

水蒸气和二氧化碳对金属载氧体抗积碳特性的影响

胡强, 金晶, 熊志波, 王永贞

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 针对化学链燃烧中金属载氧体表面积碳现象影响其活性的问题, 本研究借助小型流化床实验台, 研究了在不同反应温度(650、750、850和950℃)及反应气氛(CH_4 和 $\text{CO} + \text{H}_2$)下, 机械混合法制备Ni基和Fe基两种金属载氧体的碳沉积特性, 并探讨了加入水蒸气或 CO_2 对金属载氧体还原反应积碳过程的抑制作用。结果表明: 在两种反应气氛中, 金属载氧体均出现不同程度的积碳现象, 但 $\text{CO} + \text{H}_2$ 气氛下积碳量较少; 加入水蒸气或 CO_2 能够明显抑制金属载氧体表面积碳现象; 且在 CO 气氛下, 加入水蒸气可完全消除金属载氧体表面积碳; XRD(X射线衍射)结果进一步表明加入水蒸气或 CO_2 可有效抑制金属载氧体表面积碳的产生, 且水蒸气的抑制效果优于 CO_2 。

关键词: 化学链燃烧; 金属载氧体; 积碳特性; 水蒸气

中图分类号: TK16 文献标识码: A
DOI: 10.16146/j.cnki.rndlge.2016.05.013

引言

化学链燃烧技术是以金属氧化物作为氧的传递载体, 将传统燃料与空气直接接触反应分解为在燃料反应器和空气反应器依次进行的两步化学反应, 燃料不直接与空气接触, 其燃烧所需氧由金属载氧体传递。化学链燃烧可有效降低氮氧化物和二氧化碳的排放, 成为国内外的研究热点^[1~3]。

在燃料反应器中, 燃料与载氧体的还原反应会导致载氧体表面产生积碳现象, 使载氧体反应活性降低, 影响了化学链反应的持续进行。目前, 国内外研究者对金属载氧体抗积碳特性进行了大量研究, Mattisson等在流化床中对 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载氧体实验测试^[4], 结果表明其氧化还原活性很好, 但碳沉积现象较严重; Abad等对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体进行

研究^[5], 循环多次后发现载氧体并没有团聚和积碳现象, 且铁基载氧体熔点高, 稳定性好; Chuang等采用机械混合法、湿式注入法和共沉淀法制备了 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体^[6], 并在流化床中测试其对 CO 的氧化能力, 发现共沉淀法制备的载氧体经过18次循环后仍具备较高的载氧量; Teresa Mendiara等实验发现了反应温度和还原反应时间都会对镍基、锰基和铁基载氧体积碳特性产生影响^[7]; 中科院金红光等指出Cu基氧载体载氧能力好^[8], 且不会催化 CH_4 裂解造成积碳, CuO作为氧载体具有较好的反应性; 华中科技大学马兆军等采用溶胶凝胶法制备 $\text{Cu}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 载氧体^[9], 在流化床中研究其吸氧释氧特性, 结果表明其具有良好的持续循环能力; 上海理工大学金晶课题组对机械混合法制备的4种金属载氧体(NiO 、 Fe_2O_3 、 CuO 和 CoO)进行了化学动力学和持续循环能力研究^[10~15], 发现惰性载体 Al_2O_3 可增强载氧体的反应性能, 改善其循环能力, 但4种载氧体均出现不同程度的积碳现象。

本研究利用小型流化床实验系统, 针对金属载氧体在不同反应温度和还原性气氛下的积碳特性, 探讨了添加水蒸气或 CO_2 对金属载氧体还原反应中积碳的抑制作用, 为化学链燃烧中金属载氧体的工程应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 制备金属载氧体

机械混合法: 将载氧体活性组分(NiO 或 Fe_2O_3 , 分析纯)与惰性载体 Al_2O_3 以质量比3:2混合,

收稿日期: 2015-06-01; 修订日期: 2015-07-20

基金项目: 国家“十二五”科技支撑基金资助项目(2015BAA04B03); 上海市基础研究重点基金资助项目(14JC1404800); 上海理工大学准东煤高效利用协同创新平台基金资助项目

作者简介: 胡强(1991-), 男, 江西赣州人, 上海理工大学硕士研究生。

通讯作者: 金晶(1963-), 女, 山东济南人, 上海理工大学教授, 博士生导师。

掺入适量淀粉粘结剂,并加适量水定型后置于烘干箱内 120 ℃ 干燥 8 h,干燥后样品于马弗炉 950 ℃ 煅烧 6 h 后研磨、筛分,取平均粒径为 74 μm 的金属载氧体备用。

1.2 金属载氧体测试

图 1 为实验用小型单管流化床系统示意图,主要由供气装置、反应器、加热温控装置和气体分析系统等组成;流化床反应器长度 1 200 mm、内径 24 mm,恒温加热段长度 670 mm;炉膛反应温度由热电偶反馈到控制器控制。实验所用气体由上海浦江特种气体有限公司提供,反应器出口气体成分经过滤器后由红外烟气分析仪进行测定。

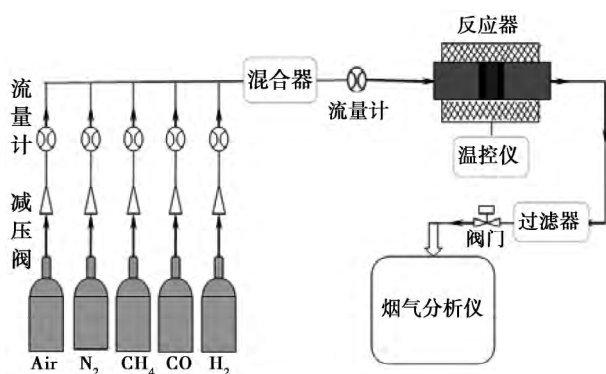


图 1 小型流化床实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a miniature fluidized bed test system

本实验采用气体切换方式,保持单管小型流化床的温度不变,改变反应气氛来实现载氧体还原、氧化(气体流量 1 000 ml/min)两个反应过程,以模拟实际化学链燃料反应器和空气反应器内的反应;当载氧体(每次 20 mg)还原反应结束后,关闭气体燃料阀门后通入纯氮气(99.99%),排出反应器内的残留气体,以 600 ml/min 的纯氮气吹扫 5 min 后,关闭氮气,并通入足量空气以氧化载氧体,保证载氧体完全被氧化及其表面积碳完全氧化成 CO₂。

实验采用 GASBOARD 3100 红外烟气成分分析仪(武汉四方光电科技有限公司,CO₂ 分辨率 0.01%,精度 ±2%)自动记录 CO₂ 等气体的体积浓度,利用气体分析仪实时记录氧化反应过程中所生成 CO₂ 等气体浓度,来表示金属载氧体在还原反应过程中产生的积碳量。

2 实验结果及分析

2.1 金属载氧体的积碳特性

在小型流化床实验台上研究 NiO/Al₂O₃、Fe₂O₃/Al₂O₃ 2 种金属载氧体在不同反应温度(650、750、850 和 950 ℃)和不同气氛(25% CH₄/75% N₂, 12.5% CO + 12.5% H₂/75% N₂)下的积碳特性。通过测定、分析载氧体被还原和被氧化后烟气的成分及浓度随时间的变化规律,判断金属载氧体的积碳特性;在氧化反应中生成 CO₂ 越多,这表明载氧体在还原反应过程中积碳越多,结果如图 2 所示。

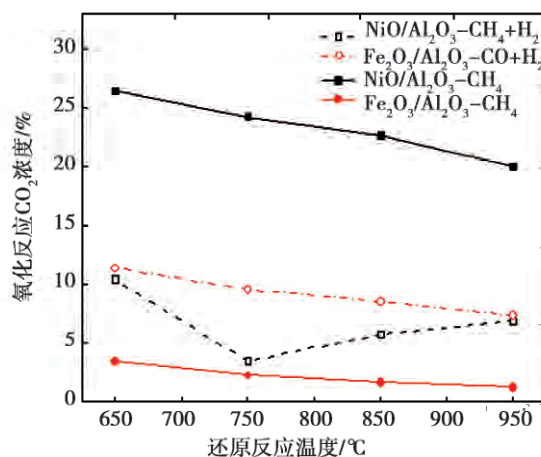
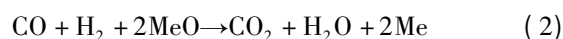


图 2 不同反应气氛和温度条件金属载氧体的积碳特性

Fig. 2 Carbon deposition characteristics of a metal oxygen carrier in various reaction atmospheres and at different temperatures

由图 2 可知 2 种金属载氧体在不同工况中均出现一定程度的积碳现象,这是由于还原性气体 CH₄ 或 CO 高温裂解生成 C 在载氧体表面聚集形成的。由热力学可知,在金属载氧体 MeO 表面,CH₄ 或 CO + H₂ 气氛下主要发生的反应有:

还原反应:



积碳反应:



氧化反应:



在 CH_4 气氛下发生式 (1)、式 (3)、式 (5)、式 (6) 反应, 由于 Fe 基载氧体中 Fe 价态高, 提供活性氧的能力强, 因此其还原反应过程中的积碳量较少, 氧化反应中产生的 CO_2 浓度低于 5%; 而 Ni 基载氧体体积碳量相对较多, 氧化反应中产生的 CO_2 浓度高于 20%; CH_4 气氛下 2 种金属载氧体的反应活性均随温度升高而增大。

在 $\text{CO} + \text{H}_2$ 气氛下发生式 (2)、式 (4)、式 (5)、式 (6) 反应, Ni 基载氧体的积碳量比 CH_4 气氛下的积碳量少, 氧化反应中产生的 CO_2 浓度降到 10% 左右; 对比反应式 (1)、式 (2) 可知, $\text{CO} + \text{H}_2$ 还原所需氧比 CH_4 少一半, 故在相同反应条件下, $\text{CO} + \text{H}_2$ 还原气氛中的金属载氧体积碳量少。由于焦炭溶损反应的影响, Ni 基载氧体与 $\text{CO} + \text{H}_2$ 反应活性在 750 °C 时最高^[5], 积碳量最少, 在 850 和 950 °C 时, 积碳量有所增多; 而 Fe 基金属载氧体活性随反应温度的升高而增大, 积碳量减少。

综上所述: 载氧体种类、还原反应气氛及反应温度等因素均会影响金属载氧体的积碳特性, 其中, Fe 基载氧体供氧能力强, 抗积碳性能好, 在 2 种气氛中的反应活性均随温度升高而增大; 而 Ni 基载氧体在还原气氛中更容易发生碳沉积现象, 但在 $\text{CO} + \text{H}_2$ 还原气氛下载氧体的积碳量比 CH_4 还原气氛下的积碳量少。

2.2 水蒸气和 CO_2 对载氧体抗积碳性能的影响

在还原反应中加入氧化性气体可有效减少金属载氧体表面积碳, 本研究探讨了反应温度 650 °C 时, CH_4 气氛和 CO 气氛下 (不加 H_2 是为了避免反应生成水蒸气对实验产生影响) 加入适量水蒸气和 CO_2 对 Fe 基和 Ni 基载氧体还原反应中积碳现象的抑制效果。根据氧化反应中生成 CO_2 浓度比较水蒸气和 CO_2 对金属载氧体体积碳的抑制作用, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知: CO 气氛下, Fe 基载氧体在氧化反应中产生的 CO_2 浓度最大值为 11.37%, $\text{CO} + \text{CO}_2$ 气氛时下降到 5.66%, 在加入水蒸气后可完全抑制积碳现象; Ni 基载氧体积碳特性与其类似。而在 CH_4 还原气氛下, Ni 基载氧体在氧化反应中生成的 CO_2

浓度高达 26.45%; 加入水蒸气或二氧化碳后, 氧化反应中 CO_2 浓度降到 10% 以下, 水蒸气和 CO_2 均明显抑制了金属载氧体的积碳现象。

金属载氧体的还原反应过程中, 通入水蒸气、 CO_2 两种情况下, 载氧体表面的积碳与水蒸气或 CO_2 反应, 抑制了载氧体表面碳沉积, 降低了载氧体表面的积碳量, 从而导致种工况下氧化反应过程中 CO_2 的浓度值较低。这表明在还原反应中, 通入水蒸气或 CO_2 可有效抑制金属载氧体表面积碳的形成。综上所述: 与正常情况相比, 通水蒸气或 CO_2 可有效减少金属载氧体表面的积碳, 且通水蒸气比 CO_2 的效果更好。

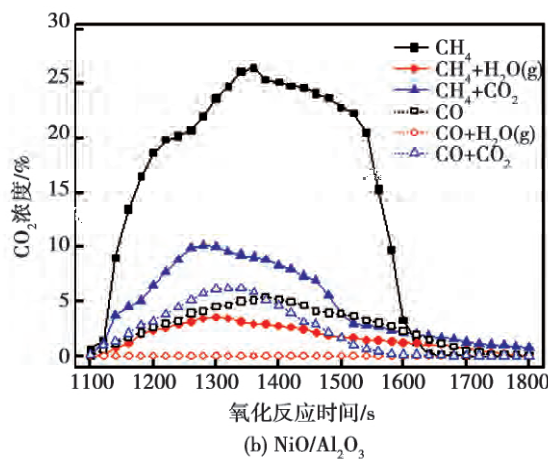
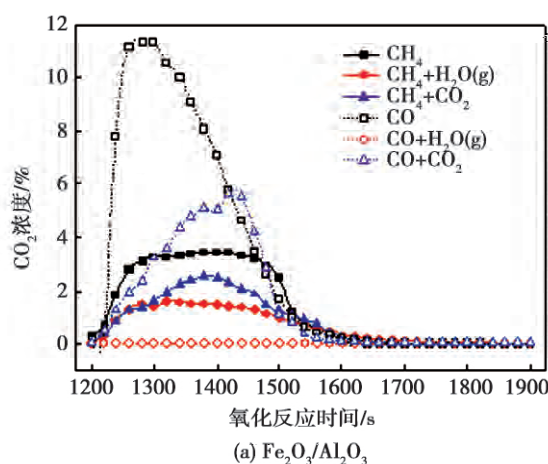


图 3 水蒸气或 CO_2 对载氧体体积碳的影响

Fig. 3 Influence of steam or carbon dioxide on the carbon deposition on the oxygen carriers

2.3 载氧体抗积碳性能优化的 XRD 分析

为进一步验证 Fe 基和 Ni 基两种金属载氧体与 CO 气体还原反应过程中, 通入水蒸气和 CO_2 对积碳

的抑制作用,对还原反应后所得的载氧体样品进行 XRD 衍射分析,衍射图谱结果如下图 4 所示。

由图 4 可知,Fe 基和 Ni 基两种金属载氧体在正常情况下,被 CO 还原后所得的载氧体颗粒样品 XRD 图谱中 C 的特征峰数量较多,其强度也较大;通入 CO_2 可明显减少金属载氧体还原后样品中 C 的 XRD 特征峰数量和强度,且通入水蒸气金属载氧体还原后样品中检测不到 C 的 XRD 特征峰。这也进一步验证了金属载氧体与 CO 气体的还原反应过程中,通入水蒸气或 CO_2 有效地抑制了积碳的生成,且水蒸气可完全抑制积碳的生成。

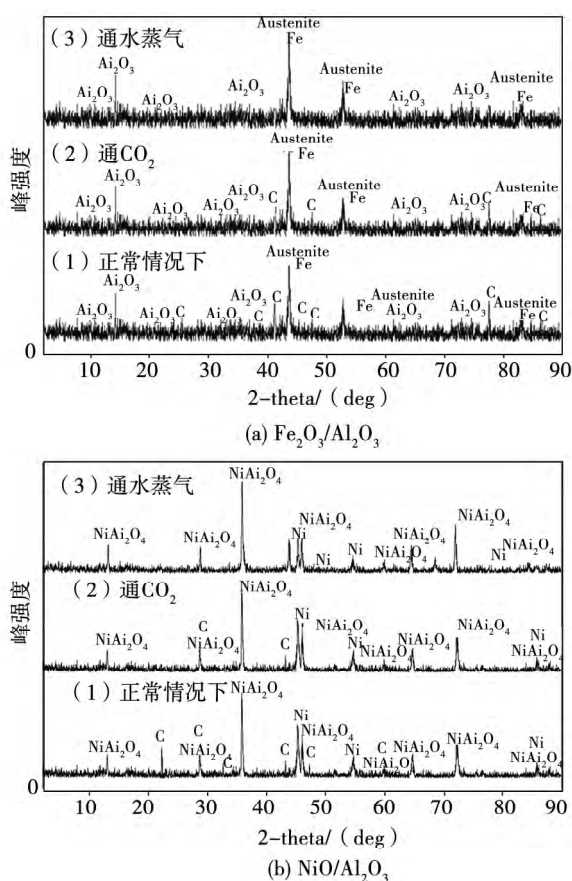


图 4 金属载氧体抗积碳特性的 XRD 分析

Fig.4 XRD analysis of the carbon deposition characteristics of metal oxygen carriers

3 结 论

研究了不同反应气氛(CH_4 和 $\text{CO} + \text{H}_2$) 及反应温度(650、750、850 和 950 $^{\circ}\text{C}$) 下 Ni 基和 Fe 基两种

金属载氧体的碳沉积特性,探讨了还原反应中加入水蒸气或 CO_2 对 Fe 基和 Ni 基两种金属载氧体表面积碳的抑制作用,并借助 XRD 进一步验证了水蒸气和 CO_2 对上述两种金属载氧体抗积碳的抑制作用。结果如下:

(1) 金属载氧体的积碳特性与载氧体种类、还原反应气氛及反应温度等因素有关。其中,Fe 基载氧体供氧能力强,抗积碳性能好,在两种气氛中的反应活性均随温度升高而增大;而 Ni 基载氧体在还原气氛中更容易发生碳沉积现象,但在 $\text{CO} + \text{H}_2$ 还原气氛下载氧体的积碳量比 CH_4 还原气氛下的积碳量少;

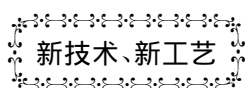
(2) 在 Fe 基和 Ni 基两种金属载氧体与 CH_4 或 CO 还原反应过程中,通水蒸气或 CO_2 均可有效抑制积碳的产生,且水蒸气对积碳的抑制效果大于 CO_2 ;在 CO 反应气氛下,水蒸气可完全消除载氧体表面的积碳。

参考文献:

- [1] 毛显强,邢有凯,胡 涛,等.中国电力行业硫、氮、碳协同减排的环境经济路径分析[J].中国环境科学,2012,04:748-756.
MAO Xian-qiang, XING You-kai, HU Tao, et al. An analysis of environmental and economic roads for synergically reducing the emissions with sulfur, nitrogen and carbon in the electric power industry of China [J]. China Environmental Science, 2012, 04: 748-756.
- [2] 熊志波,金 晶,路春美,等.铁基催化剂的微波水热处理对其 SCR 脱硝性能的影响[J].中国环境科学,2014,07:1785-1789.
XIONG Zhi-bo, JIN Jing, LU Chun-mei, et al. Effect of the microwave hydrothermal treatment by using the iron-based catalyst on its selective catalytic reduction denitrification performance [J]. China Environmental Science, 2014, 07: 1785-1789.
- [3] 熊志波,路春美.铁铈复合氧化物催化剂 SCR 脱硝的改性研究[J].燃料化学学报,2013,03:361-367.
XIONG Zhi-bo, LU Chun-mei. Study of the denaturing of iron-cerium compound oxide catalyst-based SCR (selective catalytic reduction) denitrification [J]. Journal of Fuel Chemistry, 2013, 03: 361-367.
- [4] Mattisson T., Järnäs A., Lyngfelt A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen application for chemical looping combustion [J]. Energy & Fuels, 2003, 17(3): 643-651.
- [5] Abad A., Mattisson T., Lyngfelt A. The use of iron oxide as oxygen

- carrier in a chemical-looping reactor [J]. Fuel, 2007, 86: 1021 – 1035.
- [6] Chuang S Y, Dennis J S, Hayhurst A N, et al. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical looping combustion [J]. Combustion and Flame, 2008, 154: 109 – 121.
- [7] Teresa Mendiara, Joakim M. Johansen, Rubén Utrilla, et al. Evaluation of different oxygen carriers for biomass tar reforming (I) [J]: Carbon deposition in experiments with toluene [J]. Fuel, 2011, 90 (4): 1049 – 1060.
- [8] 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, 24: 2994 – 3005.
- JIN Hong-guang, HONG Hui, HAN Tao. Advances in the study of chemical chain combustion-based energy and environment systems [J]. Bulletin of Science, 2008, 24: 2994 – 3005.
- [9] 马兆军, 赵海波, 梅道锋, 等. CuO/CuAl₂O₄ 氧载体吸氧和释氧特性研究 [C]. 2011 中国工程热物理学会燃烧学会.
- MA Zhao-jun, ZHAO Hai-bo, MEI Dao-feng, et al. Study of the oxygen inhalation and release characteristics of CuO/CuAl₂O₄ oxygen carrier [C]. 2011 Chinese Institute of Engineering Thermophysics, Combustion Sub-commission.
- [10] 陈 磊, 金 晶, 段慧维, 等. Ni 基和 Co 基金属载氧体的持续循环能力研究 [J]. 热能动力工程, 2011, 06: 665 – 668 + 770 – 771.
- CHEN Lei, JIN Jing, DUAN Hui-wei, et al. Study of the sustainable circulating capacity of Ni-base and Co-base metallic oxygen-carriers [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2011, 06: 665 – 668 + 770 – 771.
- [11] 姜 江, 金 晶, 段慧维, 等. 金属载氧体可持续循环能力特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 03: 505 – 508.
- JIANG Jiang, JIN Jing, DUAN Hui-wei, et al. Study of the sustainable circulating capacity of metallic oxygen-carriers [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 03: 505 – 508.
- [12] 路 遥, 金 晶, 陈 磊, 等. 金属载氧体的积碳特性研究 [J]. 煤炭学报, 2012, 02: 328 – 331.
- LU Yao, JIN Jing, CHEN Lei, et al. Research of the carbon deposition characteristics of metal oxygen carriers [J]. Journal of Coal, 2012, 02: 328 – 331.
- [13] 董 振, 金 晶, 高新勇, 等. 流化床上铜基载氧体的反应特性和积碳特性研究 [J]. 热能动力工程, 2014, 01: 86 – 91 + 111.
- DONG Zhen, JIN Jing, GAO Xin-yong, et al. Study of the reaction and carbon deposition characteristics of Cu-based oxygen carriers in a fluidized bed [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2014, 29(1): 86 – 91.
- [14] 陈 磊, 金 晶, 段慧维, 等. 链式燃烧反应中 Ni 基与 Cu 基金属载氧体的动力学研究 [J]. 洁净煤技术, 2009, 02: 70 – 74.
- CHEN Lei, JIN Jing, DUAN Hui-wei, et al. Kinetic study of Ni- and Cu-base metal oxygen carriers in the chain-type combustion [J]. Clean Coal Technology, 2009, 02: 70 – 74.
- [15] 张 号, 金 晶, 刘 帅, 等. 小型流化床实验台上镍基载氧体的积碳特性 [J]. 化工进展, 2013, 01: 104 – 107 + 113.
- ZHANG Hao, JIN Jing, LIU Shuai, et al. Investigation of the carbon deposition characteristics of Ni-base oxygen carriers in a small-scale fluidized bed test stand [J]. Progress in Chemical Industry and Engineering, 2013, 32(1): 104 – 107, 113.

(刘 瑶 编辑)



滑油内磨损产物法诊断船舶机械部件的磨损

据《Судостроение》2014 年 3 ~ 4 月刊报道, СПбГМТУ(国立彼得堡航海技术大学)的专家通过分析润滑油内磨损产物, 检验了船舶机械部件的磨损情况, 并对各种诊断方法和磨损产物监测程序进行了分析和评定。

分析结果表明: 所分析的每种诊断方法都各有自己优点、缺点、适用范围和可完成的诊断任务清单。

选择诊断方法时, 应该合理地考虑对象的特点、提交的诊断任务清单、船舶运行条件和滑油监测的周期性、分析实验室配备的仪表和实验工作人员的技术水平。

综合分析润滑油的质量, 可以达到诊断的最佳效果。

(吉桂明 摘译)

come weakened. In the heat transfer process, the flow field will correspond to the temperature one. With an increase of Ra number, \overline{Nu} will assume an ascending tendency of the exponent. It has been verified that when the temperature difference between the ground temperature and the air flow temperature ranges from 10 °C to 30 °C, the simulation method in question can predict very well the influence of the thickness of coal bed on the law governing the heat-flow coupling heat transfer, therefore offering a scientific basis for an effective prevention of spontaneous combustion in coal beds, an analysis of any damage to rock masses in mechanics and a rational surface mining of coal mines etc. **Key words:** coal bed thickness, porous medium, coal rock mass, heat-flow coupling

水蒸气 and 二氧化碳对金属载氧体抗积碳特性的影响 = **Influence of Steam and Carbon Dioxide on the Carbon Deposition Characteristics of Metal Oxygen Carriers** [刊, 汉] HU Qiang, JIN Jing, XIONG Zhi-bo, WANG Yong-zhen (College of Energy Source and Power Engineering, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2016, 31(5). - 88 ~ 92

In the light of the problem that carbon deposited on the surface of a metal oxygen carrier in a chemical chain combustion process will affect its activity, with the help of a small-scale test rig, studied were the carbon deposition characteristics of two kinds of metal oxygen carrier (Ni and Fe based) prepared at various reaction temperatures (650 °C, 750 °C, 850 °C and 950 °C) in different reaction atmospheres (CH₄ and CO + H₂) by using the mechanical mixing method and probed was the inhibition action of steam or carbon dioxide added on the carbon deposition process of metal oxygen carriers during their reduction reactions. It has been found that in both reaction atmospheres, the carbon deposition phenomena to various extents will occur to the metal oxygen carriers, however, in the CO + H₂ atmosphere, the amount of carbon deposited is relatively small and an addition of steam or carbon dioxide can obviously inhibit the carbon deposited on the surface of the metal oxygen carriers and in the CO atmosphere, an addition of steam can totally remove the carbon deposited on the surface of metal oxygen carriers. The XRD (X-ray diffraction) analytic results further show that an addition of steam or carbon dioxide can effectively inhibit the production of carbon deposited on the surface of metal oxygen carriers and the inhibition effectiveness of steam is superior to that of carbon dioxide. **Key words:** chemical chain combustion, metal oxygen carrier, carbon deposition characteristics, steam

基于主成分分析的煤粉流动性实验研究 = **Experimental Study of the Flowability of Pulverized Coal Based on an Analysis of the Principal Components** [刊, 汉] ZHANG Yue, QIAO Xiao-lei, LIU Hai-yu, JIN Yan (Col-