子色谱使用 supp4 型柱, 淋洗液为 3.2 mmol/L Na₂CO₃ + 1 mmol/L NaHCO₃。

含 N 污染物主要检测 NH₃、HCN、NO 与 NO₂。根据文献^[13-14], 按照国标 GB/T14668-93 与 GB/T 7487-87 中方法测量 NH₃ 与 HCN。使用填充有 0.01 mol/L 稀硫酸溶液吸收产气中的 NH₃, 使用装有 0.1 mol/L NaOH 溶液吸收 HCN, 后端设置有气体流量计以计量通过吸收瓶的流量。再使用硝酸银与氢氧化钠标准溶液进行滴定, 滴定量可计算出吸收液中 NH₄⁺与 CN⁻的离子浓度, 根据流量计所得通入气体流量可计算得出产气中 NH₃ 与 HCN 的浓度。NO 与 NO₂ 使用 testo350XL 型烟气分析仪进行检测。

2 结果与分析

2.1 熔融盐反应条件对高含氮废弃物气流床气化产气调质特性的影响

在气流床气化温度固定为 1 210℃、当量比为 0.27、氧浓度为 30%的条件下, 进行不同温度、静液高度的熔融盐净化实验, 通过温控装置设定熔融盐温度, 通过调节熔融盐质量控制静液高度。温度为 370℃、430℃、500℃、580℃, 静液高度为 54 mm、67.5 mm 和 81 mm, 待温度稳定后, 将气流床产出的气体经过干燥瓶干燥后通入熔融盐净化装置中。气流床产出气体组分浓度如表 2 所示。不同熔融盐反应条件对气流床气化产气组分的影响如图 2、图 3 所示。

从表 2、图 2 和图 3 可知, 经过熔融盐调质后, 合成气组分发生了明显的变化。与表 2 中未调质气体相比, 熔融盐调质后 CO₂ 与 CO 浓度急剧减少, H₂ 浓度显著上升, CH₄ 则几乎无明显变化, 这主要是因为合成气通入熔融盐之后, 发生反应 (1) 与反应 (2), CO₂ 被 NaOH 吸收, CO 被持续消耗并产出 H₂ 所导致。

表 2 气流床产气组分浓度

Table 2 Gas compositions of syngas

Composition	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	Ar
Concentration (%)	1.8	9.3	30.6	24.7	30.7

由图 2 可知, 随着熔融盐温度的提高, 气体各组分浓度均有所变化, 其中 CO 与 H₂ 的浓度变化最明显。当反应温度由 380℃ 升至 580℃ 时, CO 浓度由 29.2% 降至 7.1%, 而 H₂ 浓度由 31.4% 增至 52.0%。这主要是由于反应温度越高, 化学反应速率越快, 提高熔融盐温度会提高反应 (1)、反应 (2) 的反应速率^[15]。H₂/CO 比值由未调质前的 0.8 升高至 7.3, 表明熔融盐净化调质装置对气流床产气调质效果较好。

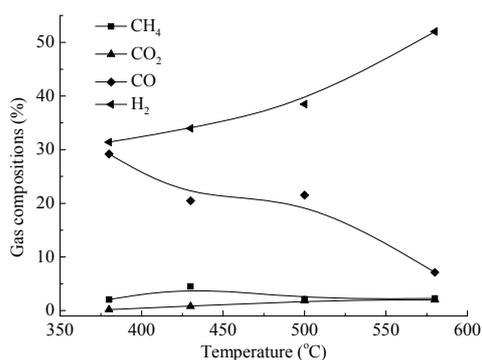


图 2 不同熔融盐温度对产出气体组分浓度的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the gas compositions of syngas ($H = 67.5 \text{ mm}$)

从图 3 中可以看出, 静液高度对产气组分有明显的影 响。当静液高度由 54 mm 增大至 81 mm 时, CO 浓度由 28.1% 下降至 18.2%, H₂ 浓度提高了 6.7%, CO₂ 浓度呈现下降趋势。这是由于当静液高

度增大时, 反应 (1) 与反应 (2) 反应时间更长, 进而导致更多的 CO₂ 与 CO 被消耗, 更多的 H₂ 产出。

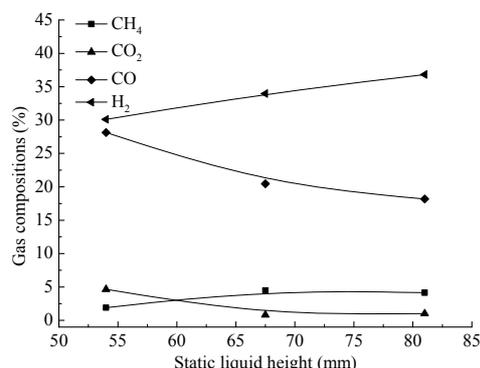
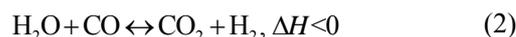
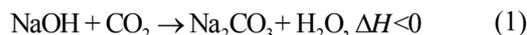


图 3 不同静液高度对产气主要组分浓度的影响

Fig. 3 Effect of static liquid height on the gas compositions of syngas ($T = 430^\circ\text{C}$)



2.2 熔融盐反应条件对高含氮废弃物气流床气化产气污染物脱除特性的影响

不同熔融盐温度、静液高度条件下, 分析气流床气化产气与熔融盐净化后的合成气中含 S、Cl、N 污染物的浓度, 获得不同反应条件对合成气中含 S、Cl、N 污染物脱除特性的影响如表 3 所示。

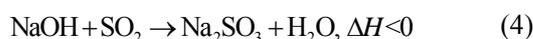
表 3 反应条件对产气中 S、Cl、N 污染物脱除效果影响

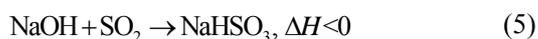
Table 3 The effect of different conditions on the desorption of sulphureous, chlorinated and nitrogenous pollutants in syngas

	Chlorinated pollutant ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Sulphureous pollutant ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	NH ₃ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	HCN ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	NO ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	NO ₂ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Before removing	66	334	790	972	110	109
$T = 380^\circ\text{C}, H = 67.5 \text{ mm}$	7.6	ND	150	ND	ND	ND
$T = 430^\circ\text{C}, H = 67.5 \text{ mm}$	ND	ND	100	ND	ND	ND
$T = 500^\circ\text{C}, H = 67.5 \text{ mm}$	ND	ND	50	ND	ND	ND
$T = 580^\circ\text{C}, H = 67.5 \text{ mm}$	ND	ND	30	ND	ND	ND
$T = 430^\circ\text{C}, H = 54.0 \text{ mm}$	ND	ND	145	ND	ND	ND
$T = 430^\circ\text{C}, H = 67.5 \text{ mm}$	ND	ND	100	ND	ND	ND
$T = 430^\circ\text{C}, H = 81.0 \text{ mm}$	ND	ND	40	ND	ND	ND

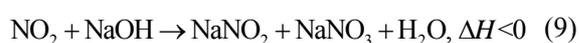
从表 3 中可以看出, 熔融盐对气流床产气的含 S、Cl 污染物脱除效果较好。在静液高度为 67.4 mm, 当温度达到 430℃ 以上时, 出口气体中 S、Cl 污染物已经低于仪器检出下限 (0.1 ppm), 表明出口气体 S、Cl 污染物已完全脱除。此外, 温度为 430℃, 不同静液高度的条件下, 产出气体中 S、Cl 污染物均已被完全消耗。说明较低温度、较低静液高度下

熔融盐可完全脱除气流床产气中的 S、Cl 污染物。这是因为气流床产出气体中含 S、Cl 污染物与熔融盐迅速反应所导致, 反应主要有反应 (3)~公式 (6)。





从表 3 中还可以看出, 熔融盐净化对产气中含氮污染物的脱除效果明显, 合成气中含氮污染物浓度降低。在温度较低、静液高度值较小的情况下, HCN、NO 和 NO₂ 已低于检测下限, 表明熔融盐可以完全脱除产气中 HCN、NO 和 NO₂ 之类的含氮酸性气体, 其主要反应包括反应 (7)~反应 (9), 最终生成 NaCN、NaNO₂ 与 NaNO₃ 存于熔融盐之中。此外, 还可以看出, 熔融盐净化显著地降低了产气中 NH₃ 的浓度, 在温度 380℃、静液高度 67.5 mm 条件下, NH₃ 浓度由 792 mg/m³ 降低为 150 mg/m³, 并且当熔融盐温度达到 580℃时, NH₃ 浓度降低至 30 mg/m³。随着静液高度的增大, NH₃ 浓度呈现下降趋势, 当静液高度达到 81 mm 时, NH₃ 浓度仅为 40 mg/m³。这可能是由于高温熔融盐中存在碱金属离子, 在此情况下, NH₃ 被催化分解^[16], 发生反应 (10), 然后随气体排出, 因此熔融盐可以有效脱除产气中的 NH₃。此外, 反应 (10) 为吸热反应, 提高温度促进反应向正向进行, 同时静液高度的增大延长了反应时间, 导致提高温度与静液高度均可以降低产气中 NH₃ 的浓度。



3 结 论

熔融盐对高含氮废弃物气流床气化产出合成气的调质效果较好。CO 与 CO₂ 浓度随熔融盐温度上升而降低, H₂ 浓度随温度的提高迅速的增大, 在 380℃ ~ 580℃时产出气体 H₂/CO 比可调范围为 0.8 ~ 7.3。增大静液高度降低了气体中 CO 与 CO₂ 浓度, 提高了 H₂ 的浓度。

高含氮废弃物气流床气化产出合成气经熔融盐净化后, 出口气体中污染物含量明显下降。含 S、Cl、N 污染物脱除效果极好, 当熔融盐温度达到 430℃以上时, 出口气体中已无含 S、Cl 污染物, 含 N 污染物中 HCN、NO 与 NO₂ 已经完全脱除, 而 NH₃ 则脱除了 81%~96%。

参考文献:

- [1] 钱小瑜. 世界人造板工业发展现状与趋势[J]. 中国人造板, 2011(9): 1-7. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5064.2011.09.001.
- [2] 王欣, 周定国. 我国人造板原材料的创新与可持续发展[J]. 林业科技开发, 2009, 23(1): 5-9. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8101.2009.01.002.
- [3] 刘庆. 中国人造板行业发展专题研究[D]. 上海: 上海外国语大学, 2014.
- [4] 钱小瑜. 调整结构 积极创新 推动我国人造板产业升级[J]. 林产工业, 2015, 42(3): 3-10. DOI: 10.3969/j.issn.1001-5299.2015.03.001.
- [5] 贺小翠, 穆亚平. 废旧人造板资源的回收与再利用[J]. 木材加工机械, 2008, 19(1): 50-53. DOI: 10.3969/j.issn.1001-036X.2008.01.013.
- [6] 母军, 于志明, 张德荣, 等. 废弃人造板热解特性及其产物性质的研究[J]. 北京林业大学学报, 2011, 33(1): 125-128.
- [7] 陈世华, 冯永顺, 母军, 等. 废弃人造板热解冷凝液的抑菌特性[J]. 北京林业大学学报, 2012, 34(6): 131-136.
- [8] 李海滨, 袁振宏, 马晓茜. 现代生物质能利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [9] 朱锡峰. 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.
- [10] RAHARJO S, YASUAKI U, YOSHIIE R, et al. Hot gas desulfurization and regeneration characteristics with molten alkali carbonates[J]. International journal of chemical engineering and applications, 2010, 1(1): 96-102. DOI: 10.7763/IJCEA.2010.V1.16.
- [11] 王小波, 刘安琪, 赵增立, 等. 熔融盐粗燃气调质实验研究[J]. 现代化工, 2012, 32(4): 43-46. DOI: 10.3969/j.issn.0253-4320.2012.04.010.
- [12] 冯宜鹏, 王小波, 曾碧凡, 等. 松木粉气流床气化特性实验研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(5): 589-597. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2015.05.011.
- [13] 王磊. 生物质气化过程中燃料固有氮演变为研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010: 25-27.
- [14] 吴远波. 垃圾焚烧过程中 NO_x 前驱体形成研究[D]. 广州: 中国科学院大学, 2007: 16-18.
- [15] 李小明, 王小波, 常胜, 等. 熔融盐对生物质粗燃气的组分调整实验研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 671-676.
- [16] 孙志向. 生物质热解过程中燃料氮转化及碱/碱土金属离子催化转化的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.

作者简介:

冯宜鹏 (1987-), 男, 博士研究生, 从事生物质气化制合成气研究。

赵增立 (1972-), 男, 研究员, 博士生导师, 从事废弃物处理与资源化利用技术的研究。