第31卷第32期	中 国 电 机 工 程 学 报	Vol.31 No.32 Nov.15, 2011
2011年11月15日	Proceedings of the CSEE	©2011 Chin.Soc.for Elec.Eng. 53

文章编号: 0258-8013 (2011) 32-0053-09 中图分类号: TK 16 文献标志码: A 学科分类号: 470-10

惰性载体 Al₂O₃ 对 Fe₂O₃ 及 CuO 氧载体煤化学链燃烧的影响

王保文¹,赵海波¹,郑瑛¹,柳朝晖¹,郑楚光¹,晏蓉²

(1. 煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学),湖北省 武汉市 430074;2. 南洋理工大学环境科学研究院,新加坡 637723)

Effect of Inert Support Al₂O₃ on the Chemical Looping Combustion of Coal With Fe₂O₃ and CuO-based Oxygen Carrier

WANG Baowen¹, ZHAO Haibo¹, ZHENG Ying¹, LIU Zhaohui¹, ZHENG Chuguang¹, YAN Rong²

 State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science and Technology), Wuhan 430074, Hubei Province, China; 2. Institute of Environmental Science and Engineering, Nanyang Technological University, 637723, Singapore)

ABSTRACT: Oxygen carrier (OC) is the basis for chemical looping combustion of coal and inert support is the necessary part of OC. Al₂O₃ was adopted as the typical inert support and the reaction of Liupanshui (LPS) coal with Fe₂O₃, CuO based OC was systematically investigated by various experimental means, including thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), field scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectrometry (FSEM-EDX) and X-ray diffraction (XRD) analysis. It was found that, the introduction of Al₂O₃ to Fe₂O₃ and CuO made the surface areas of these two OC greatly increased and the pore distribution more optimized, which benefited the primary gaseous products of LPS coal to react with Fe₂O₃ and CuO. Furthermore, during the reaction of LPS with these two OC, the optimized pore size distribution promoted more sufficient reaction of LPS coal with Fe₂O₃, and thus more Fe₂O₃ was reduced into lower valence oxides than Fe₃O₄; but for CuO based OC, their solid reduced products with LPS were Cu, Cu₂O, and the real inert support CuAl₂O₄ present in the CuO based OC was also found to have some reactivity and be reduced to CuAlO₂. Finally, Fe₃Al₂(SiO₄)₃ was identified out by the interaction of the deep reduced Fe_2O_3 , part of Al_2O_3 and SiO₂ for the reaction of LPS with Fe₂O₃ based OC, but (Cu_{0.215}Mg_{1.785}) (Al₄Si₅O₁₈) was formed for the reaction of LPS coal with CuO based OC.

KEY WORDS: coal; CO_2 capture; chemical looping combustion; Fe_2O_3 and CuO oxygen carrier; inert support Al_2O_3

摘要:氧载体是煤化学链燃烧技术的基础,惰性载体则是其中的必要组成部分,起着重要的作用。以Al₂O₃作为典型惰性载体,采用热重分析仪、红外频谱仪、场发射扫描电镜和能谱分析仪以及X衍射仪,对六盘水贫煤与Fe₂O₃、CuO基氧载体的反应进行了详细的研究。研究发现,Al₂O₃的引入,使得Fe₂O₃、CuO基氧载体表面积增大、孔径分布更为优化,而且对氧载体与六盘水贫煤一次热解产物的反应是有利的,能够促进氧载体中更多晶格氧的传递,Fe₂O₃基氧载体中有更多的Fe₂O₃还原为低于Fe₃O₄价态的氧化物,而CuO基氧载体中 CuO 除了还原为 Cu、Cu₂O 外,其中的CuAl₂O₄也有一定的反应活性,被还原为 CuAlO₂。与LPS 煤反应时,Fe₂O₃深度还原产物与部分Al₂O₃及煤中的SiO₂反应生成Fe₃Al₂(SiO₄)₃,而CuO 则与Al₂O₃及六盘水贫煤反应生成了(Cu₀₂₁₅Mg₁₇₈₅)(Al₄Si₅O₁₈)复合物。

关键词: 煤; CO₂捕获; 化学链燃烧; Fe₂O₃、CuO 氧载体; 惰性载体 Al₂O₃

0 引言

煤燃烧中所排放的 CO₂ 占人类活动 CO₂ 总排 放量的 30%以上,捕获并减少煤燃烧过程 CO₂ 的 排放,对于应对全球变暖和温室效应具有重要的 作用^[1]。

在各类 CO2 捕获技术中,以煤为燃料的化学链

基金项目:国家自然科学基金项目(50906030,50936001);国家重 点基础研究发展规划项目 (2010CB227003,2011CB707301)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50906030, 50936001); The National Basic Research Program (2010CB 227003, 2011CB707301).

燃烧技术,作为燃料和空气非混合燃烧技术,以氧 载体代替空气,用于煤燃烧过程中,具有显著的特 点和优势,不仅能够根除燃料燃烧过程中 NO_x的产 生;同时还具有 CO₂内分离特性,无需额外的分离 装置和措施,当煤充分反应后,经过简单的冷凝处 理,就可以得到高浓度的 CO₂,便于后续地质或者 海洋存贮^[2]。

氧载体是煤化学链燃烧技术的前提和基础。它 既是晶格氧的携带体,还是能量载体,在多次循环 反应过程中,不仅完成煤的氧化及被还原氧载体的 再生,还要传递氧载体再生时释放出的热量,实现 煤与氧载体的充分反应^[3]。氧载体中的活性金属氧 化物,应用比较多的主要有 NiO、Fe₂O₃和 CuO等, Shen^[4-5]及 Zhao^[6]分别对 NiO 基氧载体与神华烟煤 及神府煤焦的反应进行了研究;鉴于 NiO 的潜在致 癌性,Yang^[7]、Berguerand^[8]和 Xiao 等人^[9-10]分别对 Fe₂O₃ 基氧载体以及铁矿石与不同煤种的反应进行 了研究;鉴于 CuO 与煤的还原也是放热反应,对煤 化学链燃烧非常有利,Cao^[11]及 Dennis^[12]分别对 CuO 基氧载体煤化学链燃烧进行了研究。

除了活性金属氧化物,惰性载体也是氧载体的 主要组成部分,在煤与氧载体的多次循环反应过程 中,氧载体结构特性和反应活性的保持、抗烧结性 的提高、抗磨损和破碎能力的增强,都起着非常重 要的作用。当前应用比较多的惰性载体主要有 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂和TiO₂等^[13]。尽管对活性金属 氧化物与煤的反应的研究比较多,但是对于惰性载 体对煤反应特性的影响,以及与煤中矿物质的作用 机理的研究还比较欠缺,Abad^[14]和Sirwardane等^[15] 的模拟发现,当Fe₂O₃基氧载体还原为低于Fe₃O₄ 价态的氧化物时,会与Al₂O₃形成惰性复合物 FeAl₂O₄,而NiO、CuO和Mn₂O₃会与煤灰中的 Al₂O₃、SiO₂形成相应的铝酸盐和硅酸盐;Zhao等 ^[6]对神府烟煤和煤焦与NiO基氧载体的热重实验发 现,NiO与煤中的SiO₂确实反应形成惰性Ni₂SiO₄。

因此,本文采用热重技术,对六盘水贫煤(LPS 煤)与由 Fe₂O₃ 及 CuO 活性金属氧化物及惰性载体 Al₂O₃ 构成的氧载体的反应特性进行了详细的研 究,并采用红外频谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)对气相反应产物的组分进行识 别,采用场发射扫描电镜和能谱分析仪(field scanning electron microscopy coupled with energydispersive X-ray spectrometry, FSEM-EDX)对固相 产物的微观形貌及反应组分进行研究、采用 X 衍射 仪(X-ray diffraction, XRD)对固相反应产物进行分 析,重点关注惰性载体 Al₂O₃ 对 LPS 煤与 Fe₂O₃、 CuO 反应特性的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备和描述

实验用煤为 LPS 贫煤,先在离心碾磨机上进 行研磨粉碎,再用标准测试筛进行筛分,取颗粒 介于 63~106 μm 的煤颗粒进行研究。而实验所用 氧载体,包括纯 Fe₂O₃, CuO 以及质量比为 8:2 的 Fe₂O₃/Al₂O₃ 和 CuO/Al₂O₃ 氧载体,均采用以尿素 为燃料的溶胶凝胶燃烧合成法(sol-gel combustion synthesis, SGCS)制备,具体工艺参数和制备流程 如文献所述^[16]。对所制备的氧载体也分别进行研 磨和筛分,筛选出 63~106 μm 的氧载体样品,与 LPS 煤样按一定比例(具体见 1.3 部分)均匀混合。

LPS 煤样的工业和元素分析如表 1 所示。鉴于 煤样的灰成分可能与氧载体反应,使得氧载体的活 性减小。因此,根据国家标准 GB/T212—2001 制得 LPS 煤灰样,并在 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence, XRF, Philips, PW2400, Netherlands) 上进行定量分析,具体如表 2,可见, LPS 煤灰中 矿物质含量以 Si、Al、Fe 复合物为主,占到灰总含 量的 80%以上。

由于氧载体的结构特性对其与 LPS 煤的反应 性能具有重要的影响,采用 ASAP2010 型 N₂吸附 仪对所用样品的比表面积及孔径分布等结构特性 进行测试分析。

	表1	LPS 贫煤工业分析和元素分析	
Tab. 1	Proxima	te and ultimate analysis of LPS lean coal	%

工业分析			元素分析					
M _{ad}	V_{ad}	A _{ad}	FC_{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	Sad	O _{ad}
3.09	22.84	25.38	48.69	62.89	2.31	1.27	0.89	4.17
表 2 LPS 模样的灰成分分析								
Tab. 2Ash analysis of LPS lean coal%								
SiO ₂	Al ₂ C	Fe_2	O ₃ S	O ₃ (CaO	TiO ₂	Co ₃ O ₄	MgO
41.34	4 24.0	7 17	.0 4.	.60 3	3.12	2.80	2.02	1.58

1.2 实验装置和方法

LPS 煤与不同氧载体的反应实验在 TA2050 (TA instrument, USA)上进行, 先以 10 ℃/min 升温

速率从室温加热到 150 ℃并恒温 10min,以确保样品 完全干燥,再以 35 ℃/min 升温速率加热到 850 ℃并 恒温 10mins,以保证 LPS 煤与氧载体充分反应。反 应所形成的气体产物首先通过 CuSO4·5H₂O 管式干 燥器予以干燥,以避免其中的水蒸气的影响,然后再 通过与 TA2050 联用的红外频谱仪 FTIR (BioRad Excalibur Series, FTS 3000)进行测定;而固相反应产 物则分别采用 FSEM(Siron 200, Netherlands) –EDX (GENESIS, USA)研究其微观形貌及反应物组成,并 采用 XRD(X'Pert PRO, Netherlands)对具体物相进 行识别。

在对 LPS 煤和氧载体混合物的反应特性进行热 重研究时,首先进行预实验,对固定的载气流速下 不同的样品质量以及固定样品质量下不同的载气流 速的反应进行研究。通过初步试验发现,在 50 ml/min 的载气流速下选取 15 mg 的氧载体与 LPS 煤样样品 量是合适的,实验结果不仅具有良好的可重复性, 还能有效地避免热、质传递过程的影响。

1.3 氧载体过量系数 Φ 的确定

确定相对合适的氧载体加入量对于煤的充分 转化以及化学链燃烧系统的经济运行非常重要。根 据 LPS 煤样的工业分析和元素分析,采用煤质量平 衡法,定量的确定氧载体的加入量。具体为:首先 根据 LPS 煤的工业分析扣除掉水分中所含的氢、氧 份额,再根据煤样的元素分析,计算出单位质量的 LPS 煤种所含自由氢和自由氧的份额,然后以1kg LPS 煤样为例,可以确定 LPS 煤样的相对原子组成 为 C_{38,3}H_{14,2}S_{0.2}O_{13.7}N_{0.66}(H₂O)_{1.29}。以 Fe₂O₃ 金属氧 化物为例,假定其还原产物为 Fe₃O₄ 且煤充分转化, 则可以写出反应式(1):

$$C_{38.3}H_{14.2}S_{0.2}O_{13.7}N_{0.66}(H_2O)_{1.29}+211.2Fe_2O_3 \rightarrow 140.8Fe_3O_4+38.3CO_2(g)+8.39H_2O(g)+0.2SO_2$$
(g)+0.33N_2(g) (1)

基于式(1),则 Fe₂O₃氧载体过量系数可以通过 式(2)予以确定:

$$\Phi = Y(O)/211.2$$
 (2)

式中 Y(O)为 Fe_2O_3 氧载体实际加入量, mol。 $\Phi=1$ 表示 Fe_2O_3 加入量恰好等于 LPS 煤完全转化所需氧载体的量, 而 $\Phi>1$ 表示 Fe_2O_3 加入量大于 LPS 煤 完全转化所需氧载体加入量,煤在富氧条件下进行氧化反应; 而 $\Phi<1$ 则恰好相反。以下不作特别说

明时,均以 *Φ*=1 时的实验条件为准。基于 LPS 煤 的原子组成,根据式(1)和(2),在 *Φ*=1 下反应时, Fe₂O₃及 Fe₂O₃/Al₂O₃(质量比为 8:2)与 LPS 煤的质量 比分别为 33.7 和 42.2;而 CuO 及 CuO/Al₂O₃(质量 比为 8:2)与 LPS 的质量比则分别为 5.6 及 7.0。

2 实验结果分析

2.1 SGCS 法制备 Fe₂O₃、CuO 氧载体结构特性

氧载体结构特性对其与 LPS 煤的反应具有重要的作用。图 1(a)为采用 SGCS 法合成的纯 Fe₂O₃、CuO 及其氧载体的吸附-解吸附等温回线;而图 1(b)则为上述氧载体的孔径分布。

首先,基于图 1(a)中等温吸附回线中相对压力 p/p₀低于 0.25 的部分,根据 BET 理论,可以得到 各样品的比表面积,Fe₂O₃及 CuO 的表面积分别为 0.70 和 0.59 cm²/g;而当加入定量的 Al₂O₃后,由于 该惰性载体的高抗烧结能力,所合成的 Fe₂O₃及 CuO 基氧载体表面积增加了 2 倍以上,分别达到 1.86 和 1.14 cm²/g。至于 CuO 及其氧载体的表面积 小于相应的 Fe₂O₃及 Fe₂O₃基氧载体,主要在于相 同制备条件下,CuO 的熔点和抗烧结能力更低。

同时,在吸附等温回线中,相对压力 p/p₀在低 于 0.8 时急剧增加、甚至在接近 1.0 时也没有完全 达到稳定状态。这表明,由于受到样品的孔径和孔 形以及液态吸附质与孔壁相互作用的影响,实验所 用的吸附介质 N₂在低于 0.8 的相对压力下发生了毛 细凝结现象^[17]。根据吸附以及解吸附等温线所构成 的滞后回环,可以确定样品的孔形。根据国际纯粹 与应用化学联合会对滞后回环的分类,可以确定 SGCS 法制备的各类氧载体的孔形比较复杂,在相 对压力高于 0.8 时,吸附以及解吸附等温回线近乎 垂直,说明孔形为类似于球形聚合物密堆积形成的 孔隙;而当相对压力低于 0.8 时,吸附及解吸附等 温回线并不完全重合,特别是其解吸附等温线急剧 降低,可见这些氧载体中可能还存在其它更复杂的 孔隙^[18]。

图 1(b)为氧载体的孔径分布。由图可见,在低于 20 nm 时,各类氧载体孔径分布均近乎为 0,而 当高于 20 nm 时,CuO 及 Fe₂O₃随着孔径的增加, 其孔容不断增加,孔径主要是大于 50 nm 的大孔; 而加入惰性载体 Al₂O₃ 后,相应氧载体孔容为正态 分布,主要孔径在中孔范围内。





 2.2 LPS 煤与 CuO、Fe₂O₃基氧载体反应性能热 重研究

采用热重试验法,在 N₂气氛和 35 ℃/min 升温 速率下,作为参考,首先对 LPS 热解及其与 Fe₂O₃、 CuO 的反应进行研究,具体如图 2 所示。惰性载体 也是氧载体中的必要组成部分,特别是 Al₂O₃应用 非常广泛,本文采用 SGCS 法,合成了活性金属氧 化物 Fe₂O₃及 CuO 与惰性载体 Al₂O₃质量比为 8:2 的氧载体,并对其与 LPS 煤的反应特性进行了研 究,具体如图 3 所示。

在图 2 中,作为基础,首先对不加 Fe₂O₃、CuO 时,纯 LPS 煤在 N₂气氛下的热解特性进行研究, 由图可见,在 200 ℃以下,LPS 煤首先干燥脱水; 随后,在 200~850 ℃,LPS 煤经历 2 个明显的热解 阶段,由 DTG 曲线可见,一次热解的特征峰温 *T*_m 在 488.7 ℃,分解释放出 15.94%的挥发分,而由图 4(a)LPS 煤一次热解产物的 FTIR 谱图可以发现,挥 发分主要包括 CH₄、C₂H₆、CO₂、H₂O 蒸汽及脂肪 族类化合物^[19]。而 LPS 煤二次热解的特征峰温在 689 ℃,由于煤焦结构分解比较困难,其失重速率 不到 1%/min,比一次热解的失重速率 3.677 %/min 小得多,但随着反应温度的升高,失重量在不断累 积增加。

当加入定量 CuO 并保证其过量系数 Ø=1 时, 由图 2(b) DTG 曲线可见,在 200~850 ℃之间,与 LPS 煤热解相对应, LPS 煤+CuO 也有 2 个显著的 反应特征峰,峰温分别在469及757℃处,对应的 失重速率为 1.145 及 2.453%/min,显然,后 1 个失 重速率比前1个失重速率大得多。通过图4(d)中LPS 煤与 CuO 气相反应产物的 FTIR 谱图可见, 其气相 反应产物主要为 CO₂和少量水蒸气,与 LPS 煤一次 热解气相产物对比分析,可以发现,LPS 煤一次热 解产物已经与 CuO 发生了反应,而 Cao^[11]及 Siriwardane 等^[15]采用不同的煤种与商业 CuO 的反 应发现,只有在 500 ℃以上的高温, CuO 才会与煤 发生反应。至于本实验结果与 Cao 及 Siriwardane 等人实验结果的差异,主要源于所用煤种及其 CuO 样品的不同,特别是 SGCS 所制备的 CuO 的反应活 性比商业 CuO 的高。

而当 LPS 煤中加入定量 Fe₂O₃时,与 CuO 和 LPS 煤的反应特征不同,由图 2(b) DTG 曲线可见, 反应出现了 3 个反应特征峰,峰温分别为 496、593 及 837 °C,其中第 2 个反应特征峰最为明显,失 重速率为 0.1492 %/min,比 CuO 与 LPS 煤反应失 重率小的多,主要在于 CuO 的反应性及晶格氧容 量比 Fe₂O₃ 高得多^[11]。根据 LPS 与 Fe₂O₃ 在第 1 个特征峰温范围(496 °C)内气相反应产物的红外 谱图,可见 LPS 煤与 Fe₂O₃确实发生了反应,但 由于 Fe₂O₃ 过低反应性及此时的低反应温度,主要 发生的是 LPS 煤一次热解产物中 CH₄等低碳氢比 的气体挥发份与 Fe₂O₃ 的反应,而此时的反应特征 峰温也比 Siriwardane 等报道的约 970 °C 低得 多^[15],这也再次说明 SGCS 用于制备高活性氧载 体方面是合适的。

引入惰性载体 Al₂O₃ 后, LPS 煤与 Fe₂O₃ 及 CuO基氧载体的反应如图 3 所示,对比图 2(b) DTG 曲线可见, Fe₂O₃ 及 CuO 基氧载体与 LPS 煤的反 应与图 2 中无 Al₂O₃ 时的反应特征相同,分别出现 了 3 个及 2 个反应特征峰;但是,加入 Al₂O₃ 后, 对比图 2 及图 3 中相应的 DTG 曲线可以发现,由 于 Fe₂O₃ 及 CuO 基氧载体的表面积比纯 Fe₂O₃ 及 CuO 的大,反应活性更高,与 LPS 反应时,无论 初始反应温度还是第 1 个反应特征峰时的温度峰 值都有所提前,相对于图 2 中 Fe₂O₃ 与 LPS 第 1 个反应特征峰温 496 ℃,加入惰性 Al₂O₃ 后,反应 特征峰温为 493 ℃,降低了约 3 ℃;而 CuO 基氧 载体与 LPS 反应时则降低了约 2 ℃,可见惰性载 体 Al₂O₃ 的加入对氧载体与煤一次热解产物的反 应是有利的,这点也不难从图 4(c)和 4(e)气相反应 产物 FTIR 图看出;但是,无论是 Fe₂O₃ 及 CuO 基

氧载体,与 LPS 煤反应的第 2 个特征峰温则有所 延迟,原因主要在于惰性载体的加入和掺杂,加 大了活性金属氧化物与 LPS 煤焦之间的距离^[20], 对煤与氧载体后期反应是不利的。

最后,煤化学链燃烧的反应机理非常复杂,一般由煤的热解气化及其产物与氧载体的反应组成。 为了对惰性载体 Al₂O₃ 的引入对 Fe₂O₃、CuO 及其 氧载体与 LPS 煤的作用有更深入的认识,基于文 献[21],提出如下公式(3),对 LPS 煤与氧载体混合 物的转化程度加以计算,

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{(f/(1+f))\Delta W_{oc} + (1/(1+f))\Delta W_{coal}}$$
(3)

式中, α 为 LPS 煤与氧载体混合物的转化程度, W₀ 及 W 分别为样品的初始质量及反应过程中样品 的质量, mg, f 为氧载体与煤的质量比; ΔW_{OC} 为 Fe₂O₃ 以及 CuO 完全转化为 Fe₃O₄ 和 Cu 的失质量, mg, 而 ΔW_{coal} 则表示煤样完全反应后的最大失质 量, mg。

采用公式(3),根据图 2、3 中 LPS 煤与 Fe₂O₃、 CuO 及其加入 Al₂O₃ 后氧载体反应的失重,可以计 算得到 LPS 与 Fe₂O₃ 反应后其转化率为 33.5%,而 引入 Al₂O₃ 后 Fe₂O₃ 基氧载体与 LPS 煤反应的转化 率为 24.9%;而 LPS 煤与 CuO 的转化率为 71.2%, 当引入 Al₂O₃ 后,CuO 基氧载体与 LPS 煤的转化率 为 61.76%。可见,Al₂O₃载体的引入,影响氧载体 与煤的充分接触,总体上对混合样品的反应转化率 起着一定的抑制作用,这与 Siriwardane 等的结论是 一致的^[20]。





图 4 LPS 煤与 Fe₂O₃、CuO 基氧载体气相产物的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra for the gas products of LPS with Fe₂O₃, CuO based OC

2.3 LPS 煤与 CuO、Fe₂O₃基氧载体固相反应产 物的 FSEM-EDX 分析

惰性载体 Al₂O₃ 对 LPS 煤与 CuO、Fe₂O₃基氧 载体反应具有很大的影响,采用 FSEM 对其固相产 物的微观形貌进行分析,具体如图 5 所示;为了对 其固相产物的组分进行研究,基于 FSEM 图片上随 机选取的点,采用附带能谱分析仪 EDX 对其组分 予以分析,具体如表 3 所示。

表 3 LPS 煤与 Fe₂O₃、CuO 基氧载体固相反应产物 主要组分的 EDX 分析

Tab. 3 Main compositions of solid products for the reaction of LPS with Fe₂O₃, CuO based OC by EDX

样品 (L	PS煤+)	С	0	Fe	Cu	Al	Si
Fe ₂ O ₃	Spot 1	5.27	61.14	35.43	0	0.57	0.59
	Spot 2	3.02	53.17	40.74	0	0.49	0.50
Fe ₂ O ₃ +	Spot 1	2.44	38.52	42.61	0	14.55	0.26
Al_2O_3	Spot 2	2.16	29.55	49.60	0	15.36	0.22
CuO	Spot 1	2.28	9.85	0.47	81.33	0.70	0.59
	Spot 2	1.20	28.22	0.48	65.57	0.58	0.97
CuO+	Spot 1	2.02	40.01	0.30	41.22	13.53	1.16
Al_2O_3	Spot 2	1.03	33.09	0.51	32.82	17.25	12.39

在图 5 中,图 5(a)为 LPS 煤与纯 Fe₂O₃ 反应固 相产物 SEM 图像,可见固相产物主要由未完全反 应的大块碳基质(如该图点 1 所示)及粒径在 1µm 左右的离散颗粒组成(如该图点 2 所示)。通过 EDX 对图 5(a)SEM 图像上所选取的点的组分进行分析, 根据不同点处的 Fe、O 原子比可以发现,点 1 处 Fe\O 原子比小于 0.57,甚至小于 Fe₂O₃ 中 Fe/O 原 子比 0.67,说明基质碳中除了包含一定量的 Fe₂O₃ 及其被还原颗粒外,还包含少量更低 Fe/O 原子比 的含铁矿物质;而点 2 处 Fe\O 原子比为 0.76,稍 高于 Fe₃O₄ 的 Fe\O 原子比 0.75,说明 Fe₂O₃ 与 LPS 反应被还原为稍低于 Fe₃O₄ 价态的铁氧化物。另外, 由表 3 可见,Si、Al 矿物质分布均匀,不同位置处 Si 和 Al 的原子含量均稳定在约 0.5%。

而加入定量惰性载体 Al₂O₃ 后, Fe₂O₃ 基氧载体 与 LPS 反应固相产物的 SEM 图像则如图 5(b)所示, 对比图 5(a)可以发现,除了未完全反应的基质碳外, 离散的颗粒粒径更细小,大多低于 1 µm,孔径分布 也更丰富。而根据图 5(b)上不同 SEM 点处的 Fe/O 原子比可以推断,由于加入惰性载体 Al₂O₃ 后, Fe₂O₃ 基氧载体的表面积更大,孔径分布更为优化, 反应活性更高, Fe₂O₃中有更多的晶格氧被传递出 来与 LPS 反应,因此不同点处的 C 含量均比无惰 性载体 Al₂O₃时 LPS 与纯 Fe₂O₃反应时更低,Fe₂O₃ 本身则更大程度的被还原为低于 Fe₃O₄ 价态的铁氧 化物。而不同位置处 Si、Al 复合物分布也比较均匀,



(a) LPS 煤+Fe2O3



(b) LPS 煤+Fe2O3/Al2O3



(c) LPS 煤+CuO



(d) LPS 煤 +CuO/Al₂O₃
图 5 LPS 煤与 Fe₂O₃、
CuO 基氧载体固相产物的 SEM 图像
Fig. 5 SEM for the solid products of LPS with Fe₂O₃, CuO based oxygen carrier

由于引入惰性 Al₂O₃的掺杂作用, Si 原子含量 更低,稳定在约 0.2%。

对比图 5(c)和 5(d)可见,加入 Al₂O₃ 后,LPS 与 CuO 基氧载体反应产物的孔隙也更多,由于惰性 载体阻碍了 CuO 及其还原产物的熔融聚合,有效的 提高了 CuO 基氧载体的抗烧结能力。且 CuO 本身 具有比 Fe₂O₃ 更高的反应活性和晶格氧容量,CuO 及其氧载体与 LPS 反应后,固相产物中残炭含量均 比 Fe₂O₃ 及其氧载体与 LPS 反应的低,残炭主体已 经瓦解,并与 CuO 及其还原产物颗粒充分混合。值

的注意的是, LPS 与 CuO 及其氧载体固相反应产物 中特别是 Si 的分布很不均匀。比如, CuO 与 LPS 反应固相产物中, 点 2 处 Si 的分布是点 1 处的 2 倍左右; 而当引入惰性载体 Al₂O₃ 后,不同点处 Si 含量分布差异更大大, 图 5(d)中点 2 处 Si 含量是点 1 处的 10 倍以上。

2.4 LPS 煤与 CuO、Fe₂O₃基氧载体固相反应产
 物的 XRD 分析

为了对 LPS 煤与 Fe₂O₃、CuO 基氧载体反应中 Fe₂O₃及 CuO 的演化及惰性 Al₂O₃的影响进行研究, 采用 XRD 对其固相产物进行分析。作为参考, SGCS 合成的 Fe₂O₃、CuO 基氧载体以及 LPS 煤热 解固相产物的物相 XRD 分析一并列出,具体如图 6 所示。

由图 6(a)、6(e)和 6(f)可见,采用 SGCS 制备的 Fe₂O₃ 基氧载体为具有独立相的 Fe₂O₃ 及 a-Al₂O₃,而制备的 CuO 基氧载体实际由 CuO 及 CuAl₂O₄组成。

由图 6(b), LPS 煤热解固相产物主要为 SiO₂ 及各种 Si 酸盐; 而加入 Fe₂O₃ 并与 LPS 反应, 由图 6(c) 可见, Fe₂O₃ 除了部分残余外, 主要还原为 Fe₃O₄, 至于图 5 中根据 EDX 分析, 有部分低于 Fe₃O₄ 价态的铁氧化物产生, 根据图 6(b)推断实际 可能还是 LPS 煤中所存在的矿物质 CaFeSi₂O₆ 和 KFeSi₃O₈, 但由于含量过低, 未在图 6(c)中示出。 当引入定量惰性载体 Al₂O₃ 后, Fe₂O₃ 除了还原为 Fe₃O₄ 外, 还原产生的更低价态的铁氧化物(比如 FeO)则与惰性载体 Al₂O₃ 及煤中的 SiO₂ 反应, 生成 了惰性 Fe₃Al₂(SiO₄)₃ 等复杂的矿物质。这显然比 Fe₂O₃/Al₂O₃ 与合成气的反应复杂得多^[14]。

LPS 煤与 CuO 及其氧载体固相产物的 XRD 分 析如图 6(g)和 6(h)所示。在图 6(g)中, CuO 与 LPS 反应后,其还原产物除了 Cu,还有 Cu₂O;而当引 入惰性载体 Al₂O₃后,实际惰性载体为 CuAl₂O₄, 与 LPS 反应后,其还原产物除了 Cu 和 Cu₂O,还有 CuAlO₂存在。可见在较高反应温度时,CuAl₂O₄并 不是惰性的,而是具有一定的反应活性,并与 LPS 煤反应被还原为 CuAlO₂。同时,CuO 及其氧载体 与 LPS 煤反应时,对煤中 Si 的分布也会产生一定 的影响,会有 Cu_{0.34}Mg₂(Al₅Si₄O₁₈)产生;而引入定 量的 Al₂O₃后,LPS 煤与 CuO 基氧载体反应时,则 产生了(Cu_{0.215}Mg_{1.785})(Al₄Si₅O₁₈)。Siriwardane 等^[15] 采用热力学方法对由 SiO₂和 Al₂O₃组成的模拟飞灰 与 CuO 氧化物在空气气氛下的作用表明,会有一定 CuO·Al₂O₃形成。显然,Siriwardane 的实验条件与 本文存在很大差异,所采用的模拟飞灰与煤中实际 存在的矿物质不同,而研究气氛也存在很大差异, 煤化学链燃烧中煤并不是与空气直接进行反应的。

总之,尽管惰性载体 Al₂O₃的引入传递给 LPS 煤更多的晶格氧,对于 LPS 煤的氧化是有利的;但 是由于 Fe₃Al₂(SiO₄)₃ 及(Cu_{0.215}Mg_{1.785})(Al₄Si₅O₁₈)等 惰性复合物的生成,减少了氧载体中活性金属氧化 物的含量,对于被还原金属氧化物的再生及后续反 应循环是不利的,有待于深入研究。



图 6 LPS 煤与 Fe₂O₃、

CuO 基氧载体固相产物的 XRD 分析,

Fig. 6 XRD for the solid products of LPS with Fe₂O₃, CuO based oxygen carrier

3 结论

本文采用热重分析---红外频谱、场发射扫描电 镜和能谱分析及 X 射线衍射仪对六盘水贫煤(LPS 煤)与 Fe₂O₃、CuO 基氧载体的反应进行了详细的研 究,重点关注惰性载体 Al₂O₃ 对氧载体与煤反应特性的影响。具体结论如下:

1) 采用 SGCS 法制备的 Fe₂O₃、CuO 基氧载体中, 惰性载体 Al₂O₃ 的引入使得其表面积有效提高, 孔径得以优化, 主要集中在中孔范围内。

2) 惰性载体 Al₂O₃ 的引入对 Fe₂O₃、CuO 与 LPS 煤一次热解产物的反应是有利的,温度和特征 峰温都有所提前;但由于 Al₂O₃ 的掺杂并加大了煤 焦与活性金属氧化物之间的距离,对于二者的后续 反应是不利的,导致反应特征峰温有所延迟。

3) Fe₂O₃、CuO 基氧载体的孔径分布比较优化, 有利于 LPS 煤气相热解产物与活性金属氧化物的 充分反应,使得氧载体所含晶格氧传递程度加大, 有更多的 Fe₂O₃ 还原低于 Fe₃O₄ 价态的铁氧化物, 而 CuO 基氧载体除了被还原为 Cu 和 Cu₂O 外,其 中的惰性载体 CuAl₂O₄ 也具有一定的活性,还原生 成 CuAlO₂。

4) 与 LPS 煤反应时, Fe₂O₃ 基氧载体的深度还 原产物与部分惰性载体 Al₂O₃ 及煤中的 SiO₂ 反应生 成了 Fe₃Al₂(SiO₄)₃;而 CuO 基氧载体则与煤中的 SiO₂ 等反应生成(Cu_{0.215}Mg_{1.785})(Al₄Si₅O₁₈),使得煤 中的 Si 分布更为集中。

参考文献

 [1] 李庆钊,赵长遂,武卫芳,等. O₂/CO₂气氛下燃煤 SO2 排放特性的实验研究[J].中国电机工程学报,2009, 29(20): 41-46.

Li Qingzhao, Zhao Changsui, Wu Weifang, et al . Experimental investigation on SO_2 emission characteristic during pulverized coal combustion in O_2/CO_2 environment[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(20): 41-46(in Chinese).

[2] 陈时熠,向文国,薛志鹏,等.固定床上Fe₂O₃载氧燃
 烧特性实验研究[J].中国电机工程学报,2010,30(20):
 44-50.

Chen Shiyi, Xiang Wenguo, Xue Zhipeng, et al. Investigation on chemical-looping combustion using Fe_2O_3 as oxygen carrier in a fixed bed reactor [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(20): 44-50(in Chinese).

[3] 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 CSEE, 2010, 30(17): 51-56(in Chinese).

- [4] Shen L H, Wu J H, Gao Z P, et al. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier[J]. Combustion and Flame, 2009, 156(3): 721-728.
- [5] Shen L H, Wu J H, Gao Z P, et al. Reactivity deterioration of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 kWth reactor[J]. Combustion and Flame, 2009, 156(7): 1377-1385.
- [6] Zhao H B, Liu L M, Wang B W, et al. Sol-gel-derived NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers for chemical-looping combustion by coal char[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(2): 898-905.
- [7] Yang J B, Cai N S, Li Z S. Reduction of iron oxide as an oxygen carrier by coal pyrolysis and steam char gasification intermeidate products[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3360-3368.
- [8] Berguerand N, Lyngfelt A. Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustion for solid-fuels testing with South African coal[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2713-2726.
- [9] Xiao R, Song Q L, Song M, et al. Pressurized chemical-looping combustion of coal with an iron-based oxygen carrier[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(6): 1140-1153.
- [10] Xiao R, Song Q L, Zhang S, et al. Pressurized chemical-looping combustion of Chinese bituminous coal: Cyclic performance and characterization of iron ore-based oxygen carrier[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(2): 1449-1463.
- [11] Cao Y, Casenas B, Pan W P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(5): 1845-1854.
- [12] Dennis J S, Müller C R, Scott S A. In situ gasification of a lignite coal and CO₂ separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier : performance with bituminous coal[J]. Fuel, 2010, 89(9): 2353-2364.
- [13] Johnsson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Thermal Science, 2006, 10(3): 93-107.
- [14] Abad A, Garcia-Labíano F, deDiego L 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.

61

- [15] Siriwardane R, Tian H, Richards G, et al, Chemical looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(8): 3885-3892.
- [16] 丁宁, 王保文, 郑瑛, 等, 一种铁基氧载体的制备方法:
 中国, 200910060787. X. [P]. 2009-7-22.
 Ding Ning, Wang Baowen, Zheng Ying, et al. A novel Preparation method for iron-based oxygen carrier:
 China, 200910060787. X. [P]. 2009-7-22(in Chinese).
- [17] Han X X, Jiang X M, Yu, L J, et al. Change of pore structure of oil shale particles during combustion. Part 1. Evolution mechanism[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(6): 2408-2412.
- [18] 鞠付栋,陈汉平,杨海平,等.煤气化过程中焦炭的表面孔隙结构及其分形特征[J].中国电机工程学报,2010,30(8):9-14.
 Ju Fudong, Chen, Hanping, Yang Haiping, et al. Char

surface pore structure and its fractal characteristics during coal gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(8): 9-14(in Chinese).

[19] Yang H P, Chen H P, Ju F D, et al. Influence of pressure on coal pyrolysis and char gasification[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3165-3170.

- [20] Siriwardane R, Tian H J, Miller D, et al. Evaluation of reaction mechanism of coal-metal oxide interactions in chemical-looping combustion[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(11): 2198-2208.
- [21] Sun X Y, Xiang W G, Wang S, et al. Investigation of coal fueled chemical looping combustion using Fe₃O₄ as oxygen carrier: Influence of variables[J]. Journal of Thermal Science, 2010, 19(3): 266-275.



收稿日期:2011-04-28。 作者简介:

王保文(1975), 男, 博士后, 主要从 事燃煤 CO₂ 捕获及其后处理研究, davidwn@163.com;

王保文

郑楚光(1945),男,湖北武汉人,教授,博士生导师,主要从事燃煤污染物形成与控制研究。

(责任编辑 王庆霞)