喷动床批量制备铁基氧载体及化学链实验研究

马琎晨 赵海波 郭 磊 郑楚光

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要 批量制备性能优良的氧载体是化学链燃烧技术的关键之一。本文提出采用喷动床造粒技术来批量制备铁基氧载体,利用自行设计的喷动流化床进行造粒实验,并在小型流化床台架上检验批量制备的不同种类铁基氧载体 (Fe₂O₃/Al₂O₃, Fe₂O₃/SiO₂) 与煤的化学链燃烧性能。研究结果表明,喷动床批量制备铁基氧载体具有可行性,反应性较佳,制备周期较短,产量较高,颗粒粒径容易控制,球形度较好,造粒成本较低,可以为大型化学链燃烧实验提供成本低廉且性能优异的大批氧载体。

关键词 化学链燃烧; 氧载体; 喷动床造粒; CO2 富集

中图分类号: TK123 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2013)10-1960-04

Investigations on Batch Preparation of Iron-Based Oxygen Carrier by Spouted Bed and Using in Chemical Looping Combustion of Coal

MA Jin-Chen ZHAO Hai-Bo GUO Lei ZHENG Chu-Guang

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract The batch preparation of oxygen carrier (OC) particles with good performance is one of the key issues of Chemical Looping Combustion (CLC) technology. In this paper, Fe-based OC was prepared by a spouted bed. The performance of different kinds of Fe-based oxygen carriers (Fe₂O₃/Al₂O₃ and Fe₂O₃/SiO₂) were examined in terms of CLC of coal in a laboratory-scale fluidized bed reactor. The results showed that the Fe-based oxygen carriers granulated by the spouted-bed technique exhibits good reactivity, and the batch preparation technique is feasible, with the characteristics of short granulation period, high yield, controllable particle size, good sphericity, and low cost. This technique can be used to produce a large amount of oxygen carriers with good performance and low cost for large-scale CLC experiments.

Key words chemical-looping combustion; oxygen carrier; spouted-bed granulation; CO₂ capture

0 引 言

碳捕集和封存 (CCS) 是目前的研究热点之一。 化学链燃烧技术 (Chemical Looping Combustion) 具有高效低能耗直接从烟气中富集高浓度 CO_2 的特性而得到了广泛的重视 [1]。

CLC 技术的关键是寻找适合于不同燃料的高性能氧载体 ^[2,3]。Lyngfelt 等 ^[2], Ryu 等 ^[4], Dennis 等 ^[5], Mattisson 等 ^[6] 采用不同方法 (冷冻造粒法,机械混合法等) 制备 Ni、Fe、Mn、Cu 基氧载体并进行小型流化床或串行流化床 CLC 实验,检测氧载体的循环反应性和稳定性,并对氧载体筛选和优化。上述制备方法大都产率低,制备周期长,造价昂贵等,限制了 CLC 的规模化和工业化发展。

由于大型 CLC 实验需要大批量的氧载体,

Leion, Abad 等人 ^[7,8] 和国内沈来宏等 ^[9] 研究铁矿石作为氧载体,取得了一定的进展,但是铁矿石的成分复杂,不易破碎及破碎后符合粒径范围较少,反应活性偏低且不稳定。本文采用相对成熟的喷动床造粒方式进行氧载体的制备。通过自行设计喷动床进行实验,以石英砂 (主要成分为 SiO₂) 或者惰性载体 Al₂O₃ 作为晶种,制备两种铁基氧载体,并进行煤 CLC 实验研究。

1 喷动床批量制备氧载体

1.1 喷动床批量造粒过程描述

喷动床造粒装置由浆料制备系统、热风系统、喷动流化床和过滤/尾气净化系统组成(如图 1)。喷动

收稿日期: 2013-01-07; 修订日期: 2013-09-15

基金项目: 国家自然科学创新群体资助项目 (No.50721005); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (No.NCET-10-0395)

作者简介: 马琎晨 (1988~), 男, 博士, 从事化学链燃烧研究。 通信作者: 赵海波, 教授, 博士生导师, Email: klinsmannzhb@163.com。

床截面直径 200 mm, 高度 1000 mm。内带导流筒, 直径 50 mm, 长度 30 mm。

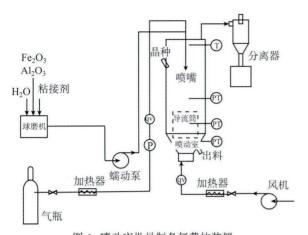


图 1 喷动床批量制备氧载体装置 Fig. 1 Spouted-bed unit of OC granulated

将质量比为 3:2 的 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 研磨至细 粉末,按照质量分数为 10%配比去离子水、黏结剂 (聚乙烯醇), 在 80°C 水浴中搅拌 2~3 h 使浆料均 匀。然后把筛分后石英砂或 Al₂O₃ 颗粒 (筛分粒径 为 75~125 μm, 平均粒径为 100 μm) 作为晶种添加 至喷动床。 控制喷动风体积流量约为 4 m³/h, 并设 定加热装置为 220°C, 待床体预热至 110°C 左右稳定 后 (由于散热,床体并不能加热至风温 220°C)。打开 高压气瓶,设定恒流蠕动泵流量 1.2 L/h。从观察窗 可以看到喷嘴雾化良好,颗粒流动状态符合喷动床 规律, 经一段时间后, 可观察到床料渐变为红色, 即 浆料包衣于石英砂上。由于浆料中水需蒸发吸热,床 温下降。为避免湿式死床和颗粒团聚,停止喷浆料, 待床温恢复到约 110°C 时再进行喷雾包衣。如此循 环, 氧载体不断长大。后取样分析粒径符合要求后, 停止造粒实验, 待喷动床自然冷却后取出氧载体, 然 后在马弗炉中煅烧 12 h(石英砂作为晶种时设定煅烧 温度 1300°C, Al₂O₃ 作为晶种时设定 1200°C)。自然 冷却, 研磨筛分粒径为 125~180 µm. 在本造粒装置 中一次实验可以制造 1~2 kg 的氧载体, 产率较高, 且可以放大喷动床造粒装置制备更多氧载体。

1.2 氧载体机械性能测试和物相表征

喷动床造粒装置制备的氧载体经过煅烧、研磨和筛分后,进行物化性能表征。因为在化学链燃烧反应器中,高温高速会导致氧载体容易磨损,因此要求其机械性能好,以满足多次循环的需要。本文通过测定氧载体颗粒破碎时承受压力作为评判氧载体机械性能的标准,采用数字式测力仪(型号:FGJ-5,日本电产)测量。对于两种不同晶种制备的氧载

体进行测量,随机选取氧载体颗粒 10 个,求颗粒破碎时承受压力的平均值,以此表示氧载体的硬度。硬度测试结果为以石英砂为晶种造粒得到的氧载体硬度 (5.694±0.336 N) 大于以 Al₂O₃ 为晶种的氧载体 (0.555±0.105 N)。这是因为高温煅烧会使氧载体内部多孔结构分裂。可以通过选择合适的煅烧温度、选择合适的黏结剂等来提高 Al₂O₃ 为晶种的氧载体颗粒的机械强度。

活性成分主要影响氧载体的化学性能和载氧能力。通过新鲜氧载体和多次循环反应后氧载体活性成分对比可知氧载体的载氧能力是否稳定和有无较好的化学结构完整性。制备的氧载体物相组成由 X 射线衍射分析 (XRD, 型号: 岛津 XRD-7000 型) 表征,对氧载体的衍射图样分析知以 Al_2O_3 为晶种经高温 (大于 $1200^{\circ}C$) 煅烧后的新鲜氧载体发现有效的 Fe_2O_3 相和 Al_2O_3 相,且结晶度较好,说明此种新鲜的氧载体活性成分能够有较好的载氧能力。在 3 次还原氧化后,XRD 衍射图样中没有检测到其他的物相及过高的峰值,说明以 Al_2O_3 为晶种的氧载体在与褐煤反应后能保留基本完整的晶相结构和活性成分 Fe_2O_3 ,并且没有积碳产生。

2 批量制备的铁基氧载体的煤化学链 燃烧实验研究

批量制备的两种铁基氧载体 (以 SiO₂ 为晶种和 以 Al₂O₃ 为晶种) 在小型流化床上进行煤基化学链 燃烧实验来测试载体的化学反应性和稳定循环能力。本实验选用氧载体粒径范围为 125~180 μm, 与小龙 潭褐煤粒径范围为 180~300 μm 小龙潭褐煤的工业 分析和元素分析见表 1。

表 1 小龙潭褐煤的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis
of Xiaolongtan coal

工业分析/%		元素分析/%	
水分	4.563	N	1.072
灰分	8.644	\mathbf{C}	57.42
挥发分	47.083	S	1.47
固定碳	39.209	H	5.082

小型流化床反应器主要由炉体、温度压力控制器、气氛控制单元以及气体分析单元组成 (如图 2)。床高 892 mm, 内径 26 mm, 布风板距反应器底部 400 mm。实验中所选的燃料反应器流化气体为 H_2O 和 N_2 的混合气 (H_2O 和 N_2 的体积比为 4:1), 空气反应器的流化气体为空气。尾气经电冷凝器除去水蒸气后进入煤气和烟气分析仪 (型号: Gas board Analyzer

3100), 测定气体各组分 (CO、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 、 O_2) 浓度, 并据此计算碳转化率。

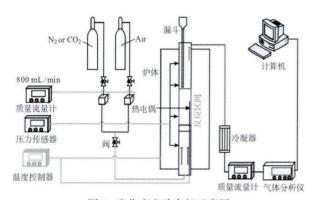


图 2 流化床实验台架示意图 Fig. 2 Experiment unit of fluidized bed

实验过程如下:填加 15 g 氧载体作为床料,在空气气氛下预热到 1000° C,切换流化气体为 80%水蒸气与 $20\%N_2$ 的混合气,当观察到尾气出口玻璃管处有水蒸气凝结时,加入 0.1 g 小龙潭褐煤,煤粉迅速热解和气化,氧载体与煤气化和热解产物发生还原反应,主要生成 CO_2 和水蒸气。当反应器出口烟气中 CO_3 CH₄、H₂ 等气体浓度趋于零时,认为反应器内煤化学链燃烧过程结束,切换为惰性气体 N_2 进行吹扫,保持一段时间后通过空气进行流化,实现氧载体的再生。

为了模拟真实的煤基化学链燃烧过程,将喷动床制备的两种氧载体分别进行 3 次循环实验研究,反应器出口 CO₂ 和 O₂ 气体浓度如图 3 所示。

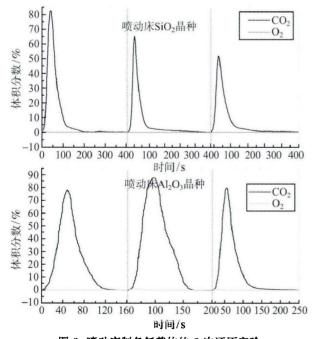


图 3 喷动床制备氧载体的 3 次还原实验 Fig. 3 Three time reduction of OC generated by spouted-bed

其中以石英砂为晶种的氧载体与褐煤反应的尾气中 CO₂ 浓度峰值达到 80%多, 经过每次氧化还原反应 CO₂ 的浓度逐渐降低, 但均超 50%, 3 次还原反应时间依次为 165 s、382 s、257 s, 这表明这种氧载体虽然初始具有良好的化学反应性, 但循环稳定性有待改进. 而以 Al₂O₃ 为晶种的氧载体与褐煤反应的尾气中 CO₂ 浓度峰值则是先增加后减少, 第二次循环中 CO₂ 的最高浓度达到 87.8%, 且均超过 75%, 3 次还原反应的反应时间依次为 63 s、63 s、62 s,说明此种氧载体反应活性强, 循环性能好。在氧化过程中, 没有检测到 CO₂ 产生, 说明煤在还原过程没有积碳生成。

以这两种颗粒为氧载体的煤化学链燃烧中、燃 料反应器出口均有少量 CO、CH4、H2 等未燃尽气 体溢出,如图 4 所示。以 Al₂O₃ 为晶种制备的氧载 体与褐煤反应的尾气中, CO、CH₄、H₂等气体的浓 度峰值分别比 SiO₂ 为晶种的氧载体时高。说明以 Al₂O₃ 为晶种制备的氧载体与褐煤的热解、气化产 物和挥发分反应速率 (反应活性) 比 SiO₂ 为晶种的 氧载体反应速率低。但是以 Al₂O₃ 为晶种制备的氧 载体在还原反应时, 反应器出口的 CO2 浓度却能接 近 88%, CO₂ 生成速率很快, 反应时间短。综上所 述, 以 Al₂O₃ 为晶种制备的氧载体在与褐煤反应时, 虽然呈现较低的与褐煤的热解、气化产物和挥发分 反应较低的速率, 但是在与固定碳反应速率较高并 且反应完全, CO₂ 捕集率较高。可通过烟气再循环 燃烧、控制反应器内气固接触和混合方式、提高氧 载体反应活性、增加床料量等措施来控制未燃尽气 体的溢出,提高煤燃烧效率。

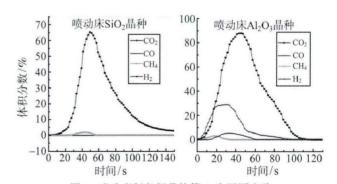


图 4 喷动床制备氧载体第 2 次还原实验 Fig. 4 The second time reduction of OC generated by spouted-bed

如图 5 所示,在各种氧载体的氧化过程中,都没有 CO₂ 产生,说明煤在还原过程完全燃烧。

相对而言,以 Al_2O_3 为晶种制备的氧载体在氧化过程中 $(0\sim20~s)$, O_2 的斜率大,说明氧化反应活性高,氧化反应速率快。

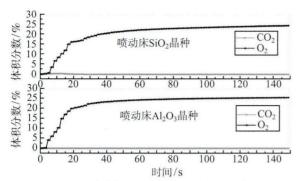


图 5 喷动床制备氧载体第 2 次氧化实验 Fig. 5 The second time oxidation of OC generated by spouted-bed

为了表征不同氧载体和煤在 CLC 过程中的转化程度,引入煤中碳转化率 $X_{\rm C}$ 、碳转化速率 ${\rm d}X_{\rm C}/{\rm d}t$ 、 ${\rm CO}_2$ 气产率等指标来反映煤的转化过程。其中 $X_{\rm C}$ 可通过燃烧产物中含碳元素气体产物的浓度变化情况来表示,计算方法如式 (1) 所示。

$$X_{\rm C} = \frac{\int_{t_0}^{t} V_{\rm flus}(t) [C_{\rm CO}(t) + C_{\rm CO_2}(t) + C_{\rm CH_4}(t)] dt}{\int_{t_0}^{t_{\rm total}} V_{\rm flus}(t) [C_{\rm CO}(t) + C_{\rm CO_2}(t) + C_{\rm CH_4}(t)] dt}$$
(1)

其中, t_0 , t_{total} 表示反应开始和结束的时间, $V_{\text{flus}}(t)$ 表示 t 时刻气体产物的流量, $C_{\text{CO}}(t)$ 、 $C_{\text{CO}_2}(t)$ 、 $C_{\text{CH}_4}(t)$ 分别表示 t 时刻气体产物中 CO、CO₂ 以及 CH₄ 的浓度。

碳转化速率 dX_C/dt 随碳转化率的变化情况,可以充分说明不同氧载体与褐煤反应的速率 (图 6)。显然喷动床制备氧载体中 Al_2O_3 为晶种的碳反应转化速率快,与图 3 的分析相一致。

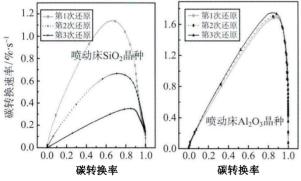


图 6 不同氧载体与褐煤反应不同碳转化速率 Fig. 6 Conversion rates with lignite of different OC in the CLC

3 结 论

本文首次采用喷动流化床造粒技术来批量制备

铁基氧载体,用于煤基化学链燃烧。自行设计和调试该造粒装置进行造粒实验,成功制备以 Al₂O₃ 和 SiO₂ 为晶种的铁基氧载体,并进行机械强度、X 射线衍射分析,发现以 Al₂O₃ 为晶种的铁基氧载体比以 SiO₂ 为晶种的铁基氧载体硬度低,但 XRD 物相表征结果表明其载氧能力好。

在小型流化床实验中检测两类氧载体与褐煤进行化学链燃烧的反应特性,发现以 Al₂O₃ 为晶种的铁基氧载体化学反应性能更加,循环稳定性更好。以上实验结果表明,喷动流化床床批量制备氧载体是可行的技术方案,具有制备成本较低、制备周期短、产量较高、颗粒粒度分布容易控制、反应性能优良等特性,可为化学链燃烧规模化和工业化提供足量的氧载体。

参考文献

- Eide L I, Anheden M, Lyngfelt A, et al. Novel Capture Processes [J]. Oil & Gas Science and Technology, 2005, 60(3): 497-508
- [2] Johansson M. Screening of Oxygen-Carrier Particles Based on Iron-, Manganese-, Copper-and Nickel Oxides for Use in Chemical-Looping Technologies [M]. Chalmers University of Technology Gö Teborg, Sweden, 2007
- [3] Abad A, García-Labiano F, Luis F, et al. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO+H₂) for Chemical-Looping Combustion [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(4): 1843-1853
- [4] Ryu H J, Jin G T, Yi C K. Demonstration of Inherent CO₂ Separation and No NO_x Emission in a 50 kW Chemical-Looping Combustor: Continuous Reduction and Oxidition Experiment [C]// Greenhouse Gas Control Technologies, 2005, 2: 1907-1910
- [5] Dennis J S, Scott S A. In Situ Gasification of a Lignite Coal and CO₂ Separation Using Chemical Looping With a Cu-based Oxygen Carrier [J]. Fuel, 2010, 89(7): 1623– 1640
- [6] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of Iron-Nickel-, Copper- and Manganese-based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion [J]. Fuel, 2004, 83(9): 1215–1225
- [7] Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, et al. Ilmenite as Oxygen Carrier in a Chemical Looping Combustion System With Coal [J]. Energy Procedia, 2011, 4: 362-369
- [8] Leion H, Lyngfelt A, Johansson M, et al. The Use of Ilmenite as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2008, 86(9): 1017-1026
- [9] Shen L H, Wu J H, Xiao J, et al. Chemical-Looping Combustion of Biomass in a 10 kW_{th} Reactor With Iron Oxide as an Oxygen Carrier [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(5): 2498-2505