

赤铁矿和钛铁矿载氧体化学链煤燃烧特性

李延兵,张 帅,刘秋生,孙 平

(神华国华(北京)电力研究院有限公司,北京 100025)

摘要:为了筛选出适合燃煤化学链燃烧过程的廉价、高效载氧体,采用廉价易得、环境友好并具有不同化学组成和结构属性的赤铁矿和钛铁矿作为对象,在小型固定床反应器上进行了2种铁基载氧体的反应特性研究。结果表明,反应温度的升高有利于增强煤气化反应速率并提高2种载氧体的反应性能,使得CO₂捕集浓度和碳转化率得到不同程度的提高,但过高的反应温度容易导致2种载氧体颗粒发生烧结团聚,阻碍煤气化产物的转化;与赤铁矿相比,钛铁矿具有更好的孔隙结构和反应性能,CO₂捕集效率和碳转化效率更高,因而更适合于燃煤化学链燃烧过程。

关键词:化学链煤燃烧;赤铁矿;钛铁矿;反应特性

中图分类号:TK16;TQ534

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)06-0070-06

Coal-fired chemical looping combustion with hematite and ilmenite oxygen carriers

LI Yanbing, ZHANG Shuai, LIU Qiusheng, SUN Ping

(Shenhua Guohua (Beijing) Electric Power Research Institute Co., Ltd., Beijing 100025, China)

Abstract: To screen the low-cost and high-efficient oxygen carrier that is suitable for coal-chemical-looping combustion process, low-cost and environmentally friendly hematite and ilmenite with different chemical composition and structure properties were adopted as the nominated oxygen carriers to investigate their reaction performance in a lab-scale fixed-bed reactor. Results show that higher reaction temperature is effective to enhance the coal gasification reaction rate and reaction performance of both two oxygen carriers, resulting in the CO₂ concentration and carbon conversion being improved by different degrees. However, excessive reaction temperature is easy to cause the sintering and agglomeration on these two oxygen carrier particles, and eventually inhibits the conversion of coal gasification products. Compared to the performance of hematite, ilmenite shows a better pore structure and reaction performance, higher CO₂ capture efficiency and carbon conversion efficiency could be achieved, and therefore is more suitable for coal-chemical-looping combustion process.

Key words: coal chemical-looping combustion; hematite; ilmenite; reaction characteristics

0 引 言

减少温室气体CO₂排放已成为全球关注的焦点。我国能源结构以煤为主,亟需研发高效、低成本的燃煤CO₂减排新技术。化学链燃烧(chemical-looping combustion, CLC)是一种很有前景的高效、低能耗燃煤CO₂分离捕获技术^[1]。该技术打破了传统火焰燃烧的概念,通过借助载氧体的“供氧”和“释氧”作用将传统燃料与空气直接接触的燃烧方

式分解为2个气-固反应的无焰燃烧方式,实现了燃料化学能的梯级利用和CO₂低能耗捕集^[2-3]。

CLC反应体系中,载氧体决定氧和热量的传递效率,是实现高纯CO₂富集的关键。早期载氧体的研究主要集中于将不同类型的金属载氧体采用不同的制备方法负载到不同惰性载体上,以提高载氧体的机械强度和反应性能。人工合成载氧体多个基于气体燃料的小试^[4-5]和中试^[6-7]研究表明,燃料转化率高达99%,同时Shulman等^[8]制备的Ni基载氧体

收稿日期:2017-04-26;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.06.014

基金项目:神华国华(北京)电力研究院有限公司科技创新资助项目(2016)

作者简介:李延兵(1979—),男,山东济宁人,高级工程师,博士,研究方向为煤炭清洁高效利用及CO₂减排。E-mail:16850099@shenhua.cc

引用格式:李延兵,张帅,刘秋生,等.赤铁矿和钛铁矿载氧体化学链煤燃烧特性[J].洁净煤技术,2017,23(6):70-75.

LI Yanbing, ZHANG Shuai, LIU Qiusheng, et al. Coal-fired chemical looping combustion with hematite and ilmenite oxygen carriers[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(6): 70-75.

实现了1 016 h的连续运行,载氧体展现出较好的循环反应特性和抗磨损、破碎性能。

然而,以煤为燃料的CLC过程中,煤热解气化反应后会产生大量煤灰,如果不经过有效分离,很有可能黏附在载氧体颗粒表面对载氧体的物理结构产生不利影响^[9-10],造成CO₂捕集效率降低。同时,煤灰颗粒与载氧体分离过程会导致部分载氧体颗粒随煤灰颗粒被气流携带离开反应系统,造成载氧体的损失。因此,载氧体的经济性成为降低CLC系统成本、加快CLC商业化的关键因素之一。由于人工合成载氧体原料的制备成本高,较难实现规模化,廉价矿石类和废渣类载氧体近年来受到重视,尤其是能够替代人工合成铁基载氧体的赤铁矿和钛铁矿2种天然铁基载氧体得到极大关注^[11-12]。

赤铁矿和钛铁矿资源丰富、价格低廉、环境友好,更容易应用到大型或商业化CLC系统中,即使被煤灰污染而损失部分载氧体颗粒,对整个系统的经济性影响也较小。Linderholm^[13]、Stroehle^[14]和顾海明等^[15]在串行流化床反应器系统上采用赤铁矿和钛铁矿作为载氧体的研究表明,2种载氧体较高的机械强度能够保证CLC系统长时间稳定运行。因此,价格低廉的赤铁矿和钛铁矿应用到燃煤CLC系统具有很大潜力,而对廉价载氧体进行筛选并获得高反应性能的载氧体是实现廉价载氧体规模化应用、提高CLC系统反应性能的必要前提。

基于此,本文选取典型的赤铁矿和钛铁矿2种铁基载氧体,对其反应性能进行了综合评价,考察了温度对2种铁基载氧体反应性能的影响,结合反应前后2种铁基载氧体物理结构的表征,筛选出适合燃煤CLC工艺的高性能天然铁基载氧体。

1 试验

1.1 试验材料

选用的2种天然铁基载氧体分别为杨迪赤铁矿和钛铁矿。原料经破碎筛分后得到粒径为0.090~0.125 mm的颗粒,在马弗炉中于1 100℃下煅烧6 h,保证2种载氧体处于完全氧化状态。钛铁矿化学成分为Fe₂O₃, 44.80%; TiO₂, 29.10%; SiO₂, 11.30%; CaO, 1.34%; MgO, 2.83%; Al₂O₃, 8.30%; 其他, 1.71%。杨迪赤铁矿化学成分较为简单,仅包括93.19% Fe₂O₃、5.20% SiO₂和1.62% Al₂O₃。

试验采用的燃料为扎赉特褐煤,工业分析和元素分析见表1,选用的粒径为0.125~0.180 mm。

表1 扎赉特褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Zhalaite brown coal

工业分析/%				元素分析/%				
<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _{ad}	<i>V</i> _{ad}	<i>FC</i> _{ad}	<i>C</i> _{ad}	<i>H</i> _{ad}	<i>O</i> _{ad}	<i>N</i> _{ad}	<i>S</i> _{ad}
6.63	20.33	33.98	39.06	54.31	3.69	14.06	0.58	0.40

1.2 试验步骤及工况

试验在小型固定床反应装置上进行,试验系统主要包括供气系统、加料器、蒸气发生器、反应器、温控系统、冷凝干燥单元和气体分析单元。系统流程如图1所示。

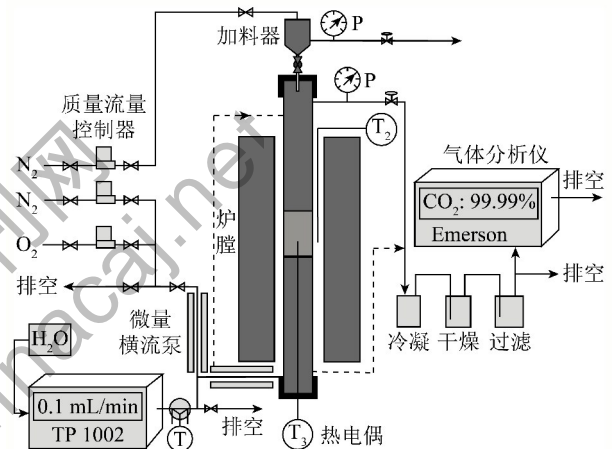


图1 固定床系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of fixed-bed reactor system

将粒径为0.6~1.0 mm的石英砂32 mL加至反应器中,并在石英砂上放置40 g载氧体。在N₂气氛下加热反应器直至达到所需温度。待温度稳定后,调节N₂流量为130 mL/min,水流量为0.7 mL/min。当所有试验条件稳定后,将0.4 g煤从加料器加入到反应器内,同时开始收气计时,还原阶段开始,当反应生成的所有气体浓度均为0时,表示还原阶段结束。然后将进气系统切换为N₂并连续吹扫5 min。吹扫完毕后进行载氧体的氧化再生,进口N₂和空气流量分别设定为760和240 mL/min,持续时间为30 min,此时载氧体达到完全氧化。试验结束后,关闭电加热炉,并在N₂气氛下进行冷却直至室温,然后收集反应后的样品并放置于密封罐保存留待分析。

1.3 数据处理

1) 各出口气体(CO、CO₂、CH₄和H₂)累积浓度的相对份额 f_i 为

$$f_i = \frac{\int_0^t \dot{n}_{\text{out}} x_i dt}{\int_0^t \dot{n}_{\text{out}} [x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2) + x(\text{CH}_4) + x(\text{H}_2)] dt} \quad (1)$$

式中, \dot{n}_{out} 为干基状态下出口气体总的摩尔流率; x_i 为干基状态下除 N_2 气体外其他出口气体 (CO 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2) 的摩尔体积分数。

2) 碳转化率 X_{Fuel} 为

$$X_{\text{Fuel}} = \frac{\int_0^t \dot{n}_{\text{out}} [x(\text{CO}_2) + x(\text{CO}) + x(\text{CH}_4)] dt}{N_{\text{C,Fuel}}} \quad (2)$$

式中, $N_{\text{C,Fuel}}$ 为加入的煤中碳的总摩尔量。

3) 碳的平均转化速率 X_{Cavg} 基于还原过程中达到 95% 最终碳转化率时需要的时间 ($t_{0.95,\text{C}}$), 其计算公式为

$$X_{\text{Cavg}} = \frac{0.95}{t_{0.95,\text{C}}} \quad (3)$$

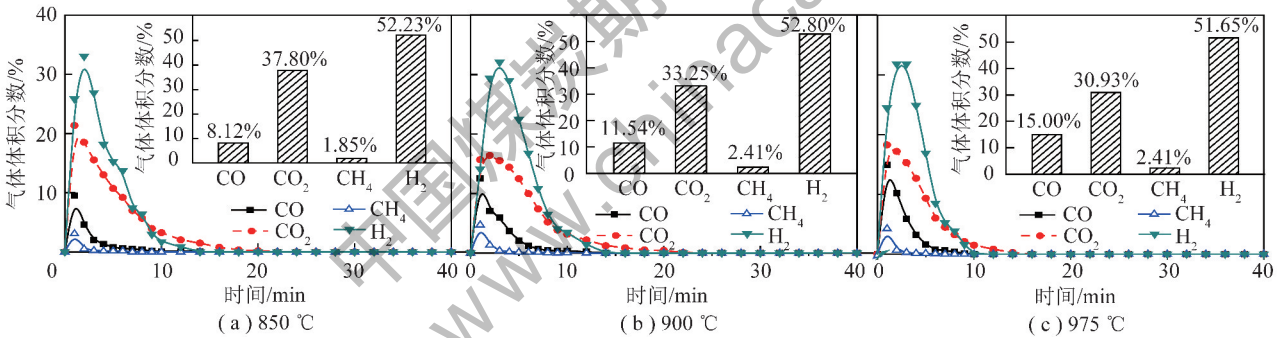


图2 煤单独气化时温度对出口气体浓度的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the outlet gas concentrations for coal gasification alone

2.2 钛铁矿和赤铁矿的燃煤 CLC 反应特性

图3对比了杨迪赤铁矿和钛铁矿分别作为载氧体时温度对出口气体累积体积分数的影响。可以看到,温度对2种载氧体反应性能的影响趋势相同。随温度的升高, CO_2 干基体积分数逐渐增大, 而 CO 干基体积分数逐渐减小, H_2 和 CH_4 干基浓度也随温度的升高而降低。温度的升高一方面提高了煤气化反应速率, 导致载氧体颗粒周围的煤气化产物浓度增加, 同时温度升高也有利于增强载氧体的反应活性, 使得含碳气化产物被快速转化为 CO_2 。因此, 温度的升高有利于提高燃煤 CLC 过程的反应性能。

对采用2种铁基载氧体得到的出口气体浓度变化的比较得出, 采用钛铁矿载氧体得到的 CO_2 体积分

2 试验结果与讨论

2.1 温度对煤气化过程的影响

图2为反应器内不添加载氧体时温度对煤单独气化过程的影响, 温度设定为 $850 \sim 975 \text{ }^\circ\text{C}$ 。气化过程产生的主要产物为 H_2 和 CO_2 。 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 的体积分数在 $1 \sim 2 \text{ min}$ 达到峰值, 主要是由于煤热解过程快, 使得煤中的挥发分快速析出。随后各气体组分的体积分数迅速减少, 此时发生的主要是煤焦的气化过程。通过对比图2可知, 温度对煤气化产物的影响很大, 当温度由 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的生成速率峰值和相对气体体积分数均增大, 而 CO_2 的相对体积分数降低。随着温度继续增加到 $975 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO_2 的相对体积分数继续降低, H_2 体积分数略有下降, CH_4 相对体积分数基本保持不变, CO 相对体积分数增加。 H_2 和 CO_2 体积分数下降表明, 温度越高导致水煤气变换反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) 的逆向反应越剧烈, CO 体积分数增加, 相应地 CO_2 和 H_2 减少。

数更高, CO 体积分数更低, 尤其是在较低温度环境下表现更明显, 表明钛铁矿更容易将煤气化产物转化生成 CO_2 和 H_2O , 因而更适合于燃煤 CLC 过程。

图4为煤气化和铁基载氧体 CLC 试验过程中碳转化率随温度的变化关系。可知, 在煤气化和 CLC 还原试验中, 随温度的升高碳转化率均增加, 表明温度的提高有利于促进煤中碳的转化。同时还可以看到, 还原过程得到的碳转化率在所有温度下均较煤单独气化过程得到的碳转化率高, 且温度越高碳转化率增幅越大。这主要是因为温度越高, 煤气化产物与载氧体之间的还原反应越剧烈, 导致煤颗粒周围的气化产物浓度更低, 从而有利于煤气化反应向正反应方向进行。此外, 采用杨迪赤铁矿得到

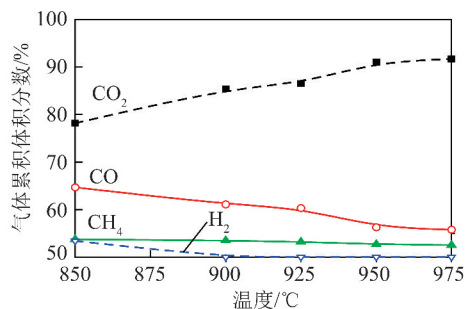
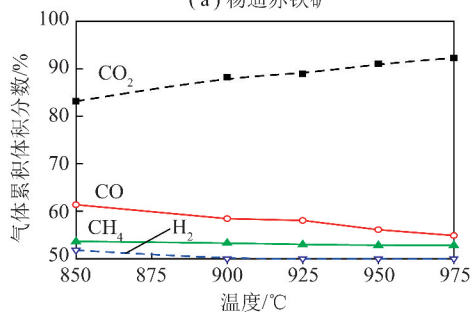
(a) 杨迪赤铁矿⁺(b) 钛铁矿⁺

图3 温度对出口气体累积体积分数的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the accumulated outlet gas concentrations

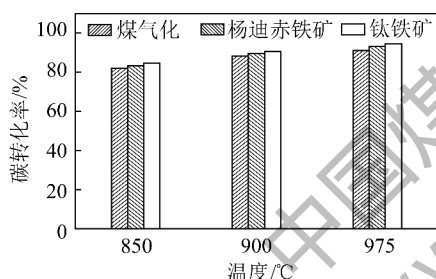


图4 煤气化和 CLC 过程碳转化率的比较

Fig. 4 Comparison of coal gasification and CLC processes in terms of carbon conversion

的碳转化率略低于采用钛铁矿得到的碳转化率,进一步表明钛铁矿的反应性能优于杨迪赤铁矿。

图5为采用2种铁基载氧体时温度对碳平均转化速率的影响。可以看到,碳平均转化速率随着温度的增加均得到不同程度的提高,然而,具有不同结构属性的2种铁基载氧体对煤气化反应的促进程度不同,采用钛铁矿获得的碳平均转化速率更高,还原反应时间更短,更容易促进煤气化反应的热力学平衡向正方向移动,使得更多的煤焦参与反应。

2.3 钛铁矿和杨迪赤铁矿的结构表征

为了验证温度对载氧体物理结构是否产生影响,对反应前、后的杨迪赤铁矿和钛铁矿载氧体进行了表面形貌分析,如图6所示。煅烧后的杨迪赤铁

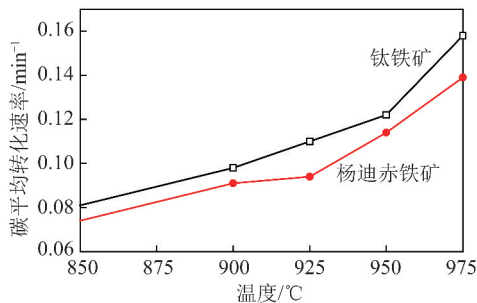


图5 温度对碳平均转化速率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the average carbon conversion rate

矿颗粒表面比较平整致密(图6(a)),而钛铁矿表面呈颗粒状分布并且存在一些空隙(图6(b))。经950 °C还原反应后,2种载氧体表面呈现出不同的表面形貌,杨迪赤铁矿表面观察到细小颗粒的分布(图6(c)),而钛铁矿表面则呈现出多孔结构(图6(d))。与杨迪赤铁矿相比,在钛铁矿颗粒表面观察到大量的小孔,孔结构明显优于杨迪赤铁矿,因而更有利于煤气化产物扩散进入载氧体颗粒内部参与还原反应,提高CO₂捕集浓度和碳转化速率,从而证实了上述试验现象。在温度继续升高到975 °C后,2种载氧体均发生了严重烧结(图6(e)、(f)),细小颗粒熔融形成大的颗粒,载氧体表面的孔结构特性变差,相对于杨迪赤铁矿,钛铁矿的颗粒表面仍观察到一些大孔的存在。

表2对反应前后杨迪赤铁矿和钛铁矿载氧体的孔结构特性进行了分析。2种廉价铁基载氧体在900 °C的还原反应后,比表面积和总孔容积均有较大提高,表明气化产物进入载氧体颗粒内部的阻力降低,更易与载氧体发生反应。杨迪赤铁矿颗粒平均孔径增大表明载氧体晶粒发生烧结,使细小颗粒结合形成大的颗粒,而钛铁矿的平均孔径下降,即钛铁矿颗粒在900 °C还原反应后孔隙结构变得更发达,与图6的结论相似。随着反应温度进一步提高到975 °C,2种载氧体的孔结构特性明显变差,比表面积和总孔容积均较900 °C时的比表面积和总孔容积降低,其中赤铁矿的烧结程度较钛铁矿的低,比表面积和总孔容积均比对应的煅烧样品好,而钛铁矿孔的比表面积则比煅烧后的样品差,烧结情况较杨迪赤铁矿严重。

因此,虽然高温对载氧体转化煤气化产物没有明显不利影响,但载氧体较差的孔结构特性不利于CLC系统长时间稳定运行,需要综合考虑载氧体的

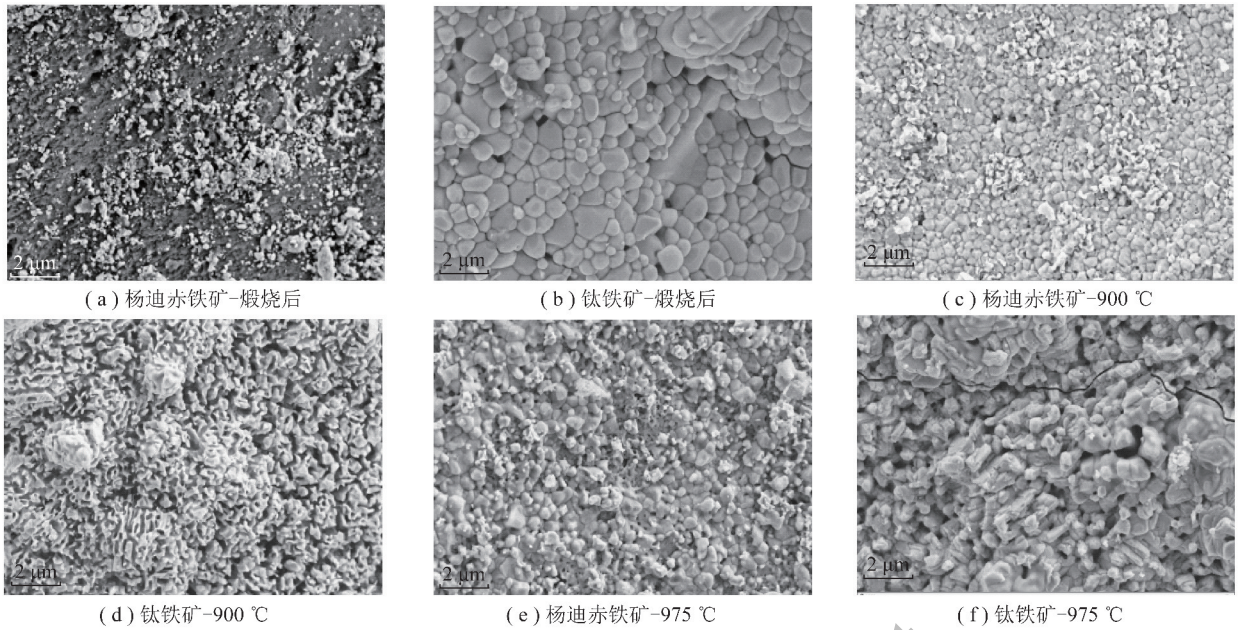


图6 杨迪赤铁矿和钛铁矿反应前后的SEM分析

Fig. 6 SEM analysis of calcined and reacted Yangdi hematite and ilmenite

表2 杨迪赤铁矿和钛铁矿反应前后的孔结构特性

Table 2 Pore structural property of calcined and reacted Yangdi hematite and ilmenite

项目	赤铁矿			钛铁矿		
	煅烧后	900 °C	975 °C	煅烧后	900 °C	975 °C
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.28	0.60	0.42	0.54	0.89	0.48
总孔容积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.002 1	0.007 9	0.005 6	0.004 9	0.007 3	0.006 0
平均孔径/nm	304.93	531.44	532.40	366.64	328.55	498.31

反应和物理结构性能选择适宜的CLC运行温度。

杨迪赤铁矿反应前后的晶相结构分析如图7所示。由图7(a)可知,煅烧后的杨迪铁矿石活性成分为 Fe_2O_3 ,表明其达到完全氧化状态。反应后的主要活性成分为 Fe_3O_4 与 Fe_2O_3 ,并没有观察到 FeO 与 Fe 的存在,这符合CLC系统对铁基载氧体还原程度的要求,若 Fe_3O_4 继续还原到 FeO 或 Fe ,由于存在热力学限制使得燃料无法完全转化生成 CO_2 和 H_2O 。对图7(a)中的XRD谱图进行定性分析可得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 强度之比(I_e)随温度的变化关系,如图7(b)所示。可以看出 I_e 随温度的升高而增加,说明在固态产物中 Fe_3O_4 含量逐渐增加,即有更多的 Fe_2O_3 失去晶格氧而转化为 Fe_3O_4 ,使得更多的煤气化产物被氧化为 CO_2 和 H_2O 。

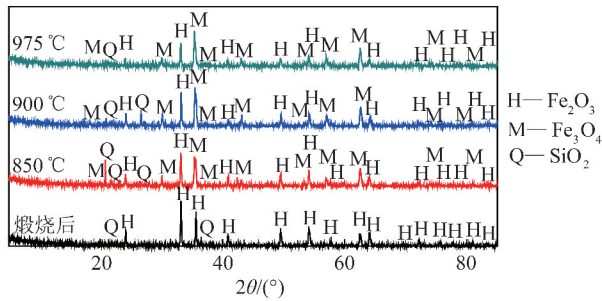
钛铁矿反应前后的晶相结构分析如图8所示。可以看出,煅烧后的钛铁矿载氧体主要存在的晶相物质为 Fe_2TiO_5 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 。还原反应后并未检测到 Fe_2O_3 ,除了 Fe_2TiO_5 之外,还存在还原产

物 FeTiO_3 和 Fe_3O_4 。随温度增加, Fe_3TiO_5 的峰值逐渐降低, FeTiO_3 和 Fe_3O_4 的峰值逐渐增多,表明钛铁矿载氧体的还原程度增强,与试验结果相吻合。

3 结 论

1) 温度升高有利于增强煤气化反应以及煤气化产物与载氧体之间的还原反应,使 CO_2 捕集浓度、碳转化率和碳转化平均速率得到不同程度的提高,但高温反应条件不利于保持载氧体具备较好的物理结构,使2种铁基载氧体发生严重烧结,不利于燃煤CLC系统长期稳定运行,需要综合考虑载氧体的反应和物理结构特性选择适宜的运行温度。

2) 对2种铁基载氧体反应性能的比较得出,钛铁矿反应性能优于杨迪赤铁矿,更多的煤气化产物在更短时间内与钛铁矿发生还原反应,使得 CO_2 捕集浓度、碳转化率和碳转化平均速率更高,同时在相同温度下钛铁矿具有更好的孔结构特性和表观形貌,因而更适合于燃煤CLC系统。



(a) 反应前、后XRD分析

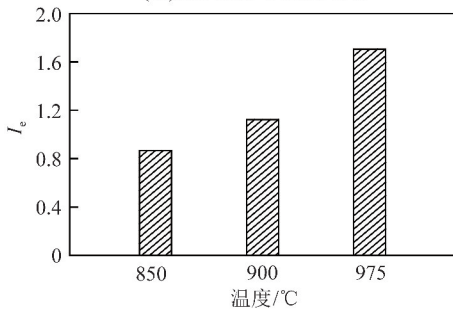
(b) Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 衍射峰比值随温度的变化

图7 杨迪赤铁矿反应前后的晶相分析

Fig. 7 Crystal phase analysis of calcined and reacted Yangdi hematite

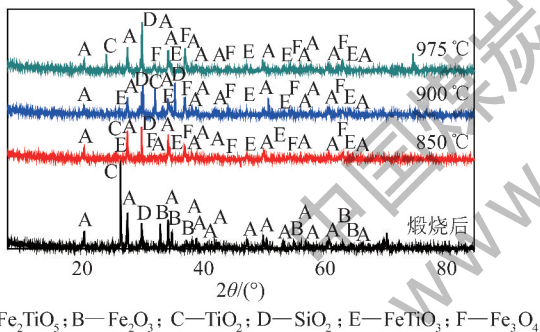
A— Fe_2TiO_3 ; B— Fe_2O_3 ; C— TiO_2 ; D— SiO_2 ; E— FeTiO_3 ; F— Fe_3O_4

图8 钛铁矿载氧体反应前后的晶相分析

Fig. 8 Crystal phase analysis of calcined and reacted ilmenite

参考文献 (References):

[1] ADANEZ J, ABAD A, GARCIA-LABIANO F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(2): 215-282.

[2] 金红光, 洪慧, 韩涛. 化学链燃烧的能源环境系统研究进展[J]. 科学通报, 2008, 53(24): 2994-3005.

JIN Hongguang, HONG Hui, HAN Tao. Research progress of energy environment system for chemical looping combustion[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(24): 2994-3005.

[3] 金红光. 新颖化学链燃烧与空气湿化燃气轮机循环[J]. 工程热物理学报, 2000, 21(2): 138-141.

JIN Hongguang. A novel gas turbine cycle with chemical loo-

ping combustion and saturation for air[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2000, 21(2): 138-141.

[4] ABAD A, MATTISSON T, LYNGFELT A, et al. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor[J]. Fuel, 2007, 86(7/8): 1021-1035.

[5] ABAD A, MATTISSON T, LYNGFELT A, et al. Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier[J]. Fuel, 2006, 85(9): 1174-1185.

[6] LINDERHOLM C, MATTISSON T, LYNGFELT A. Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10 kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel[J]. Fuel, 2009, 88(11): 2083-2096.

[7] LINDERHOLM C, ABAD A, MATTISSON T, et al. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(4): 520-530.

[8] SHULMAN A, LINDERHOLM C, MATTISSON T, et al. High deactivity and mechanical durability of NiO/ NiAl_2O_4 and NiO/ $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ oxygen carrier particles used for more than 1 000 h in a 10 kW CLC reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(15): 7400-7405.

[9] BAO J, LI Z, CAI N. Interaction between iron-based oxygen carrier and four coal ashes during chemical looping combustion[J]. Applied Energy, 2014, 115(4): 549-558.

[10] RUBEL A, ZHANG Y, NEATHERY J K, et al. Comparative study of the effect of different coal fly ashes on the performance of oxygen carriers for chemical looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6): 3156-3161.

[11] MENDIARA T, PEREZ R, ABAD A, et al. Low-cost Fe-based oxygen carrier materials for the iG-CLC process with coal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(50): 16216-16229.

[12] CUADRAT A, ABAD A, ADANEZ J, et al. Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 94(1): 101-112.

[13] LINDERHOLM C, LYNGFELT A, DUESO C. Chemical-looping combustion of solid fuels in a 10 kW reactor system using natural minerals as oxygen carrier[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 598-607.

[14] STROEHLE J, ORTH M, EPPLE B. Design and operation of a 1 MW chemical looping plant[J]. Applied Energy, 2014, 113(S1): 1490-1495.

[15] 顾海明, 吴家桦, 郝建刚, 等. 基于赤铁矿载氧体的串行流化床煤化学链燃烧试验[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(17): 51-56.

GU Haiming, WU Jiahua, HAO Jiangang, et al. Experiments on chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized bed using hematite as oxygen carrier[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2010, 30(17): 51-56.