

铁基载氧体的还原特性研究

玄伟伟, 张建胜

(清华大学 热能工程系 北京 100084)

摘要: 采用热重分析仪和质谱仪联用对使用机械混合法制备 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 载体的还原反应过程进行研究。还原反应中使用3种10%还原气体(CH_4 , H_2 , CO), 氧化反应中使用5%氧气以避免较大的温升。从载体的还原失重曲线中可明显地看出铁基载体的还原过程分为3个阶段, 且反应速率各不相同。还原的3个阶段中第一阶段的反应速率最快, 且燃料能够完全被氧化生成 CO_2 , 随着反应进行速率降低, 燃料不完全转化程度增加。通过 XRD(X 射线衍射) 分析各个还原阶段的产物, 发现与以前认识的载氧体活性相与惰性相不同, Al_2O_3 在反应过程中会参与反应, 生成新的化合物 FeAl_2O_4 , 而此化合物不稳定能够进一步分解, 被还原成 Fe 。3种还原气体中, H_2 的还原反应速率最快, 并且无积碳, 而 CH_4 的还原反应中存在较为严重的积碳现象。

关键词: 机械混合法; 铁基载体; 还原过程; 化学链燃烧
中图分类号: TQ038 文献标识码: A

引言

由于传统燃烧的烟气中的 CO_2 浓度较低, 分离需要额外耗费大量的能量, 使得 CO_2 的捕集与埋存的成本过高。而化学链燃烧作为一种新型的燃烧技术, 不仅实现了化学能的梯级利用, 提高能源利用效率^[1], 而且能够以较低的能量实现 CO_2 的分离, 能够大大节约成本。

化学链燃烧的关键是要找到合适的载氧剂。目前, 研究比较多的是金属氧载体, 比如 Fe 、 Cu 、 Mn 、 Ni 、 Co , 天然矿石以及混合金属载体。为了提高机械强度, 增加比表面积和孔隙率, 载氧体作为活性相通常与某种惰性载体如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 等结合。

铁基载体由于价格以及环境保护等方面的优势受到重点关注。虽然其反应性略逊色于镍基、铜基载体^[2-3], 但它也具有良好的反应活性成为化学链燃烧的氧载体。目前对于铁基载氧体的研究大都集中在 Fe_2O_3 被还原至 Fe_3O_4 的阶段, 而对于铁基载体的整个还原过程以及产物的分析却很少有提到。本研究采用机械混合法制备的铁基载体分别与不同还

原气体(CH_4 、 H_2 、 CO) 进行反应, 使用 TGA 以及质谱仪研究载体的反应过程发现铁基载体还原有明显的3个阶段, 并且对反应产物进行检测发现惰性载体 Al_2O_3 在反应过程中能够参与反应。

1 实验

1.1 载体的制备

分析纯 Fe_2O_3 粒径小于 $3\ \mu\text{m}$ 和小于 $10\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 以 3:2 的比例采用机械混合法混合。为了增加高温下载体的孔隙结构, 在混合过程中添加 10% 的石墨。在混合物中加入适量的水以获得合适的粘度。然后将浆状液体分散后在 $80\ ^\circ\text{C}$ 的温度下干燥 20 h。干燥后的颗粒团破碎后在马弗炉 $950\ ^\circ\text{C}$ 中煅烧 6 h。煅烧后的颗粒使用研钵研磨后筛出 $105 - 200\ \mu\text{m}$ 的颗粒作为反应样品。

1.2 载体的特性

分别使用型号为 ASAP2010 的比表面积测试仪、压汞仪和扫描电镜测量样品的比表面积、孔隙率和载体的表面形态。样品的组成采用 X 射线衍射仪检测。

1.3 实验系统

采用 Thermax500 加压 TGA 进行载体的反应性研究。样品的质量和温度由控制器传递并由软件记录。天平的精密密度为 $1\ \mu\text{g}$, 样品的重量最多能达 10 g。在大气压力下, 炉膛的温度最高能达到 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$, 加热速率达 $25\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

图 1 所示为气体通路的系统图。用一个直径为 8 mm, 高度为 3 mm 的铂坩埚称量约 45 - 50 mg 的样品。天平气、炉膛气和载气的流量通过流量控制器进行控制。常压下将炉膛加热到设定的温度后, 通入设定浓度的反应气体, 反应气体的流量设定为 $1\ 000\ \text{mL}/\text{min}$ 。在还原反应中, 分别用 CH_4 、 H_2 和 CO 作为还原气体, 以 10% 的浓度在 3 个不同恒温条件下 $1\ 123\ \text{K}$ 、 $1\ 173\ \text{K}$ 、 $1\ 223\ \text{K}$ 通入。对于氧化

收稿日期: 2013-05-03; 修订日期: 2013-06-09

作者简介: 玄伟伟(1988-), 女, 山东寿县人, 清华大学硕士研究生。

反应,氧气的浓度设为 5% 以避免放热反应造成过大的升温。在还原与氧化反应过程之间,通入 N₂ 约 3-5 min 将还原气体和氧化气体分离开来。反应后的气体通过冷凝器后接入质谱仪(GAM 200),检测生成的气体产物。

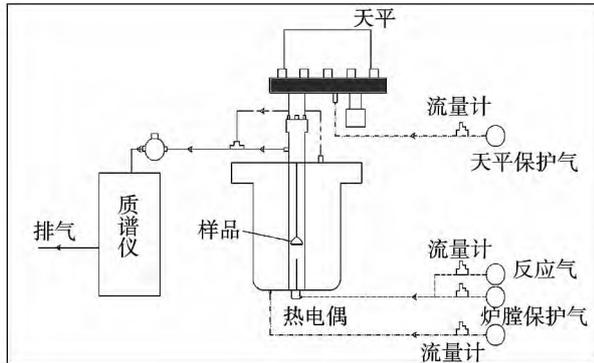


图 1 实验系统图

Fig. 1 Diagram of the test system

2 结果和讨论

2.1 原载体性质描述

表 1 为制备载体的参数汇总。XRD 分析表明制备好的原样品中 Fe₂O₃、Al₂O₃ 不发生反应。

表 1 载体性质

Tab. 1 Carrier properties

混合比	3/2
煅烧温度/°C	950
比表面积/m ² ·g ⁻¹	43.12
孔隙率	0.73
XRD 分析	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃

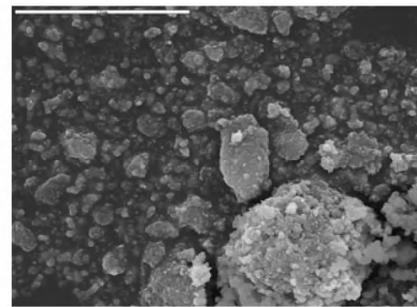
2.2 铁基载体还原过程分析

为便于比较不同初始质量的载体的失重曲线,定义失重率

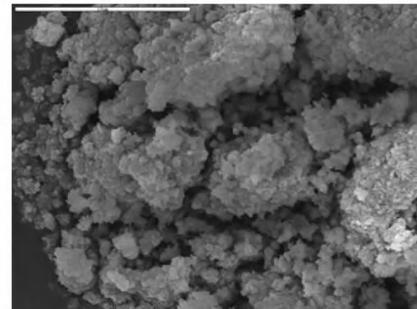
$$\omega = \frac{m}{m_{ox}} \quad (1)$$

式中: m —还原过程某个时刻的瞬时质量, m_{ox} —载体在完全氧化后的质量。实验中观察到载体循环反应的第一个和后面的循环有很大的不同,这在其它实验中也观察到类似的现象^[4-6]。从图 3 中载体的表面形貌与图 2 中反应前载体的形貌对比,新制备的载体可能需要初始循环来获得一定的形态以及良好的表面结构。此后,循环过程保持稳定。选择稳

定后的反应过程进行分析。



(a)煅烧前



(b)煅烧后

图 2 煅烧前后载体的表面形貌变化

Fig. 2 Changes in the morphology of the carrier before and after the incineration

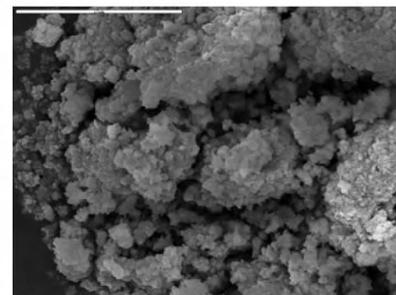
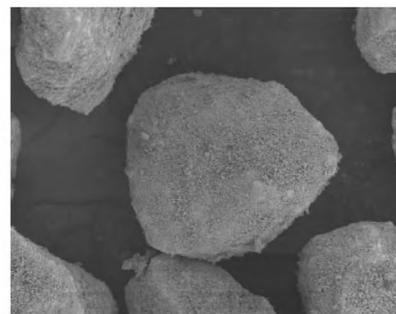


图 3 载体 2 循环后在不同放大倍数下的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of the carrier after performing the cycle for two times under various amplification factors

图 4 为 900 °C 下铁基氧载体在不同的还原气氛下反应的失重曲线。从图中可看出,铁基载体的还原过程虽然还原气体不同,但失重速率的变化明显分为的 3 个阶段。由于 CH₄和 CO 的还原反应都有积碳的可能性,从图中可看出 CH₄还原反应中碳沉积的影响超过还原反应而导致载体的质量上升,因此选用 H₂作为还原性气体进行铁基载体还原过程的讨论。

定义重量比率

$$\omega^* = \frac{m_{\min}}{m_{\text{ox}}} \quad (2)$$

式中: m_{\min} —失重曲线中每个阶段的最小质量。根据图 4 失重速率转折的 3 个阶段可求得 ω^* 的实验值。而理论值是 Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe 的过程,每个阶段反应完全后的剩余质量与初始质量的比值。H₂与 Fe₂O₃的反应式如下:

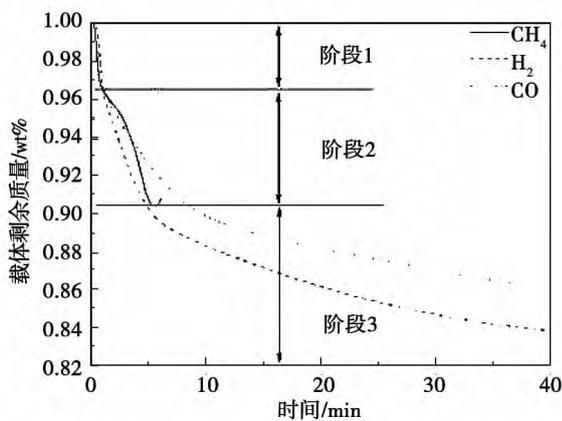
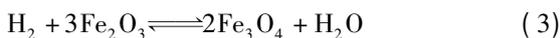


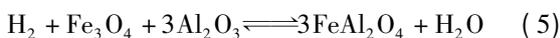
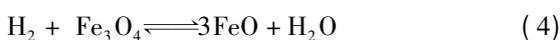
图 4 900 °C 铁基载体在不同的还原气氛下的失重曲线

Fig. 4 Curves showing the reduction of the iron - based carrier at 900 °C invarious reduction atmospheres

第一阶段:



第二阶段:



第三阶段:



表 2 为重量比率 ω^* 在 1 123 K、1 173 K 和 1 223 K 3 个不同温度下的实验值和理论值比较,可

以看出第一阶段的还原反应中,实验值比理论值略低,而第二阶段末这种质量的差异变的更明显,说明每个阶段的反应是有并行发生的,第三阶段实验值比理论值大,是因为在实验过程中,由于反应速率较慢,在反应没有进行完全时,就停止通入还原性气体,但是第三阶段的还原速率基本保持不变,由此可以推断在足够长的时间后,Fe₂O₃可以完全被还原为 Fe。

表 2 ω^* 的实验值和理论值的比较

Tab. 2 Comparison of the test value ω^* with the theoretical one

	实验值			理论值
	1 123 K	1 173 K	1 223 K	
阶段 1	0.97	0.97	0.97	0.98
阶段 2	0.91	0.90	0.90	0.94
阶段 3	0.87	0.83	0.85	0.82

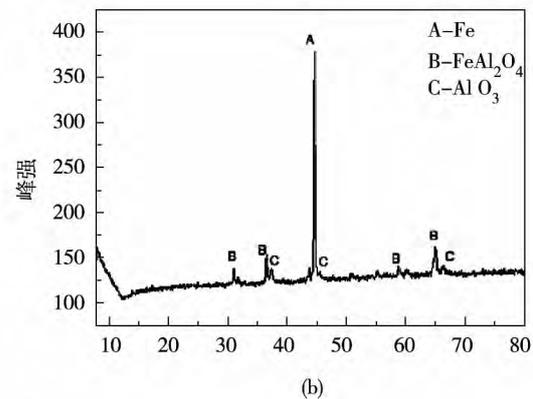
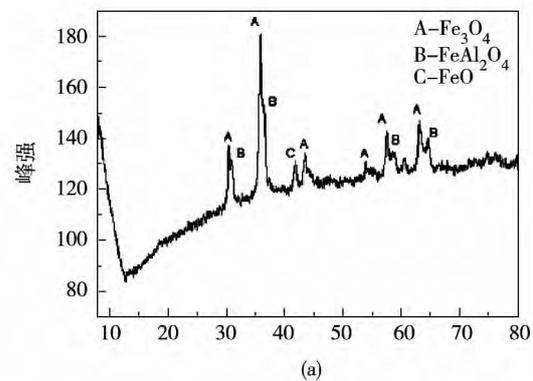


图 5 不同还原阶段还原产物 XRD 分析

Fig. 5 XRD analysis of the products in various reduction phases

用 X 射线衍射仪分析不同反应阶段的还原产物。在刚进入第二阶段时,产物主要是 Fe₃O₄,如图 5(a) 所示,同时检测到由 Al₂O₃和还原反应的中间

产物反应而新形成的化合物 $FeAl_2O_4$ 。本实验中的原载体中制备的比例 Fe 的摩尔数 (0.75% mol) 超过 Al_2O_3 的摩尔数 (0.375% mol) 因此若 $FeAl_2O_4$ 是稳定产物, 则最终的载体还原产物为 Fe 和 $FeAl_2O_4$, 那么可求得 ω^* 的理论值为 0.88。而实际的反应中实验值已经小于理论值, 说明 $FeAl_2O_4$ 是不稳定的, 还能够继续被还原为 Fe 。图 5 (b) XRD 检测出 Al_2O_3 也说明了这一点。

2.3 3 种还原气体的速率比较

定义转化率 $\frac{d\alpha}{dt}$ 对时间的导数为转化速率。3 种不同还原气体在 1173 K 条件下与载体反应的转化率和转化速率的趋势如图 6 所示。

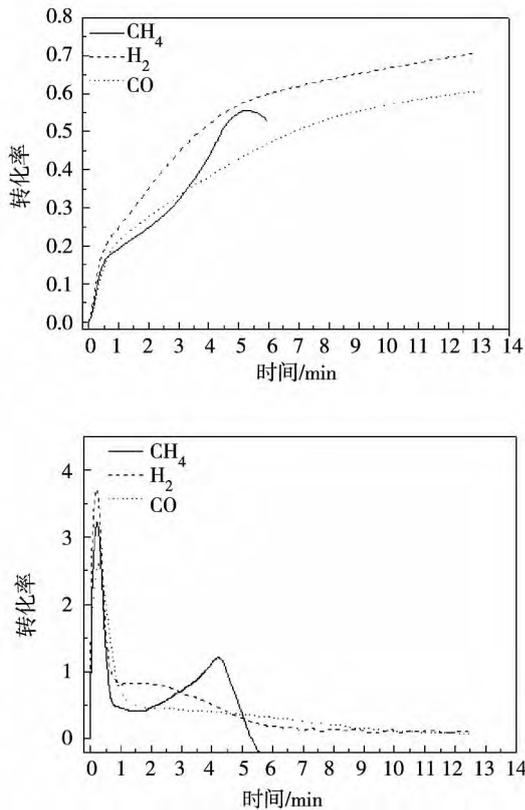


图 6 900 °C 不同还原气氛下反应的转化率和转化速率比较

Fig. 6 Comparison of the reaction conversion rate invarious reduction atmospheres at 900 °C with the reaction conversion speed

对于铁基载体而言, 还原反应第一阶段的反应速率最快, 第二阶段 H_2 和 CO 的速率是逐渐减慢, 第三阶段的反应速率最低而且基本保持不变。而对于 CH_4 的还原过程, 存在明显的积碳反应, 第二阶段

在一段反应速率上升期后载体质量迅速上升。XRD 检测发现有较多的 C 生成。

对 3 种气体与铁基载体的还原反应速率总体来看, H_2 的反应速率最快, 而 CH_4 有明显的积碳现象。而 CO 的歧化反应一般发生在较低温度下 (923 K) [7], 且随着温度的升高积碳会减轻 [8]。实验条件下, XRD 检测分析中没有发现有 C 生成。

2.4 还原反应过程气体产物分析

将载体生成的气体产物通入质谱仪中进行检测。如图 7 所示分别为 CH_4 和 CO 为还原气体的的气体生成产物。第一阶段 CO_2 生成量较多, 此后 CO_2 的浓度降低, 而燃料不完全转化。对于 CH_4 的还原反应, 在第二阶段 CO_2 含量减少的同时, 有大量的 H_2 生成, 这也可能是导致在第二阶段中反应速率有一定增加的原因。通过在氧化反应阶段中 CO_2 的生成, 也可以验证在还原阶段中是有积碳反应发生的。

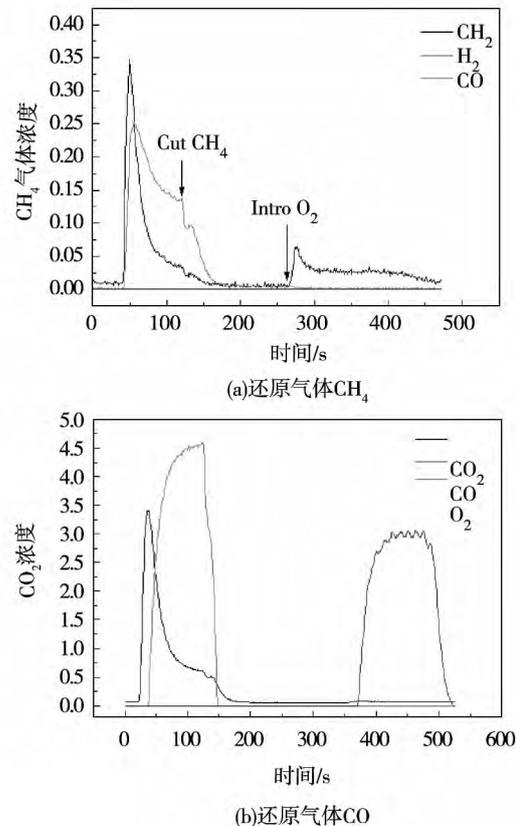


图 7 氧化还原一个循环的气体产物分析
Fig. 7 Analysis of the gas products after performing the cycle of oxidation and reduction for one time

3 结 论

(1) 使用机械混合法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体在不同的还原气氛下进行反应,由失重曲线以及计算分析,铁基载体的还原过程可分为明显 3 个阶段,并且在还原过程中惰性载体 Al_2O_3 会与反应产物 FeO 反应生成新的化合物 FeAl_2O_4 ,但这种产物不稳定,能够进一步被还原为 Fe 。

(2) 铁基载体还原过程中第一阶段的反应速率最快,燃料能够完全转化为 CO_2 ,但随着反应的进行,进入第二阶段后,反应速率降低, CO_2 的生成量减少,燃料不完全转化的程度增加。

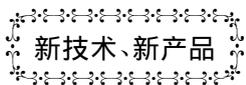
(3) 在本实验条件下,还原反应过程中 CH_4 的还原过程存在严重的积碳现象,而 CO 的还原过程没有发生碳沉积。对于铁基载体的反应性, H_2 的反应速率是最快的,并且无积碳的可能性。

参考文献:

[1] 金红光,洪 慧,王宝群,等. 化学能与物理能综合梯级利用原理[J]. 中国科学 E 辑: 工程科学 材料科学, 2005, (3): 299 - 313.
JIN Hong-guang, HONG Hui, WANG Bao-qun, et al. Pthe chemical and physical in a comprehensive way Edition: Sciences.

[2] Corbella B M, Palacios J M. Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane [J]. Fuel, 2007, 86(1-2): 113 - 122.
[3] 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.
[4] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles—Application to chemical-looping combustion [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(3): 628 - 637.
[5] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of Fe_2O_3 with MgAl_2O_4 for chemical-looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(22): 6978 - 6987.
[6] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO_2 [J]. Fuel, 2001, 80(13): 1953 - 1962.
[7] Swierczynski D, Courson C, Kiennemann A. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 10th French Congress on Chemical Engineering, 2008, 47(3): 508 - 513.
[8] Ishida M, Jin H, Okamoto T. Kinetic behavior of solid particle in chemical-looping combustion: Suppressing carbon deposition in reduction [J]. Energy and Fuels, 1998, 12(2): 223 - 229.

(陈 滨 编辑)



2011 年 1 月 - 2012 年 12 月中国订购和安装的燃气轮机装置

据《Gas Turbine World》2013 年年度手册报道,中国在 2011 年 1 月到 2012 年 2 月期间总计订购并安装了 69 台燃气轮机,总装机功率达到 8 683 MW。

绝大多数(55 台)燃气轮机被用于发电,包括简单循环电站和联合循环电站。

其余 14 台燃气轮机,包括 6 台 PGT25 +、6 台 RB211 和 2 台 SGT-700 被用于天然气压缩机站。

这些燃气轮机的燃料,有些使用双燃料(气体和液体)、有些使用液化天然气、有些使用天然气、有些使用炼焦炉煤气,还有些使用高炉煤气。

列表给出了城市、开发商和现场、类型、燃气轮机数量和型号、机组 ISO 额定输出功率、燃气轮机制造厂商、燃料、备注(联产、基本负荷、分区供热、输气管线用途等)。

(吉桂明 摘译)

column ,lower the energy consumption and enhance the production capacity ,thus playing a better role in promoting the separation inside the gypsum cyclone and meriting a good adaptability to the pressure at the inlet. **Key words:** production capacity ,split flow ratio ,separation efficiency ,center rod ,gypsum cyclone

洗煤对高碱煤碱金属迁移及灰熔融特性的影响 = **Influence of Coal Washing on the Metal Migration and Ash Fusion Characteristics of Coal With a High Alkali Content** [刊 汉]DAI Bai-qian ,WU Xiao-jiang ,ZHANG Zhong-xiao (Shanghai University of Science and Technology ,Shanghai ,China ,Post Code: 200093) ,ZHANG Zhong-xiao (Energy Source Research Institute ,Shanghai Jiaotong University ,Shanghai ,China ,Post Code: 200240) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2014 29(1) . -76 ~80

In the light of such difficulties encountered in burning a coal rank with a high alkali content as excessively more fouling and slagging ,a typical coal rank was chosen to perform coal washing by using deionised water ,1 mol/L nitric acid and 1 mol/L ammonium acetate respectively and an ICP-OES (induction coupled plasma object emission spectrometer) ,XRF (X-ray fluorescence) and XRD (X-ray diffraction) meter etc. analyzer and instruments to conduct an analysis and testing of the alkali metal elements and mineral substance components of coal before and after coal washing by using various solvents. The research results show that the above-mentioned three kinds of solvents for coal washing have almost no removal effectiveness to Ca and Si in coal while the deionised water has an around 50% removal rate of Na ,K ,S and Fe in coal. The nitric acid and ammonia acetate can attain an about 90% removal rate of Ca and Na in coal. Albeit the fusion temperature of the coal ash after coal washing has no big change (a deformation temperature of the ash increases by 11 to 42 °C) . However ,due to the removal of Na and S etc. alkali metals after the coal washing ,the precipitation temperature of the initial liquid phase in the ash fusion process will increase from 700 °C ,if raw coal is used ,to 900 °C (nitric acid) and 1 100 °C (ammonium acetate) and the mass percentage of the initial liquid phase precipitated will also decrease from 17 wt/% to 5.38wt% (deionised water) / 5.09wt% (nitric acid) . This plays a vitally important role in reducing the fouling degree caused by burning coal with a high alkali content. **Key words:** coal with a high alkali content ,coal washing ,alkali metal ,fusion characteristics

铁基载氧体的还原特性研究 = **Study of the Reduction Characteristics of the Fe-based Oxygen Carriers** [刊 , 汉]XUAN Wei-wei ,ZHANG Jian-sheng (Department of Thermal Energy and Engineering ,Tsinghua University , Beijing ,China ,Post Code: 100084) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2014 29(1) . -81 ~85

Studied was the reduction reaction process of Fe_2O_3 and Al_2O_3 prepared by adopting the mechanical mixing method and using a thermogravimetric analyzer together with a mass spectrometer. During the reduction reaction ,three

kinds of 10% reduction gases (CH₄, H₂ and CO) were used and during the oxidization reaction 5% oxygen was employed to avoid a relatively big temperature rise. From the reduction weight loss curves of the carriers it can be obviously seen that the reduction process of the Fe-based carriers can be divided into three stages and their reaction speeds can vary. Among the three reduction stages, the first one has the quickest reaction speed and the fuel can be completely oxidized to produce CO₂. With a decrease of the reaction speed, the incomplete conversion extent of the fuel will increase. By using a XRD (X-ray diffraction) meter, the authors analyzed the products in various reduction stages and found that the active and inertia phase of the oxygen carriers are different from those known before, Al₂O₃ will take part in the reaction in the process of reaction to produce a new compound FeAl₂O₄, which is unstable and will be further decomposed and reduced to Fe. Among the three kinds of the above-said reduction gases, the hydrogen has the quickest reduction reaction speed and produces no carbon deposition while CH₄ produces relatively serious carbon deposition. **Key words:** mechanical mixing method, Fe-based carrier, reduction process, chemical chain combustion

流化床上铜基载氧体的反应特性和积碳特性研究 = **Study of the Reaction and Carbon Deposition Characteristics of the Cu-based Oxygen Carriers in a Fluidized Bed** [刊, 汉] DONG Zhen, JIN Jing, GAO Xin-yong, ZENG Wu-yong, MENG Lei, GAO Wen-jing (College of Energy Source and Power Engineering, Shanghai University of Science and Technology, Beijing, China, Post Code: 200093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2014 29(1). -76 ~ 91

By using a small-sized fluidized bed test rig, the authors conducted an experimental study of the Cu-based oxygen carrier mechanically prepared under four reaction temperatures, i. e. 650, 750, 850 and 950 °C and in two atmospheres, i. e. CH₄ and CO + H₂. It has been found that the reduction conversion rates of the Cu-based oxygen carrier in the two atmospheres will not monotonely increase with a rise of the temperature but have their optimum reaction temperatures being 750 and 850 °C respectively. Due to the carbon deposition on the surface of the Cu-based oxygen carrier under the CH₄ atmosphere being more serious than that under the CO + H₂ atmosphere, the reduction conversion rates of the Cu-based oxygen carrier under the above-mentioned four temperatures are all lower than those under the CO + H₂ atmosphere. This indicates that the CO + H₂ atmosphere is more suitable for the chemical chain combustion of the Cu-based oxygen carrier than the CH₄ atmosphere. To avoid the inactivity of the oxygen carrier due to the carbon deposition, when the combustion reaction of CO and the oxygen carrier was being conducted in a tube type furnace, steam was introduced into the furnace. It has been found that the carbon deposition on the surface of the Cu-based oxygen carrier can be prohibited effectively. **Key words:** small-sized fluidized bed, Cu-based oxygen carrier, reaction characteristics, carbon deposition characteristics

天然气燃烧器燃烧二甲醚(DME)的试验研究 = **Experimental Study of a Natural Gas Burner Burning Dim-**