

燃煤流化床飞灰湿法固定 CO₂ 反应特性研究

刘宣义¹, 吴新¹, 籍晓洋¹, 李俊¹, 刘玉浩²

(1. 东南大学 能源热转换及过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096; 2. 神华国能山东建设集团, 山东 济南 250000)

摘要:为处理流化床飞灰堆积, 实现 CO₂ 减排, 以燃煤循环流化床锅炉飞灰作为碳捕获剂, 进行了流化床飞灰湿法碳酸化固定 CO₂ 的工艺参数研究。考察了反应压力、反应温度、液固比对 CO₂ 单位固定量(每克飞灰固定的 CO₂ 质量)的影响。结果表明:反应压力只影响反应速率, 不影响 CO₂ 固定量;在液固比为 1 mL/g、反应温度 70 ℃、反应压力 3 MPa、搅拌转速 300 r/min 的条件下, 最大 CO₂ 单位固定量为 0.0879 g/g, 碳酸化效率高达 49.58%, 说明流化床飞灰有较强的 CO₂ 固定能力。因此, 利用燃煤流化床飞灰固定 CO₂ 具有一定的应用价值。

关键词:循环流化床锅炉; 飞灰; CO₂ 固定; 碳酸化效率

中图分类号: TQ544

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)02-0064-05

Investigation of reaction characteristics of CO₂ sequestration by wet fly ash from coal-fired fluidized bed

LIU Xuanyi¹, WU Xin¹, JI Xiaoyang¹, LI Jun¹, LIU Yuhao²

(1. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. Shenhua Guoneng Energy Shandong Construction Group, Jinan 250000, China)

Abstract: In order to reduce fluidized bed fly ash accumulation and lower CO₂ emission, CO₂ sequestration by aqueous carbonation of fly ash discharged from coal-fire circulating fluidized bed boiler under various operational conditions was investigated in this study. The effects of reaction pressure, reaction temperature and liquid-solid ratio on the unit CO₂ sequestration capacity which was calculated in the mass of CO₂ sequestration by 1 g fly ash was evaluated. The results showed that the reaction pressure only affected the reaction rate but had no effects on the CO₂ sequestration capacity. When the liquid-to-solid ratio was 1 mL/g, the reaction temperature was 70 ℃, the reaction pressure was 3 MPa and the stir speed was 300 r/min, the largest unit CO₂ sequestration capacity were 0.0879 g/g, the carbonation efficiency was up to 49.58%. The results indicated that the fly ash from fluidized bed had a greater capacity for CO₂ sequestration and the process had a certain practical value in the future.

Key words: circulating fluidized bed boiler; fly ash; CO₂ sequestration; carbonation efficiency

0 引言

近年来, 伴随着经济的快速发展, 我国的能源消耗和温室气体排放增长迅速。据国际气候环境研究中心(ICCES)最新数据显示, 2014 年中国的 CO₂ 排放总量正在超越欧美的总和, 中国的总排放量占到全球的 29%。作为《联合国气候变化框架公约》的

签约国, 中国在“后京都时代”将面临的巨大碳减排压力, 有关 CO₂ 的储存和固定已成为目前的热点问题。Seifritz^[1]首次提出的矿物碳酸化技术, 因具有永久封存 CO₂ 的潜力受到广泛关注。燃煤飞灰由于具有一定量的 CaO 和 MgO, 可作为碳酸化固定的原料。Lackner 等^[2]报道了高压条件下 CO₂ 通入适当湿度的飞灰后的效果, 引起了对飞灰捕获 CO₂ 的

收稿日期: 2015-01-05; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.014

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA02B01-02)

作者简介: 刘宣义(1990—), 男, 江西丰城人, 硕士研究生, 研究方向为循环流化床锅炉、固体废弃物处理技术。E-mail: 220120387@seu.edu.cn。

通讯作者: 吴新, 副教授, 从事洁净煤技术和多相流传热的研究。E-mail: wuxin@seu.edu.cn

引用格式: 刘宣义, 吴新, 籍晓洋, 等. 燃煤流化床飞灰湿法固定 CO₂ 反应特性研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 64-68.

LIU Xuanyi, WU Xin, JI Xiaoyang, et al. Investigation of reaction characteristics of CO₂ sequestration by wet fly ash from coal-fired fluidized bed [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 64-68.

关注,为利用飞灰进行碳酸化提供思路。Reddy 等^[3]通过将 CO₂ 通入飞灰浆液中反应,首次研究 CO₂ 的加速碳酸化反应。随后 Fernandez Bertos 等^[4]论述了近年来加速碳酸化技术的进展,提出含有钙和硅盐组分的物料,与 CO₂ 反生了水合反应、Pazzolanic 反应及其他反应来完成碳酸化过程,高 CaO 含量和大的接触面积对碳酸化反应更有利;一定的湿度及保持一定的 CO₂ 压力有利于碳酸化反应过程的进行。Back 等^[5]、Montes 等^[6]、Uliasz 等^[7]、Ukwattage 等^[8]进行了富含碱性物质 CaO 的褐煤飞灰浆液在高压反应釜的碳酸化反应,通过改变碳酸化反应过程中反应压力、液固比、反应温度,评估燃煤飞灰碳酸化固定 CO₂ 的潜能。通过改变碳捕获反应的工艺参数,优化燃煤飞灰碳捕获反应进程,使得燃煤飞灰碳酸化封存 CO₂ 技术具有良好的应用前景。同时,燃煤飞灰的产量呈逐年上升趋势,如何实现废弃资源的再度利用已迫在眉睫^[9]。循环流化床锅炉燃煤飞灰具有疏松多孔的表面状态;同时由于 Ca/S 摩尔比在 2~2.5,飞灰中 Ca 含量较高^[10-11],可作为碳酸化反应的原料。鉴于国内对燃煤流化床飞灰碳酸化鲜有报道,在这方面的机理探究不够深入,笔者对神华阳光神木发电有限公司某流化床锅炉燃煤飞灰碳捕获反应特性进行了研究,采用 XRD、SEM 研究了碳捕获前后的物相和微观结构变化,利用 TGA 曲线得到碳捕获量,探讨碳捕获特性,为实际运用提供理论依据。

1 试验条件

1.1 试验材料

试验所用燃煤流化床飞灰来自神华集团某循环流化床锅炉,飞灰中钙含量较高,水分 1.1%。为保证飞灰样品尽量少与空气长时间接触,取样经过 105 ℃ 烘干后,用密封袋收集,且密封袋内空气抽干,放在干燥环境下保存。飞灰样品使用 XRF-ARL 型 X 射线荧光光谱仪进行分析,化学成分见表 1。

1.2 试验方法

试验装置的主体是高压三相反应釜,自带温控和搅拌装置,同时配有数显压力变送器和无纸记录仪。试验时,先按照一定液固比配制成为飞灰浆液,加入反应釜中充分搅拌并加热,待反应釜温度上升至预定温度时,暂停搅拌,同时将一定压力下的 CO₂ 气体通入反应釜内,通入大约 1 min 至指定压力。

打开搅拌器至预定搅拌速率,由于样品与 CO₂ 气体发生碳酸化反应导致釜内压力降低,用无纸记录仪记录每 30 s 压降变化,为保证试验充分反应,每组样品反应 120 min。待反应结束后,取出样品并烘干,称取前后样品质量作为参照,并将前后样品进行后期分析。

表 1 流化床飞灰的化学成分

化学组成	飞灰质量分数/%
SiO ₂	44.27
CaO	22.59
Al ₂ O ₃	12.87
SO ₃	5.16
Fe ₂ O ₃	4.50
Na ₂ O	3.70
MgO	2.78
P ₂ O	1.70
K ₂ O	1.60
TiO ₂	0.62
MnO	0.09

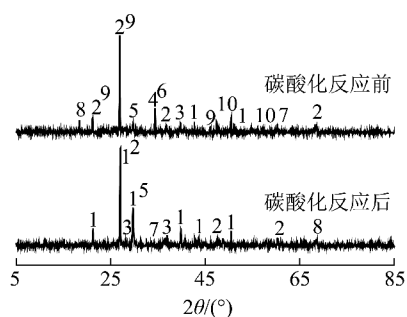
1.3 分析测试仪器

采用日本理学产 Smartlab (3) 型 X 射线衍射仪对飞灰反映前后的样品进行物相分析;采用 FEI 产 Inspect F50 型扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行分析;采用 Thermo Cahn 产 TherMax 500 加压热重分析仪进行 TG-DTA 分析,即差热-热重分析,最高温度 1100 ℃,质量灵敏度 1 μg, N₂ 气氛下测定飞灰碳捕获前后内部的物理化学变化及质量变化。

2 试验结果与讨论

2.1 碳酸化反应前后物相变化

图 1 为流化床飞灰碳捕获前后的 XRD 图谱。由图 1 可知,碳捕获前流化床飞灰中主要矿相物质为:方解石 (CaCO₃)、石英 (SiO₂)、碳酸镁 (MgCO₃)、五氧化二铝二钙 (Ca₂Al₂O₅)、硅酸钙 (Ca₃Si₂O₅)、焦磷酸镁 (Mg₂P₂O₇) ,其次含有氧化钙 (CaO) 和少量熟石灰 (Ca(OH)₂) 等。碳捕获前后 XRD 峰强出现了明显的变化。飞灰碳捕获后 XRD 峰中碳酸钙峰分布密度显著增加, Ca₂Al₂O₅、CaO、Ca₃Si₂O₅、Ca(OH)₂ 等几种峰消失。这说明飞灰中这些钙基物质均与 CO₂ 发生了化学反应生成结晶体 CaCO₃,起到碳捕获的作用。

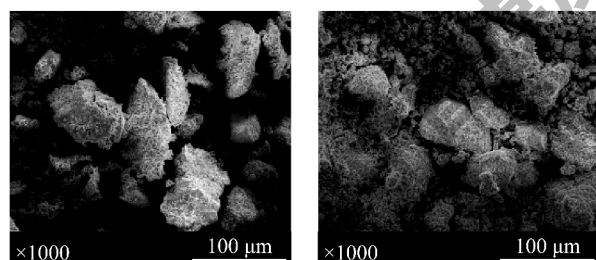


1— CaCO_3 ; 2— SiO_2 ; 3— MgCO_3 ; 4— $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$;
5— $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 6— $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$; 7— $\text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$;
8— VOPO_4 ; 9— CaO ; 10— $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 11— CaSO_4

图 1 碳酸化反应前后飞灰的 XRD 图谱

2.2 碳酸化反应前后微观结构

图 2 反映了扫描电镜仪观察到的粉末状飞灰碳酸化反应前后样品图像。可以看出反应前后的飞灰微观形貌变化明显,反应前飞灰与水结合形成了活性较强的聚合性颗粒物质,经 XRD 分析这部分矿相主要是硅酸盐和铝酸盐,同时颗粒内部有较多的空隙(较强的吸水性);反应后表面有大量微小的粒状晶体生成,结合 XRD 分析可知晶体为 CaCO_3 ,且晶粒比例较多,充满整个碳捕获表面,说明飞灰与 CO_2 进行了充分反应。



a) 碳酸化反应前 b) 碳酸化反应后

图 2 碳酸化反应前后飞灰 SEM

2.3 碳酸化反应前后热重曲线分析

为进一步弄清流化床飞灰碳酸化过程发生的物理化学变化,采用热重 TGA 分析的方法,对飞灰碳酸化前后的试样在室温 ~ 1100 °C 加热过程中的质量损失进行跟踪测定,碳酸化反应前后的飞灰热重曲线如图 3 所示。

由图 3 可知,碳酸化反应前后的灰样在室温 ~ 1100 °C 的加热过程,失重曲线可以分为 3 个区域:在室温 ~ 520 °C 时,表现为连续的质量损失,主要是由于飞灰样品中自由水和含水矿物中结构水的脱除、分解。在 520 ~ 780 °C,有非常明显的质量损失,这是由于碳酸盐分解的结果^[12-14]。反应后的灰样质量损失相比反应前更加剧烈(多降低 6.8%),说

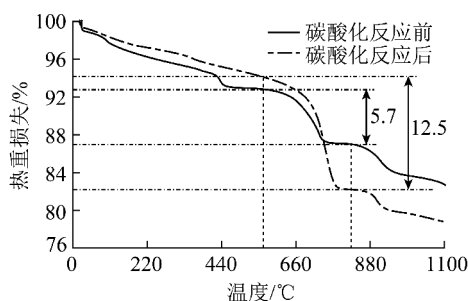


图 3 碳酸化反应前后的飞灰热重曲线

明碳酸化过程生成一定量 CaCO_3 。在 780 ~ 1100 °C,这一阶段主要为 CaSO_4 的分解^[15],由于样品熔点较低,温度接近 1000 °C 时接近熔融态,曲线表现出持续下降的趋势。因此,通过热重曲线分析可进一步得出流化床飞灰碳酸化反应单位 CO_2 固定量。

2.4 反应压力对碳捕获性能的影响

研究发现, CO_2 的反应压力影响碳酸化反应过程^[16],为了考察压力的影响,以液固比为 2 mL/g 的飞灰浆液(200 g+400 mL 去离子水)通入 2 L 的高压反应釜中并加热到预定温度,然后通入一定压力的 CO_2 气体进行碳酸化反应并记录压降的变化 ΔP_i ;同时,进行对应压力下 400 mL 去离子水固定 CO_2 的试验,记录压降的变化 ΔP_w 。飞灰碳酸化反应产生的压降变化 ΔP_c 和飞灰碳捕获量 $n(\text{CO}_2)$ 表示为

$$\Delta P_c = \Delta P_i - \Delta P_w \quad (1)$$

根据理想气体状态方程

$$PV = nRT \quad (2)$$

式中, P 为理想气体的压强,MPa; V 为理想气体的体积,L; n 为气体物质的量; R 为理想气体常数, $R=8.314472\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为理想气体的热力学温度,K。

由式(1)、式(2)得

$$n(\text{CO}_2) = \frac{\Delta P_c V_r}{RT_r} \quad (3)$$

式中, V_r 表示高压反应釜中 CO_2 气体的体积,L; T_r 表示碳捕获反应时对应的温度,K。

在液固比为 2 mL/g、搅拌转速为 300 r/min、反应温度为 70 °C 的条件下,反应压力对 CO_2 单位固定量的影响如图 4 所示。其中图 4a 中曲线由式 1 ~ 式 3 计算得出,图 4b 分别由压降曲线和热重曲线得出,两者结果相互验证,在误差范围内,说明压降曲线接近理论值。通过图 4 可以看出,反应初始

阶段,CO₂ 吸收量迅速增加,随着反应的进行,最终都趋于一个常数,这与 Montes-Hernandez 等^[6]得到的结果相同。图中曲线的梯度表示碳酸化反应速率的变化,在较低压力下,需要较长的时间(60 min 左右)达到平衡;然而在 3 MPa 条件下碳酸化反应大概在 20 min 内基本完成。这是由于压力提高,根据亨利定律,初始阶段 CO₂ 的溶解量提高,反应速率加快。由图 4 得到,经过 120 min 的反应最终的捕获量基本相同,大约 0.0684 g/g,对应的 CO₂ 摩尔数为 0.311 mol。可以发现,反应压力对碳捕获量几乎没有影响,但影响碳酸化反应速率,反应压力越大,反应所需的时间越少。

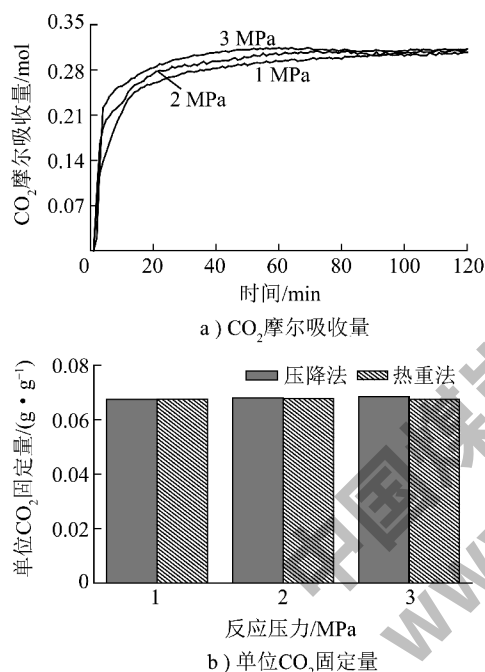


图 4 流化床飞灰不同压力下碳捕获 CO₂ 摩尔数和单位捕获量的变化

2.5 反应温度对碳捕获性能的影响

在液固比为 2 mL/g、搅拌转速为 300 r/min、反应压力为 3 MPa 的条件下,反应温度对 CO₂ 单位固定量的影响如图 5 所示。其中图 5a 由式(1)~式(3)计算得出,图 5b 由压降曲线和热重曲线得出。由图 5 可知,反应温度由 50 ℃ 上升至 70 ℃ 时,碳捕获量逐渐增加;继续上升至 90 ℃ 时,碳捕获量下降,在 70 ℃ 时碳捕获量达到最大。这是由于反应温度影响 CO₂ 的溶解和钙离子的析出。在 50 ~ 70 ℃ 内,钙离子的析出占主导地位^[17],随着温度的提高,钙离子析出量增加,碳捕获量升高;在 70 ~ 90 ℃ 时,CO₂ 的溶解占主导地位^[18],随着温度升

高,CO₂ 在飞灰浆液中溶解度减小,同时 CO₂ 溶解度下降更快,飞灰碳捕获量下降。

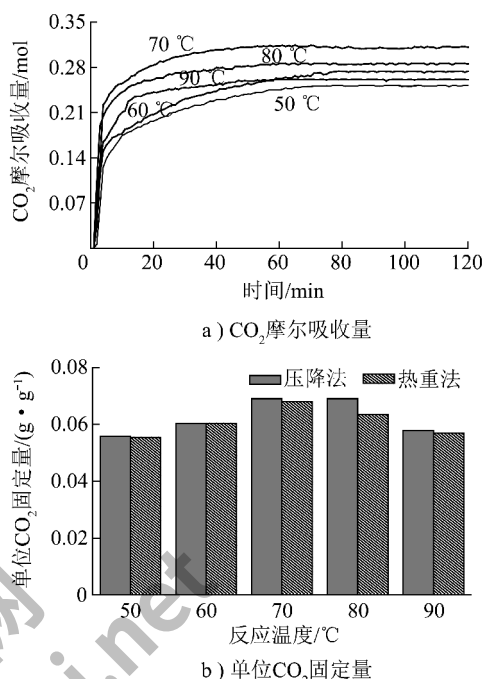


图 5 流化床飞灰不同温度下碳捕获 CO₂ 摩尔数和单位捕获量的变化

2.6 液固比对碳捕获性能的影响

考虑到反应最佳温度为 70 ℃,在反应温度 70 ℃、搅拌转速为 300 r/min、反应压力为 3 MPa 的条件下,液固比对 CO₂ 单位碳捕获量的影响如图 6 所示。其中图 6a 由式(1)~式(3)计算得出,图 6b 由压降曲线和热重曲线得出。由图 6 可知,在湿法碳酸化固定 CO₂ 的情况下,CO₂ 单位捕获量随着液固比的降低而增加,当液固比为 1 mL/g 时,反应 30 min 后 CO₂ 单位固定量达到最大值,为 0.0879 g/g,根据碳酸化效率

$$CE = \frac{n(\text{CO}_2)M(\text{CO}_2)}{(w(\text{CaO})/M(\text{CaO}))M(\text{CO}_2)} \times 100 \quad (4)$$

式中, $M(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 的摩尔质量,44.01 g/mol; $w(\text{CaO})$ 为飞灰样品 CaO 的含量,%; $M(\text{CaO})$ 为 CaO 的摩尔质量,56.077 g/mol。

由式(4)得出此时碳酸化效率 49.58%。随着液固比的增加,碳酸化反应完成所需的时间逐渐缩短(液固比由 1 mL/g 增加至 4 mL/g 时,反应时间由 30 min 缩减至 10 min);这是由于 CO₂ 与飞灰浆液反应受到化学扩散和扩散传质的综合影响,随着水分的增多,阻碍了 CO₂ 气体通过气-液界面进入反应物中,且由于反应物中碱性物质浓度减小,不利于

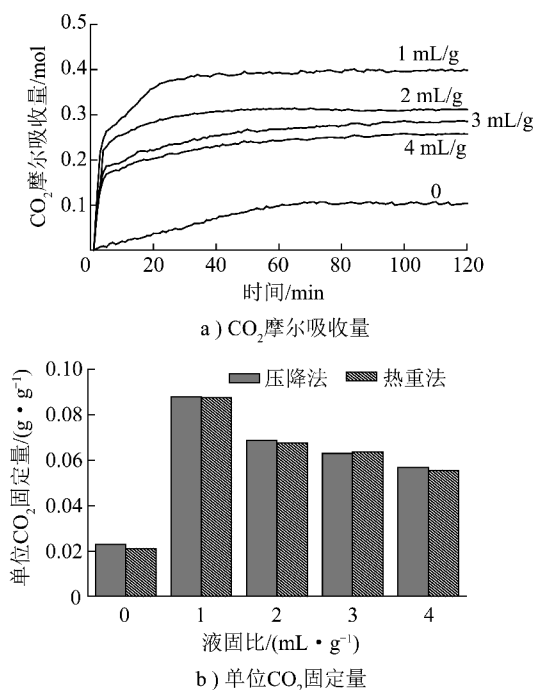


图6 流化床飞灰不同液固比下碳捕获CO₂摩尔数和单位捕获量的变化

反应的进行,故CO₂捕获量减小。同时,飞灰在不加水的条件下可以固定少量的CO₂,这是由于飞灰中的CaO和MgO等物质可以通过直接的干法气固反应与CO₂发生反应,但反应速度慢、反应物的转化率较低^[19]。

3 结 论

1) 利用燃煤循环流化床锅炉产生的飞灰作CO₂固定的原料,对其碳捕获过程工艺参数(反应压力、反应温度、液固比)进行试验得出:反应压力不影响最终的碳捕获量,但影响初始反应速率;在液固比为1 mL/g,反应温度70℃、搅拌速率300 r/min、反应压力3 MPa的最佳试验条件下飞灰碳捕获量为0.0879 g/g,碳酸化效率可达到49.58%。

2) 利用热重分析和压降变化得到的结果,验证了数据在误差范围内,流化床飞灰具有较高的碳捕获量,可以有效捕获烟气中的CO₂,具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Seifritz W. CO₂ disposal by means of silicates[J]. Nature, 1990, 345(1):486.
- [2] Lackner K S, Wendt C H, Butt D P, et al. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals[J]. Energy, 1995, 20(11):1153-1170.
- [3] Reddy K J, Lindsay W L. The solubility relationships of calcium and magnesium minerals in processed oil shales[J]. Journal of Environmental Quality, 1986, 15(1):1-4.
- [4] Fernandez Bertos M, Simons S J R, Hills C D, et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112(3):193-205.
- [5] Back M, Kuehn M, Stanjek H, et al. Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO₂ in water[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(12):4520-4526.
- [6] Montes-Hernandez G, Perez-Lopez R, Renard F, et al. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2):1347-1354.
- [7] Uliasz-Bocheńczyk A, Mokrzycki E, Piotrowski Z, et al. Estimation of CO₂ sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1):4873-4879.
- [8] Ukwattage N L, Ranjith P G, Wang S H. Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO₂ by accelerated carbonation[J]. Energy, 2013, 52(2):230-236.
- [9] 吴元锋, 仪桂云, 刘全洲, 等. 粉煤灰综合利用现状[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6):100-104.
- [10] 包炜军, 李会泉, 张 懿. 温室气体CO₂矿物碳酸化固定研究进展[J]. 化工学报, 2007, 58(1):1-9.
- [11] 黄 叶, 钱觉时, 王 智, 等. 循环流化床锅炉固硫灰与煤粉锅炉粉煤灰的比较研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2009(3):7-9.
- [12] Bouquet E, Leyssens G, Schönnenbeck C, et al. The decrease of carbonation efficiency of CaO along calcination-carbonation cycles: experiments and modelling[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(9):2136-2146.
- [13] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(13):4242-4251.
- [14] Gunning P J, Hills C D, Carey P J. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes[J]. Waste management, 2010, 30(6):1081-1090.
- [15] 雷 俊. 低压条件下垃圾焚烧飞灰碳酸化固碳脱毒试验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2012:32-35.
- [16] Nyambura M G, Mugera G W, Felicia P L, et al. Carbonation of brine impacted fractionated coal fly ash: implications for CO₂ sequestration[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3):655-664.
- [17] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(13):4242-4251.
- [18] 林建飞, 李忆冬, 韩敏芳, 等. 用赤泥捕集二氧化碳[J]. 化工环保, 2013, 33(6):549-552.
- [19] 苏佳纯, 孙洋洲. 粉煤灰吸附二氧化碳在节能减排领域的应用[J]. 煤炭转化, 2012(1):90-93.