

循环流化床富氧燃烧下飞灰的碳酸化

王春波, 陈传敏

(华北电力大学, 河北省 保定市 071003)

Investigation on the Carbonation of Fly Ash in Oxy-fuel Fired Circulating Fluidized Bed

WANG Chun-bo, CHEN Chuan-min

(North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, China)

ABSTRACT: Two kinds of fly ashes generated in utility circulating fluidized bed (CFB) boilers were carbonated in a thermo gravimetric analyzer (TGA), and the tested conditions expected to be seen at the exit in an oxy-fuel CFB. The influence of temperature and CO₂ concentrations on carbonation of CaO were investigated. It was found that higher temperature always can accelerate the carbonation of CaO at the range of 500-800 °C, and the high temperature heater zone will be easier to be deposit because of carbonation of CaO. And, more ratio of CO₂ in flue gases faster carbonation of CaO, although this effect is decreasing with lower temperature. The pore structure of fly ash also plays an important role in determine the carbonation of CaO. The activation energy of carbonation of the two fly ashes was calculated. It was found the activation energy in product layer diffusion control regime is almost double that in chemical reaction control regime.

KEY WORDS: oxy-fuel firing; circulating fluidized bed; fly ash; carbonation

摘要: 利用热天平对 2 种电站循环流化床飞灰富氧燃烧条件下碳酸化的特性进行了实验研究。重点探讨了温度和 CO₂ 浓度对 CaO 碳酸化速率的影响规律。发现温度是 CaO 碳酸化的重要影响因素。在 500~800 °C 内, 温度升高会加速碳酸化反应, 包括反应速率和最终转化率。得出: 富氧燃烧下循环流化床中的高温受热面, 将是 CaO 发生碳酸化并结垢的主要部位。飞灰碳酸化的实验结果表明, 高的 CO₂ 浓度是会加速 CaO 的碳酸化反应, 得到更高的转化率。但是, 这种影响随着温度的降低而减弱。飞灰孔隙特性也对 CaO 的碳酸化反应起很重要的作用。对 CaO 活化能的计算, 采用了分区计算的方法。2 种飞灰的活化能相差不大, 而且产物层控制阶段的活化能都几乎是化学反应控制阶段的 2 倍。

基金项目: 国家自然科学基金项目(50606009)。

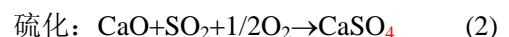
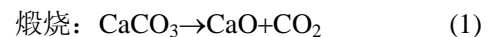
Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50606009).

关键词: 富氧燃烧; 循环流化床; 飞灰; 碳酸化

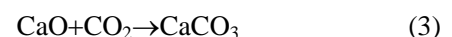
0 引言

在导致温室效应的各种气体中, CO₂ 的“贡献”达到了 50% 以上。大部分 CO₂ 来源于化石燃料的燃烧。减排 CO₂ 的各种技术中, 富氧燃烧技术是较突出的一个^[1-8]。目前富氧燃烧技术主要包括煤粉炉富氧燃烧技术和循环流化床富氧燃烧技术。前者已基本成熟, 目前美、日等正建设示范电站。而后者由于比前者可大幅度减少再循环烟气量, 从而可极大地减小锅炉岛的体积、降低运行成本, 正引起国际上的极大关注, 其中美、加正进行中试规模的试验^[9]。

循环流化床一个很大的优点是燃烧过程中, 可通过向炉内添加石灰石进行脱硫。硫的捕获分为两个步骤:



其中, 反应(1)的发生, 取决于石灰石颗粒所处的温度条件和 CO₂ 分压。在常规循环流化床燃烧模式下, 烟气中 CO₂ 的浓度低于 20%。石灰石将在 760 °C 左右分解。该温度远低于 CFB 的典型运行温度 (850 °C)。但在富氧燃烧下, CO₂ 的含量在 70% 以上。该情况下石灰石的分解需要在 870 °C 以上才能发生。因此, 燃烧普通燃料, 富氧燃烧下石灰石不会发生分解。但对于无烟煤和石油焦, 典型的循环流化床燃烧温度在 870 °C 以上。这可能造成其富氧燃烧模式下石灰石的分解。由此, 当灰分中的 CaO 随烟气流动而烟气温度降低到其煅烧温度下, 则在高 CO₂ 浓度下, 必然发生 CaO 的碳酸化反应:



CaO 的碳酸化在流化床或移动床的热交换器、对流受热面尤其值得注意。一旦该反应发生, 将在

受热面表面形成碳酸钙沉淀物，增加了受热面表面沉淀物的硬度，使其更难以去除。沉淀物对于锅炉运行非常有害^[10-16]，Jose-Luis^[11] 和Nigel^[12]的研究均发现CaO在这些沉淀物的形成中，有很大的作用。

在富氧燃烧条件下，CO₂的含量非常高。这必然导致CaO的碳酸化会在更宽的温度范围、更高的反应速率下发生。尽管有很多学者在进行CO₂的捕获研究时，进行过CaO碳酸化的实验^[17-23]，但所处工况和CFB富氧燃烧下CaO发生碳酸化的环境，有根本区别。目前关于CFB富氧燃烧下CaO的碳酸化特性，研究还非常少。2004年，ALSTOM Power Inc. 第一次进行了CFB富氧燃烧下飞灰碳酸化的研究^[9]。但其只是进行了100%CO₂气氛下的初步探索。在本工作中，采用某电厂2种CFB飞灰，进行了15%~100%CO₂气氛下CaO的碳酸化实验。15%CO₂下的数据可代表常规CFB下的碳酸化情况，用于和富氧下的比较。

1 实验

飞灰的碳酸化实验，采用热天平(TGA)进行。每次实验步骤为：称取约20mg试样放到TGA中，然后通以40mL/min的保护气N₂。等到达设定温度时，TGA自动切换到混合气氛。混合气流量仍为40mL/min，由CO₂和O₂组成。O₂起到平衡气作用。实验证实，该流量下传质不会成为反应的限制环节。

2种飞灰来自2个CFB锅炉。根据CFB锅炉标号不同，分别标为B和N。其元素分析如表1所示。

表1 两种飞灰质量成分
Tab. 1 Analysis for the two fly ashes %

飞灰	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	烧失
B	3.56	2.35	0.65	0.1	0.03	54.44	1.04	10.85	0.2	0.12	26.58
N	6.98	2.60	0.77	0.13	0.03	49.79	0.75	19.32	0.2	0.43	18.51

常规方法测定的飞灰成分，其中的CaO如进行硫化、碳酸化研究，其数值是不准确的。因为有些钙结合成惰性化合物，不参加反应。为此，需要进行自由CaO的测定。自由CaO，是指飞灰中能和水进行反应的CaO。这种实验方法国际上很多学者现在比较认同。经测定，对B飞灰，其数值为(49.03±0.2)%。对N飞灰，为(36.5±0.1)%。在碳酸化转化率计算中，即采用该数值。

2 结果和讨论

2.1 温度和CO₂浓度的影响

B飞灰的碳酸化实验结果如图1。

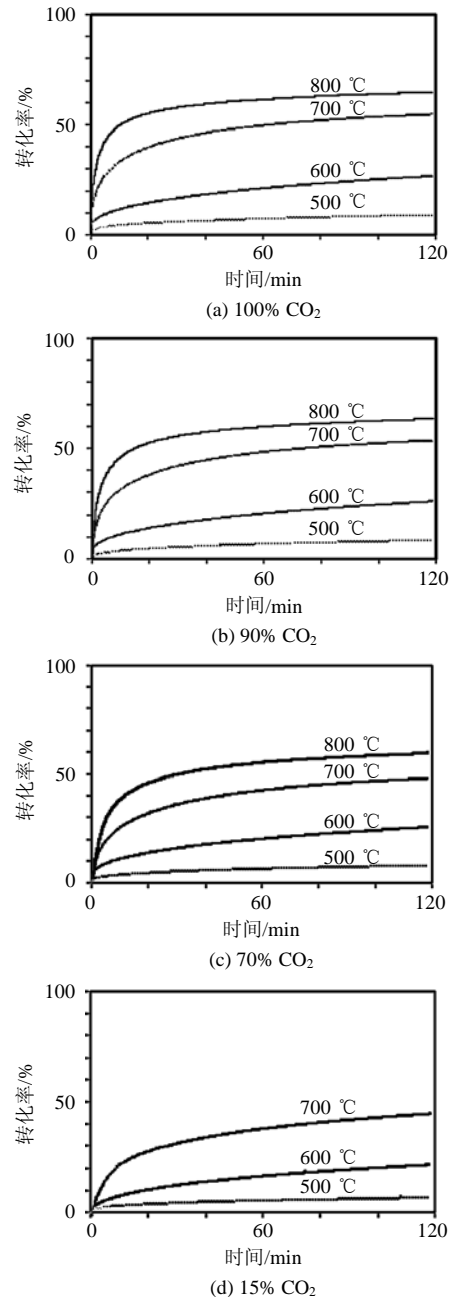


图1 飞灰B的碳酸化特性

Fig. 1 Carbonation of B fly ash

需要说明的是，在前期实验中，发现当温度≤400℃时，在本实验条件下，CaO的碳酸化反应几乎不能被检测到。因此，本研究最低温度选定为500℃。另外，在15%CO₂气氛下，800℃下也不会发生CaO的碳酸化。因此，在图1(d)中没有800℃下的反应曲线。

图1表明，温度是影响CaO碳酸化的重要因素。

在所研究范围内, 温度升高总是会加速碳酸化反应, 包括反应速率和最终转化率。另外, CaO的碳酸化速度, 在反应起始时比较快, 然后迅速接近平缓。当温度从 800 °C 降低到 700 °C 时, 120 min 反应后二者最终转化率相差 10% 左右。但当温度从 700 °C 降低到 600 °C 时, 差值超过了 20%。这进一步证实了当温度 > 700 °C 时, 受热面上发生的 CaO 的沉积现象是非常严重的。即说明, 富氧燃烧下, CFB 中的高温受热面, 将是 CaO 发生碳酸化并可能加速结垢的主要部位。

从 CaO 碳酸化反应动力学角度讲, 除了温度外, 另一个反应动力学影响因素就是 CO₂ 浓度。CO₂ 浓度对 CaO 碳酸化的影响方面的研究主要集中于利用 CaO 吸收 CO₂ 领域, CO₂ 的浓度为 15% 左右。从图 1 可发现, 在一定温度下, 高的 CO₂ 浓度总是会加速 CaO 的碳酸化反应, 得到更高的转化率。但是, 这种影响随着温度的降低而减弱。如在 700 °C 时, 100% CO₂ 和 15% CO₂ 转化率的差别是 10% 左右, 但在 500 °C 是这种差别仅仅为 2%。这表明, 当受热面温度大于 700 °C, CFB 富氧燃烧模式下受热面的灰份沉积可能比普通 CFB 燃烧模式下严重得多。但当温度小于 700 °C 时, 差别并不是很大。即, 对于富氧燃烧 CFB, 在低温受热面, 常规 CFB 中防止积灰的一些措施, 可以采用到富氧燃烧模式下。但在高温受热面 (> 700 °C), 则可能需要采取一些特殊的措施。

2.2 孔结构的影响

关于 CaO 孔结构对其碳酸化的影响, 有过一些相关研究^[24-25]。由于 CFB 飞灰中部分 CaO 已经硫化成 CaSO₄ 并且飞灰中含有大量的其他成分, 这可能导致其孔结构对 CaO 碳酸化的影响和纯 CaO 与孔结构的关系, 呈现出其特殊性。故选用另一种飞灰 N, 和 B 的结果进行了对比分析, 如图 2。

图 2 表明, 在相同工况下, 飞灰 B 比飞灰 N 有更快的反应速率和更高的转化率。另外, 随着温度的降低, 这 2 种飞灰转化率的差别也随之减小。如, 在当 CO₂ 浓度为 90% 时, 在 800 °C 下, 转化率的差别 17%, 而在 500 °C 下, 差别仅仅为 1% 左右。利用氮吸附方法, 分别对其孔结构特性做了测试。结果如表 2 所示。

表 2 两种飞灰的孔结构

Tab. 2 Pore structures of the two fly ashes

飞灰	比表面积/(m ² /g)	孔容积/(cm ³ /g)	平均孔径/(nm)
B	3.539	0.016 249	3.879 05
N	1.972 9	0.007 352	3.562 78

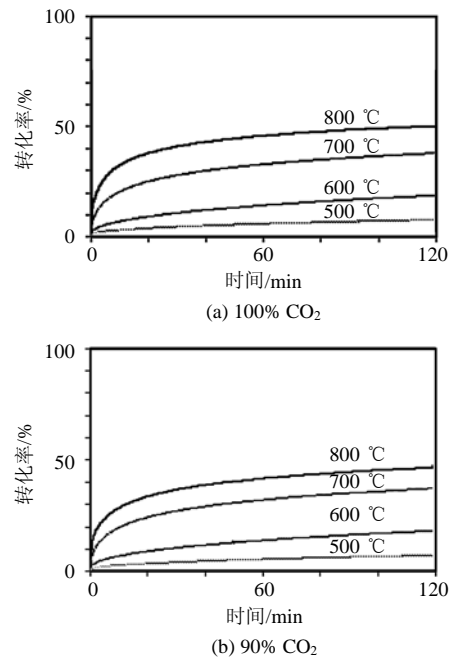


图 2 飞灰 N 的碳酸化特性

Fig. 2 Carbonation of N fly ash

图 1, 2 中 CaO 的碳酸化可被分成 2 个阶段: 化学反应控制阶段和产物层扩散控制阶段。在化学反应控制阶段, CaO 的比表面积是决定反应速率的关键环节。一旦 CaCO₃ 产物层形成之后, 扩散将进入第 2 个控制环节。由于 CaCO₃ (36.9 cm³/mol) 比 CaO (16.9 cm³/mol) 具有大得多的摩尔容积, 必然导致 CaO 孔隙的堵塞, 从而增加扩散阻力。显然, 更大的孔隙容积, 更有利于减小孔隙的堵塞, 减小扩散阻力, 从而有利于反应的进行。这可能就是飞灰 B 和 N 在图 1, 2 中呈现出不同反应特性的原因。

2.3 活化能

对于纯 CaO 碳酸化活化能的计算, 各个研究者得出的结果, 有很大差别。如 Mess 研究产物层中晶体扩散环节时, 得出的有效活化能数据为 238.5 kJ/mol^[26]。但 Bhatia^[24] 利用随机孔模型计算的产物层扩散控制阶段的活化能为 179.2 kJ/mol。D.K.Lee^[27] 通过计算 Gupta^[23] 的实验数据, 得到的活化能为 102.5 kJ/mol。这可能是由于不同的样品及反应工况造成的。对此现象, 目前缺乏进一步的解释。但既然 CaO 的碳酸化反应分成了化学反应控制阶段和产物层扩散控制阶段, 那么更合适的方法可能是对这 2 个阶段分别计算活化能。

Deuk Ki Lee^[27] 利用其模型计算了其他一些研究者的数据, 得出结论: CaO 碳酸化反应中, 前 1 min 的数据比较适合于计算化学反应控制阶段的活化能。本文采用了该概念。

对飞灰中 CaO 的碳酸化,总的反应速率方程可写为

$$dX/dt=k(1-x)^n \quad (4)$$

式中: X 为转化率; k 为反应速率常数; n 为总的反应级数。

根据式(5),对 2 种飞灰的活化能进行了计算,如表 3 所示。

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

式中: t_1 、 t_2 为反应时间; T_1 、 T_2 为反应温度 K; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.31 kJ/(mol·K)。

表 3 两种飞灰碳酸化反应活化能

Tab. 3 Activation energy of the two fly ashes

飞灰	活化能 E /(kJ/mol)	
	化学反应控制阶段	产物层扩散控制阶段
B	70.8	148.7
N	82.05	142.3

从表 3 可看出,在 2 个阶段,2 种飞灰的活化能相差不大,而且产物层控制阶段的活化能都几乎是化学反应控制阶段的 2 倍。本文活化能数据,化学反应控制阶段和 Bhatia^[24] 计算数据 72.2 kJ/mol 基本一致,但在产物层扩散控制阶段,则小于其计算的 189.3 kJ/mol。但总体相差不大。由于活化能是表征化学反应动力学的本征参数,因此将表 3 的计算结果和其他结果相比较^[23-24,27],可大致得出结论:以往关于 CaO 碳酸化研究方面的一些结论,当对循环流化床富氧燃烧条件下飞灰的结垢特性进行研究时,是具有借鉴意义的。

另外,产物层扩散阶段如此高的活化能很难用气体扩散机理进行解释。Bhatia^[24] 曾提出如下假设:对进行碳酸化反应的 CaO,产物层中的扩散是通过 CO_3^{2-} 的扩散发生的。这种固态离子扩散方式,虽然对该阶段较高的活化能可以进行解释,但目前还没有发现直接的实验数据支持。

3 结论

温度是 CaO 碳酸化的重要影响因素。在所研究范围内,温度升高总是会加速碳酸化反应,包括反应速率和最终转化率。富氧燃烧下,CFB 中的高温受热面将是 CaO 发生碳酸化并可能加速结垢的主要部位。在一定温度下,高的 CO_2 浓度会加速 CaO 的碳酸化反应,得到更高的转化率。但是,这种影响随着温度的降低而减弱。比表面积和孔容很大程度影响 CaO 的碳酸化反应。更大的比表面积和孔容

积会促进这种反应的发生。2 种飞灰的活化能相差不大,而且产物层控制阶段的活化能都几乎是化学反应控制阶段的 2 倍。对于产物层扩散控制阶段较高的活化能,也许用固态离子扩散的理论解释更为合适。

参考文献

- [1] Tan Yewen, Croiset E, Douglas M A. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas[J]. Fuel, 2006, 85(4): 507-512.
- [2] Murphy J J, Shaddix C R. Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments[J]. Combustion and Flame, 2006, 144(4): 710-729.
- [3] 王春波, 陈传敏. 碳酸钙直接硫化反应产物层固态离子扩散机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 44-48.
Wang Chunbo, Chen Chuanmin. Investigation on solid-state ions diffusion in the product layer of direct sulfation reaction of limestone[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 44-48(in Chinese).
- [4] Buhre B J P, Elliott L K, Sheng C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31(4): 283-307.
- [5] Liua H, Zailanib R, Gibbs B M. Pulverized coal combustion in air and in O_2/CO_2 mixtures with NO_x recycle[J]. Fuel, 2005, 84(16): 2109-2115.
- [6] 樊越胜, 邹峥, 高巨宝, 等. 煤粉在富氧条件下燃烧特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(24): 118-121.
Fan Yuesheng, Zou Zheng, Gao Jubao, et al. Study of oxygen content on combustion characteristics of pulverized coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(24): 118-121(in Chinese).
- [7] Tan Yewen, Thambimuthu, Douglas K V, Mark A. Oxy-fuel combustion research at the canmet energy technology center[C]. Proceedings of the 5th International Symposium on Coal Combustion, 2003, Clearwater, FL, US, 550-554.
- [8] Chui E H, Douglas M A, Yewan T. Modeling of oxy-fuel combustion for a western canadian sub-bituminous coal[J]. Fuel, 2003, 82(10): 1201-1210.
- [9] Greenhouse gas emissions control by oxygen firing in circulating fluidized bed boilers-phase II[R]. ALSTON Power Inc, Paris, 2004.
- [10] Baxter L L. 2004. Influence of ash deposit chemistry and structure on physical and transport properties[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 56(1-2): 81-88.
- [11] Jose L, Fernandez T. Ash deposition in a pulverized coal-fired power plant after high-calcium lignite combustion[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5): 1512-1518.
- [12] Russell N V, Wigley F. The roles of lime and iron oxide on the formation of ash and deposits in PF combustion[J]. Fuel, 2002, 81(5): 673-681.
- [13] Russell N V. Ash deposition of a Spanish anthracite: effects of included and excluded mineral matter[J]. Fuel, 2002, 81(5): 657-663.
- [14] Lars-Erik Å, Leckner B, Eskilsson D, et al. Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of biofuels and sewage sludge [J]. Fuel, 2006, 85(10-11): 1313-1322.
- [15] Hurley J P. Ash deposition at low temperatures in boilers burning

- high-calcium coals. I: problem definition [J]. *Energy & Fuels*, 1995, 9(5): 775-781.
- [16] Rushdi A, Gupta R, Sharma A, et al. Mechanistic prediction of ash deposition in a pilot-scale test facility[J]. *Fuel*, 2005, 84(10): 1246-1258.
- [17] Silaban A, Harrison D P. High-temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g) [J]. *Chem. Eng. Commun.*, 1995, 137(2): 177-190.
- [18] Alvarez D J, Abanades C. Pore-Size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(1): 270-278.
- [19] Salvador C. Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 96(1-3): 187-195.
- [20] Kobyashi N, Itaya Y. Guilin piao fluidized bed combustion systems integrating CO₂ capture with CaO[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(8): 2861-2866.
- [21] Feng Bo, Liu Wenqiang, Li Xiang, et al. Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO₂ capture [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2417-2420.
- [22] Abanades J C. The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 90(3): 303-306.
- [23] Himanshu G. Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 16(7): 4035-4042.
- [24] Bhatia S K. Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction [J]. *AIChE Journal*, 1983, 29(1): 79-86.
- [25] Abanades J C, Alvarez D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime [J]. *Energy and Fuels*, 2003, 17(2): 308-315.
- [26] Derek M. Product layer diffusion during the reaction of calcium oxide with carbon dioxide [J]. *Energy and Fuels*, 1999, 13(5): 999-1005.
- [27] Lee D K. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 100(1-3): 71-77.



王春波

收稿日期: 2008-01-21。

作者简介:

王春波(1973—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为洁净煤燃烧及污染物控制, hdwchb@126.com;

陈传敏(1973—), 男, 博士, 副教授, 从事洁净煤燃烧与污染控制方面的研究。

(责任编辑 王庆霞)