

煅烧参数对硫酸渣化学链燃烧反应特性的影响

李延兵

(神华国华(北京)电力研究院有限公司,北京 100025)

摘要:载氧体煅烧过程是化学链燃烧系统的前提,对载氧体反应性能影响很大。以硫酸渣为载氧体研究对象,考察了煅烧工艺关键参数(煅烧速率、煅烧温度和煅烧时间)对硫酸渣反应性能的综合影响,并通过正交试验设计对煅烧工艺参数进行了优化。研究发现:3种煅烧参数对硫酸渣反应性能的影响差异很大,其中煅烧温度的影响最大,在煅烧速率为15℃/min、煅烧温度为1050℃、煅烧时间为60min工况下硫酸渣表现出最佳反应性能,更适合化学链燃烧过程高纯CO₂气体的捕集。

关键词:煅烧参数;硫酸渣;化学链燃烧;反应特性;正交试验设计

中图分类号:TK16 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2018)01-0102-06

Effect of calcination parameters on the reaction performance of pyrite cinder in chemical looping combustion

LI Yanbing

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

Abstract: Calcination process of oxygen carrier is the premise of its application in chemical looping combustion system, which is critical for the influence of its reaction characteristics. Pyrite cinder was applied as the candidate of oxygen carrier, the comprehensive influence of critical calcination process parameters (calcination heating rate, calcination temperature and calcination duration time) on the reaction performance of pyrite cinder was investigated, orthogonal experimental design was used for the optimization of calcination process parameters. The study shows significant difference in the effect of three calcination parameters on the reaction performance of pyrite cinder oxygen carrier, in which the calcination temperature shows the greatest impact, the pyrite cinder with the best performance is obtained at calcination heating rate of 15℃/min, calcination temperature of 1050℃ and calcination duration time of 60min, therefore it is more suitable for high-purity CO₂ capture in chemical looping combustion.

Key words: calcination parameters; pyrite cinder; chemical looping combustion; reaction characteristics; orthogonal experimental design

0 引言

化石燃料大规模利用排放的CO₂是导致全球气候变化的主要原因。我国“富煤、贫油、少气”的能源结构在未来很长一段时间内将持续存在,燃煤发电行业排放的CO₂已成为我国温室气体的主要排放源。煤电CO₂减排途径中的碳捕集与封存(CCS)技术是现阶段唯一能大幅减少化石能源CO₂排放的方法^[1],所以开发高效低成本的CO₂捕集技术已成为CCS技术商业化的关键。

化学链燃烧(CLC)技术^[2]近年来受到广泛关注。与传统空气燃烧采用煤与空气直接接触方式不同,CLC技术采用一种携带氧源的固体载氧体材料通过在2个反应器(燃料反应器和空气反应器)之间的“释氧-吸氧”循环实现煤炭的间接燃烧,有效提高了煤炭化学能的梯级利用和系统能量利用效率^[3]。在燃料反应器内,煤首先在气化剂(H₂O或CO₂)作用下气化生成以CO、H₂和CH₄为主的产物,然后与载氧体释放的晶格氧反应生成CO₂和H₂O(式(1)),经简单冷凝去除H₂O后便可获得高

收稿日期:2017-11-05;责任编辑:李柏熹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.018

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51706041);神华国华(北京)电力研究院有限公司科技创新资助项目(2016)

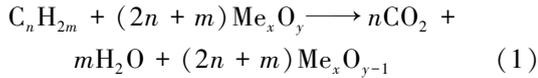
作者简介:李延兵(1979—),男,山东济宁人,高级工程师,博士,主要从事煤炭清洁高效利用及CO₂减排的研究。E-mail:lybing1979@163.com

引用格式:李延兵.煅烧参数对硫酸渣化学链燃烧反应特性的影响[J].洁净煤技术,2018,24(1):102-107.

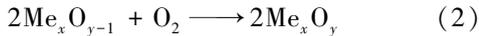
LI Yanbing. Effect of calcination parameters on the reaction performance of pyrite cinder in chemical looping combustion[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 102-107.

纯 CO₂ 气体。经过“释氧”后的载氧体循环进入空气反应器后获得空气中的 O₂, 重新实现载氧体的“释氧”功能(式(2)), 并进入下一个“释氧-吸氧”循环。因此选择具备高“释氧-吸氧”特性的载氧体是实现高纯 CO₂ 气体生成的关键因素之一。

燃料反应器“释氧”反应为



空气反应器“吸氧”反应为



载氧体筛选和开发主要集中在人工合成载氧体以及廉价矿石、废渣类载氧体。人工合成载氧体具备较高的反应活性, 能够实现燃料的高效转化及 >99% 纯度 CO₂ 气体的捕获^[4-5], 但其原材料成本高、合成工艺复杂, 较难实现载氧体的规模化制备, 不利于 CLC 技术的大型化发展。因此具备资源丰富、价格低廉、环境友好的矿石类(铜矿、锰矿、铁矿等)和工业副产品类(废铁渣、废钢渣等)载氧体近年来备受关注^[6-8], 尤其是适合替代人工合成铁基载氧体的廉价铁矿石和废渣类载氧体, Mendiara 等^[9]开发的 Tierga 铁矿石和张师等^[10]开发的硫酸渣表现很好, 反应性能接近人工合成的铁基载氧体。

煅烧过程是各类载氧体应用到 CLC 反应系统前的必经步骤, 对提高载氧体的物理结构和化学反应性能至关重要^[11], 受煅烧工艺参数的影响较大。然而针对煅烧工艺对载氧体理化性能影响的研究很少^[12-14], 且研究内容仅局限在 1 种或 2 种煅烧参数的影响, 没有对煅烧工艺的多种关键参数系统研究, 也没有获得优化的煅烧工艺参数值, 因而无法有效指导载氧体的规模化制备和开发。

本文以硫酸渣为廉价铁基载氧体, 考察煅烧工艺关键参数(煅烧速率、温度、时间)对硫酸渣载氧体 CLC 反应性能的影响, 并通过正交试验对考察的煅烧工艺参数优化, 获得硫酸渣载氧体性能最佳时煅烧工艺参数的优化值。

1 试验

1.1 试验材料

硫酸渣为黄铁矿制造硫酸过程产生的废渣, 排放量很大, 约占我国化工废料总排放量 30%, 但目前硫酸渣废料的工业用途范围很窄, 仅作为制砖行业、涂料行业 and 水泥行业的添加剂, 且利用率较低, 将硫酸渣作为廉价铁基载氧体材料既能保护自然环

境又能实现硫酸渣的资源化利用。硫酸渣的化学成分见表 1。由于硫酸渣原始粉末粒径较小 (< 0.1 mm) 不适合 CLC 工艺, 因此本文首先采用双辊挤压造粒法对硫酸渣造粒并破碎后获得适合 CLC 系统要求的粒径。

表 1 硫酸渣的化学成分分析

Table 1 Chemical analysis of pyrite cinder

成分	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	K ₂ O	其他
含量/%	65.50	14.28	11.50	4.21	3.40	0.72	0.32	0.54

根据正交试验设计煅烧硫酸渣颗粒, 考察煅烧速率、煅烧温度和煅烧时间对硫酸渣反应性能的影响, 正交试验方案见表 2。所有硫酸渣样品均在马弗炉内完成煅烧, 煅烧前将盛有载氧体颗粒的瓷舟放入马弗炉, 煅烧速率设定为 5 ~ 15 °C/min, 煅烧温度设定为 950 ~ 1 150 °C, 煅烧时间设定为 60 ~ 180 min。用硫酸渣(pyrite cinder)英文首字母(PY)对煅烧样品标记, 颗粒粒径 0.180 ~ 0.425 mm。

表 2 正交试验设计方案

Table 2 Scheme of orthogonal experimental design

样品	煅烧速率/(°C · min ⁻¹)	煅烧温度/°C	煅烧时间/min
PY-1	5	950	60
PY-2	5	1 050	120
PY-3	5	1 150	180
PY-4	10	950	120
PY-5	10	1 050	180
PY-6	10	1 150	60
PY-7	15	950	180
PY-8	15	1 050	60
PY-9	15	1 150	120

1.2 试验装置及步骤

煅烧后的硫酸渣样品在小型固定床反应系统上评价, 系统示意如图 1 所示, 主要包括供气单元、反应器、气体净化单元和气体分析单元。反应器高 620 mm、内径 45 mm, 距反应器底端向上 300 mm 处设有高温金属吊篮, 用于放置硫酸渣载氧体颗粒。吊篮底部为多孔状, 反应过程中气体经吊篮底部穿过吊篮内的载氧体床层后, 从反应器顶部离开并依次进入尾部的气体净化单元和分析单元。

试验开始前将 50 g 硫酸渣颗粒放入吊篮中备用。在 1.2 L/min 的 N₂ 下将反应器加热至 950 °C, 然后将盛有硫酸渣颗粒的吊篮迅速从反应器顶部加

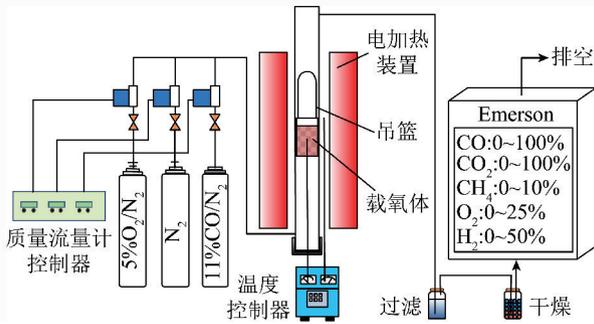


图1 固定床反应系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of fixed-bed reaction system

入到反应区域。与常规载氧体性能评价试验中将载氧体颗粒先放入反应区域后反应器升温的方式不同,本文在反应器升温后再加入载氧体颗粒是为了防止反应器系统在升温过程中对载氧体颗粒进行二次煅烧导致载氧体物理结构性质的二次改变。待所有试验条件稳定后,迅速将 N₂ 气氛切换至 1.2 L/min 的 CO/N₂ (CO 体积分数 11%) 还原气氛,还原阶段开始,利用德国 MRU 型气体分析仪分析出口气体产物。还原反应时间设定为 5 min,以保证硫酸渣颗粒的还原过程处于 Fe₂O₃-Fe₃O₄,从而满足 CLC 过程对铁基载氧体还原程度的要求。还原反应结束后,采用 1.2 L/min 的 N₂ 吹扫 5 min,以避免还原阶段和后续氧化阶段的气体串混。随后将 N₂ 气氛切换为 1.2 L/min 的 O₂/N₂ (O₂ 体积分数 5%) 氧化气氛。采用低 O₂ 体积分数的氧化气氛是为了防止载氧体氧化过程中放热量过大导致载氧体颗粒温度过高而发生严重烧结或失活,降低煅烧参数对载氧体物理结构的干扰。当气体分析仪出、入口 O₂ 体积分数一致时,氧化阶段结束,硫酸渣实现完全氧化再生。试验结束后关闭电加热装置,反应器在 N₂ 气氛下冷却至室温。

1.3 数据处理

各出口气体累积体积分数的相对份额为

$$f_i = \frac{\int_0^t \dot{n}_{out} x(i) dt}{\int_0^t \dot{n}_{out} [x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2)] dt} \quad (3)$$

式中, \dot{n}_{out} 为干基状态下出口气体总的摩尔流率, mol/s; $x(i)$ 为干基状态下出口气体 (CO 和 CO₂) 的摩尔体积分数, %; t 为时间, s。

还原阶段载氧体的释氧速率 $r_o(t)$, 即载氧体晶格氧转移到还原性 CO 气体的速率为

$$r_o(t) = x(\text{CO}_2) \dot{n}_{out} \quad (4)$$

载氧体的转化率 X 为

$$X_j = X_{j-1} + \frac{M_o}{m_o R_o} \int_{t_o}^t r_o(t) dt \quad (5)$$

式中, M_o 为氧的摩尔质量, g/mol; m_o 为载氧体的加入量, g; R_o 为载氧体的载氧率; j 代表反应时间, s。

2 试验结果与讨论

2.1 煅烧参数对硫酸渣载氧体反应性能的影响

不同煅烧条件对出口气体实时浓度随时间变化的影响如图 2 所示。在还原阶段初期, CO₂ 和 CO 浓度迅速上升, 这主要由于反应初期硫酸渣颗粒表面和内部晶格氧含量丰富, CO 容易获得硫酸渣颗粒表面的晶格氧而被氧化成 CO₂, 此时 CO 与硫酸渣的反应主要受化学反应控制。随着还原反应进行, 硫酸渣颗粒表面的晶格氧逐渐消失形成产物层, CO 需要穿过产物层才能进入硫酸渣颗粒内部获取晶格氧, 使得 CO 扩散阻力增大, CO 转化成 CO₂ 的能力逐渐降低, 因而 CO₂ 呈现出缓慢上升直至稳定的趋势, 此时 CO 与硫酸渣的反应主要受内扩散控制。

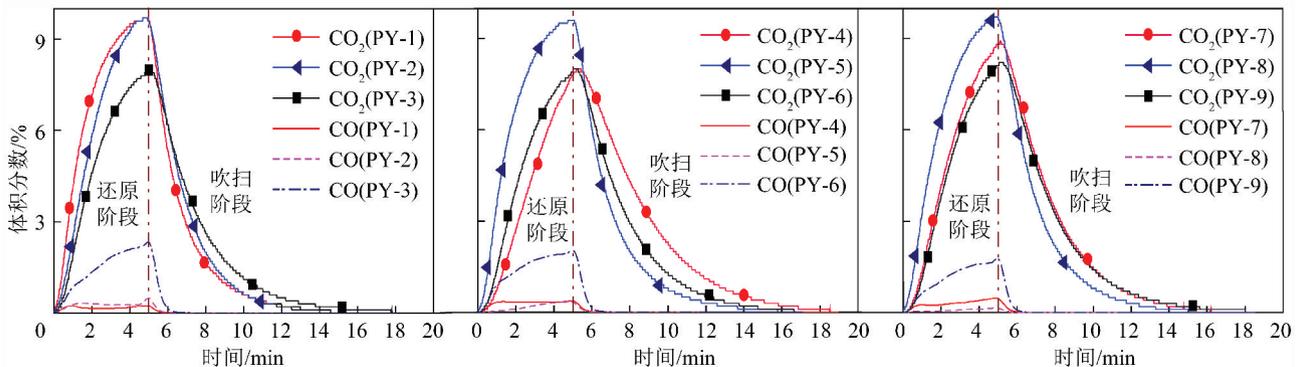


图2 煅烧参数对出口气体实时浓度的影响

Fig. 2 Effect of calcination parameters on the real-time concentrations of outlet gases

通过对比 CO_2 、 CO 峰值浓度以及还原反应阶段持续时间发现, 9 个硫酸渣样品的还原反应特性存在明显差异, 其中 CO_2 峰值浓度最大、最小值差 1.70%, CO 最大、最小峰值浓度值差 1.88%, 而还原反应阶段的持续时间相差约 4.5 min, 因此本文选取的 3 个煅烧参数对硫酸渣载氧体化学反应性能影响很大。

硫酸渣作为载氧体时不同煅烧条件对出口气体累积浓度的影响如图 3 所示。依据 CO_2 和 CO 出口累积浓度的差异可以将 9 个硫酸渣样品分为 3 类: ① 反应性能较差的硫酸渣样品, 包括 PY-3、PY-6 和 PY-9, CO_2 出口累积体积分数为 83% ~ 87%; ② 反应性能较好的硫酸渣样品, 包括 PY-1、PY-5 和 PY-8, CO_2 出口累积体积分数 > 98%; ③ 介于前 2 类之间的硫酸渣样品, 包括 PY-2、PY-4 和 PY-7。同时发现 PY-8 样品表现最佳, 提供的晶格氧含量最多, 使得 CO 气体的转化效率最高, CO_2 累积体积分数达到 99.09%, 因而更有利于 CLC 过程高纯 CO_2 的捕集; 而 PY-3 样品表现最差, 提供的晶格氧量最少, CO_2 累积体积分数仅为 83.23%, 因而 CO 未能充分反应便离开了反应系统。

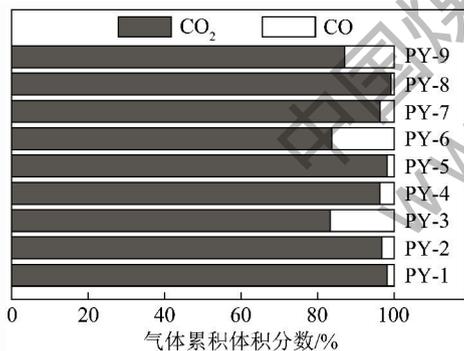


图 3 煅烧参数对出口气体累积体积分数的影响

Fig. 3 Effect of calcination parameters on the accumulated concentrations of outlet gases

不同煅烧条件下硫酸渣载氧体转化率的比较如图 4 所示。载氧体的转化率是其提供晶格氧的能力, 依赖于载氧体的孔结构特性^[15]。载氧体转化率越高, 表明载氧体颗粒具有较好的孔结构特性和“释氧”能力, 除了提供颗粒表面的晶格氧外, 还能深入到载氧体颗粒内部提供更多的晶格氧给 CO , 从而提高 CO_2 的捕集浓度, 通过图 5 中 PY-8 和 PY-3 样品表面形貌分析得到了证实。由图 4 可知, 9 个硫酸渣样品的载氧体转化率最大值为

0.42, 而本文硫酸渣中 Fe_2O_3 完全转化为 Fe_3O_4 时的载氧体转化率为 1, 因此 9 个硫酸渣样品中仅有部分 Fe_2O_3 被 CO 还原成 Fe_3O_4 , 满足 CLC 过程对铁基载氧体还原程度的要求。结合图 3 可知, 硫酸渣载氧体转化率的变化趋势与 CO_2 累积体积分数的变化趋势一致, 即 PY-8 转化率最高, CO 气体扩散进入 PY-8 颗粒内部的传质阻力较小, 能够提供更多的晶格氧给 CO 气体, 使其更容易被转化生成 CO_2 。

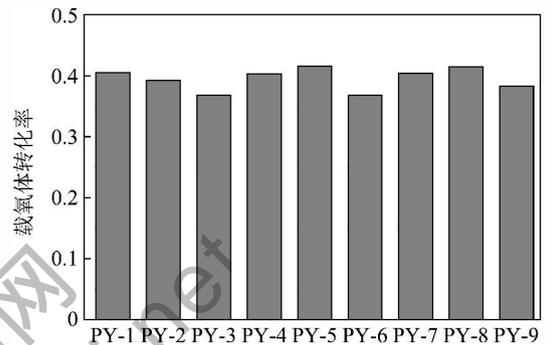
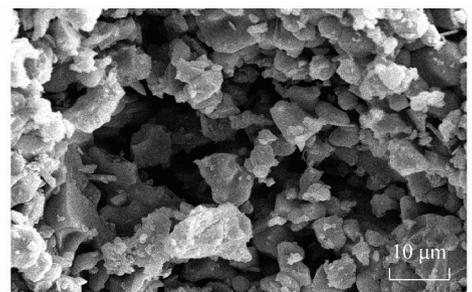
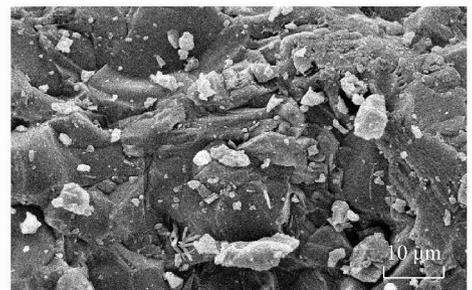


图 4 煅烧参数对载氧体转化率的影响

Fig. 4 Effect of calcination parameters on the oxygen carrier conversion



(a) PY-8



(b) PY-3

图 5 PY-8 和 PY-3 样品表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of PY-8 and PY-3 samples

通过上述综合分析结果可以确定, 硫酸渣载氧体反应性能按由高到低的顺序依次为 PY-8 > PY-5 > PY-1 > PY-2 > PY-7 > PY-4 > PY-9 > PY-6 > PY-3,

但无法判断具备最佳反应性能的 PY-8 样品 3 种最佳煅烧工艺参数值以及何种煅烧参数对硫酸渣载氧体反应性能影响的程度最大。

2.2 载氧体煅烧工艺参数的优化

选取 CO₂ 出口累积体积分数作为评价硫酸渣反应性能的指标,以此筛选出硫酸渣具备最佳反应性能的煅烧工艺参数值以及各煅烧参数影响的重要性。3 种煅烧参数对硫酸渣载氧体反应性能影响的正交试验方案和试验结果见表 3。

表 3 正交试验方案和结果

Table 3 Scheme and results of orthogonal experiments

样品	煅烧速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	煅烧温 度/ $^{\circ}\text{C}$	煅烧时 间/min	CO ₂ 捕集 浓度/%
PY-1	5	950	60	98.04
PY-2	5	1 050	120	96.69
PY-3	5	1 150	180	83.23
PY-4	10	950	120	96.19
PY-5	10	1 050	180	98.04
PY-6	10	1 150	60	83.67
PY-7	15	950	180	96.30
PY-8	15	1 050	60	99.09
PY-9	15	1 150	120	87.00

对试验结果进行极差分析计算出平均值 k 和极差值 R ,便可清楚地了解各煅烧工艺参数对硫酸渣载氧体反应性能影响的相对重要程度以及最优的煅烧工艺参数值,如图 6 所示。 k 表示某影响因素(如煅烧温度)下某水平(如 950 $^{\circ}\text{C}$)获得的不同 CO₂ 捕集浓度的平均值; R 表示某影响因素下获得 k 值的最大值和最小值之差。

性能影响的相对趋势和重要程度均不相同。通过 k 值可以获得各煅烧工艺参数的最佳值,由 k 值的变化发现,随煅烧速率的增加,硫酸渣的反应性能呈先降低后升高的趋势,且在较低温度范围对应的反应性降低程度与其升高的程度相比相差很大;随煅烧温度的增加,硫酸渣的反应性能呈先升高后降低的趋势,且反应性能升高的程度与其降低的程度相比差很多,与煅烧速率的影响相反;硫酸渣的反应性能呈现出随煅烧时间增加逐渐降低的趋势。

通过极差值 R 可获得各煅烧工艺参数影响的相对重要程度,由 R 值的变化发现,3 种煅烧参数对硫酸渣反应性能影响的相对重要程度为煅烧温度 > 煅烧速率 > 煅烧时间,其中在煅烧速率为 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、煅烧温度为 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间为 60 min 条件下硫酸渣载氧体 CLC 反应特性最好,对应的最佳硫酸渣样品为 PY-8。

3 结 论

1) 煅烧工艺参数对硫酸渣载氧体反应性能的影响很大,最优和最差硫酸渣样品的 CO₂ 累积体积分数相差高达 16%。

2) 通过正交试验优化设计获得硫酸渣具备最优反应性能的煅烧工艺参数值,煅烧速率为 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、煅烧温度为 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间为 60 min。

3) 与煅烧速率和煅烧时间相比,煅烧温度的影响最大,然而过高的煅烧温度对硫酸渣理化性能不利,使得反应性能大幅下降。

参考文献 (References):

- [1] JIN S W, LI Y P, NIE S, et al. The potential role of carbon capture and storage technology in sustainable electric-power systems under multiple uncertainties [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 80: 467-480.
- [2] NANDY A, LOHA C, GU S, et al. Present status and overview of chemical looping combustion technology [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 59: 597-619.
- [3] 金红光, 隋军, 徐聪, 等. 多能源互补的分布式冷热电联产系统理论与方法研究 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(12): 3150-3160.
JIN Hongguang, SUI Jun, XU Cong, et al. Research on theory and method of multi-energy complementary distributed CCHP system [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(12): 3150-3160.
- [4] 许迪恺, TONG, ANDREW, 等. 铁基移动床化学链技术进展 [J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2410-2416.
XU Dikai, TONG, ANDREW, et al. Development on iron-

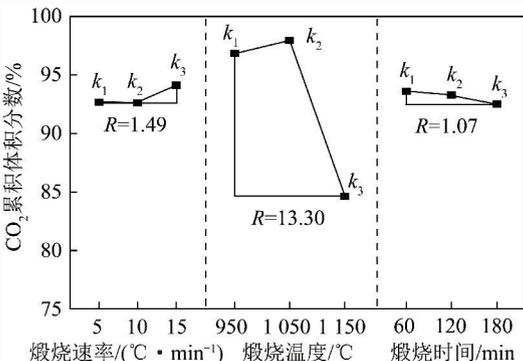


图 6 煅烧参数对 k 和 R 值的影响

Fig. 6 Effect of calcination parameters on k and R values

煅烧速率、煅烧温度和煅烧时间对硫酸渣反应

- based moving bed chemical looping process[J]. PCIESC Journal, 2014, 65(7): 2410-2416.
- [5] LINDERHOLM C, MATTISSON T, LYNGFELT A. Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10 kWth chemical-looping combustor using natural gas as fuel[J]. Fuel, 2009, 88(11): 2083-2096.
- [6] ZHAO H, WANG K, FANG Y, et al. Characterization of natural copper ore as oxygen carrier in chemical-looping with oxygen uncoupling of anthracite[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 22(22): 154-164.
- [7] FROHN P, ARJMAND M, AZIMI G, et al. On the high-gasification rate of brazilian manganese ore in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels[J]. AICHE Journal, 2013, 59(11): 4346-4354.
- [8] CHEN L, ZHANG Y, LIU F, et al. Development of a cost-effective oxygen carrier from red mud for coal-fueled chemical-looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(1): 305-313.
- [9] MENDIARA T, DIEGO L F D, GARCIA-LABIANO F, et al. On the use of a highly reactive iron ore in chemical looping combustion of different coals[J]. Fuel, 2014, 126(12): 239-249.
- [10] 张帅. 燃煤化学链燃烧中煤与铁基载氧体结构与反应性的关系及其相互作用研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
- [11] ADANEZ J, CUADRAT A, ABAD A, et al. Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(2): 1402-1413.
- [12] JING D Z, SNIJKERS F, HALLBERG P, et al. Effect of production parameters on the spray-dried calcium manganite oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 3257-3268.
- [13] 王志美. 制备参数对铜基载氧体性能影响的试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [14] 王坤, 于庆波, 段文军, 等. 铜基载氧体制备参数对释氧和吸氧性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(6): 819-823.
- WANG Kun, YU Qingbo, DUAN Wenjun, et al. Effects of preparation parameters on reduction and oxidation reactivity of Cu-based oxygen carriers[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2014, 35(6): 819-823.
- [15] ZHANG S, XIAO R, LIU J, et al. Performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ composite oxygen carrier on inhibition of sulfur release in calcium-based chemical looping combustion[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 17(9): 1-12.