

C/CO₂ 摩尔比对 CO₂ 气氛流态化预热活化半焦特性的影响

张海霞^{1,2}, 虎 慧^{1,2}, 朱治平^{1,2}, 郑思奇^{1,2}, 齐晓宾^{1,2}

(1. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:我国工业领域涉及的行业多, 碳减排压力大。富氧燃烧是燃烧中碳捕集的核心工艺, 将流态化富氧预热活化与工业窑炉富氧燃烧过程耦合是拓宽燃料适应性、实现工业领域燃烧中碳捕集的新途径。利用小型流化床连续给料实验系统, 在 1 050 °C、CO₂ 流化速度为 0.17 m/s 条件下, 通过调整给料速度, 考察 C/CO₂ 摩尔比(CC 比)对半焦原料(RC)流态化预热活化的影响, 分析煤气组分及低位热值, 计算 CO₂ 还原率, 表征粗颗粒活化半焦(LC)和细颗粒活化半焦(FC)的比表面积、孔隙结构和碳架结构, 并利用高温管式炉热天平实验系统评价了 RC 和 FC 在 1 300 °C 条件下的反应活性。结果表明: 采用流态化预热活化技术实现了 CO₂ 的资源化利用, 制备出富 CO 煤气, CC 比由 1 增至 4 时, 煤气中 CO+H₂ 体积分数由 69.24% 增至 79.08%, CO 体积分数最高为 68.96%, CO₂ 体积分数由 29.48% 降至 20.13%, CO₂ 还原率由 50.37% 提升至 57.56%, 煤气低位热值由 8.69 MJ/m³ 增至 9.83 MJ/m³, 是参考文献所述工程产出煤气低位热值的 1.55~1.88 倍, 有利于窑炉系统的着火及稳定燃烧。随 CC 比增加, FC 和 LC 的比表面积先增加后减小, FC 和 LC 的最高比表面积分别为 291.21 m²/g 和 477.15 m²/g, 分别为半焦原料的 48 倍和 78 倍; FC 和 LC 具有丰富的微孔结构, 且石墨化程度比 RC 降低、活性点位增加; FC 和 LC 的微孔面积占比表面积的 54.93%~68.42%; 相比较而言, LC 具有更高的比表面积和增量孔容积, 主要是由于 LC 在反应器内的停留时间较长, 促进了孔隙的发展, 形成了大量微孔。不同 CC 比条件下所得 FC 的反应活性指数 R_{0.5}、质量平均反应速率均高于 RC, 表明 FC 具有较高的反应活性, 可预测在高温气固活化态热燃料燃烧过程中, FC 将实现高效转化。提出了碳基燃料流态化富氧预热活化-高温气固活化态热燃料富氧燃烧的新思路, 获得了 CC 比对 CO₂ 气氛流态化预热活化半焦特性的影响规律, 揭示了 CO₂ 作为碳和氧载体的积极作用, 研究结果为流态化预热活化技术在工业窑炉富氧燃烧行业的应用提供了数据支持。

关键词: 半焦; 流态化; 预热活化; 二氧化碳; 反应活性

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)04-2067-09

Effect of C/CO₂ molar ratio on CO₂ atmosphere fluidized preheating activation characteristics of semi-char

ZHANG Haixia^{1,2}, HU Hui^{1,2}, ZHU Zhiping^{1,2}, ZHENG Siqi^{1,2}, QI Xiaobin^{1,2}

(1. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

收稿日期: 2023-07-14 修回日期: 2023-11-02 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0864

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFE0206600)

作者简介: 张海霞(1981—), 女, 河北保定人, 副研究员。Tel: 010-82543127, E-mail: zhanghaixia_cas@163.com

引用格式: 张海霞, 虎慧, 朱治平, 等. C/CO₂ 摩尔比对 CO₂ 气氛流态化预热活化半焦特性的影响[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 2067-2075.

ZHANG Haixia, HU Hui, ZHU Zhiping, et al. Effect of C/CO₂ molar ratio on CO₂ atmosphere fluidized preheating activation characteristics of semi-char[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 2067-2075.



移动阅读

Abstract: There are many fields involved in China's industry, and the carbon reduction is urgent. Oxy-fuel combustion is the core process of carbon capture in combustion. Coupling fluidized preheating activation with industrial kilns oxy-fuel combustion is a new way to expand fuel adaptability and achieve carbon capture during combustion. This study uses a small-scale fluidized bed continuous feeding experimental platform to investigate the effect of C/CO₂ molar ratio (CC ratio) on the fluidized preheating activation characteristics of raw semi-char (RC) by adjusting the feeding rate at a temperature of 1 050 °C and CO₂ fluidized rate of 0.17 m/s. The gas composition and low calorific value are analyzed, and the CO₂ reduction ratio is calculated. The specific surface area, pore structure and carbon frame structure of fine particle activated semi-char (FC) and large particle activated semi-char (LC) are characterized. The reactivity of RC and FC is evaluated using a high-temperature tubular furnace thermobalance at 1 300 °C. The results show that the use of fluidized preheating activation technology has achieved the resource utilization of CO₂ and produced rich-CO fuel gas. When the CC ratio increases from 1 to 4, the CO+H₂ volume fraction in the gas increases from 69.24% to 79.08%, and the highest CO volume fraction of 68.96%, the CO₂ volume fraction decreases from 29.48% to 20.13%, and the CO₂ reduction rate increases from 50.37% to 57.56%. The low calorific value of fuel gas increases from 8.69 MJ/m³ to 9.83 MJ/m³, which is 1.55–1.88 times higher than the low calorific value of the fuel gas produced by the project as described in the reference. The produced fuel gas in this study is conducive to the ignition and stable combustion of the kiln system. As the CC ratio increases, the specific surface area of FC and LC first increases and then decreases. The highest specific surface areas of FC and LC are 291.21 m²/g and 477.15 m²/g, respectively, which are 48 and 78 times higher than the RC. FC and LC have rich microporous structures, and the degree of graphitization decreases while the active sites increase. The microporous area accounts for 54.93%–68.42% of the specific surface area. In comparison, LC has a higher specific surface area and incremental pore volume mainly due to its longer residence time in the reactor, which promotes the development of pores and forms a large number of micropores. The reactivity index $R_{0.5}$ and the average mass reaction rate of FC obtained under different CC ratios are higher than the RC, which reveals the good reaction characteristics of FC. It can be predicted that FC will achieve an efficient conversion during the high-temperature gas-solid activated thermal fuel combustion process. This research proposes a new route of fluidized oxy-fuel preheating activation for carbon-based fuels coupled with oxy-fuel combustion of gas-solid activated fuel with high-temperature. The influence of CC ratio on the characteristics of semi-char at CO₂ atmosphere with fluidized preheating activation technology is obtained. The positive role of CO₂ as a carbon and oxygen carrier is revealed. The research results provide a data support for the application of fluidized preheating activation technology in the industrial kiln oxy-fuel combustion industry.

Key words: semi-char; fluidization; preheating activation; CO₂; reactivity

工业是我国化石能源消耗和 CO₂ 排放的重要领域,为落实党中央、国务院关于碳达峰碳中和战略决策部署,工信部、发改委和生态环境部于 2022 年 7 月联合发布了《工业领域碳达峰实施方案》^[1]。长期以来,钢铁、建材、有色金属等重点行业在促进国民经济发展、满足人民合理消费需求等方面发挥着重要作用,然而,传统的生产过程存在燃料适应性差、碳减排难度大等问题,亟待开发新技术,促进工业领域深度碳减排。

富氧燃烧是燃烧中碳捕集的核心工艺,受到国内外产业界和学术界的广泛重视^[2-11]。葛臣等^[2]总结了近 10 余年来循环流化床富氧燃烧技术的国内外研发进展;郭军军等^[3]梳理了 35 MW 煤粉富氧燃烧示范装置的系列成果及经验;LUPION 等^[4]介绍了 30 MW 循环流化床富氧燃烧工业示范装置的设计、建设及试验,

结果表明不同条件下干烟气中 CO₂ 体积分数均不低于 80%;YANG 等^[5]在 100 kW 煤粉加压富氧试验台上,考察了 1.5 MPa 压力下煤粉的富氧燃烧火焰形状、燃烬特性及细颗粒物的形成;欧洲水泥研究院^[6]开展了水泥窑炉富氧及全氧燃烧技术研究,完成了实验室规模的回转窑测试,但暂无工业化应用;安徽海螺股份有限公司^[7]在 4 500 t/d 水泥生产线上试点应用了富氧空气燃烧技术。总体而言,目前在富氧燃烧方面的研究主要集中在燃煤发电领域,面向工业领域的富氧/全氧燃烧仍处于起步阶段,迫切需要开展全面细致的研究工作并完成技术验证。

为实现工业领域燃烧中碳捕集,笔者提出碳基燃料流态化富氧预热活化-高温气固活化态热燃料富氧燃烧的新思路,具体为:将常温碳基燃料加入到流态化富氧预热活化器(活化器)中,与流化介质(如 O₂-

CO₂) 相互接触并发生化学反应,生成含有 CO、H₂、CH₄ 和 CO₂ 等组分的高温煤气、细颗粒活化半焦 (Fine particle Activated Semi-Char, FC) 和粗颗粒活化半焦 (Large Particle Activated Semi-Char, LC), 其中 LC 在活化器内继续参与反应,高温煤气携带 FC(高温气固活化态热燃料)一同离开活化器并进入窑炉,与通入窑炉的氧化剂发生燃烧反应,生成烟气。该技术路线的优势包括 3 个方面:① 通过在窑炉前端设置活化器,可实现碳基燃料的流态化富氧预热活化,将常温碳基固体燃料转化为高温气固活化态热燃料,大幅提升了燃料温度和反应活性;可发挥流态化技术宽燃料适应性的优势,实现低阶褐煤、长焰煤、无烟煤等不同煤阶固体燃料的预热活化,拓宽了窑炉的燃料适应性;② 产生的高温气固活化态热燃料可实时通入到窑炉系统,将传统窑炉直接以煤粉等为燃料的异相燃烧转化为高温气固活化态热燃料的拟均相燃烧,可实现高效低氮燃烧及燃烧中碳捕集;③ 烟气中的 CO₂ 可循环回至活化器和窑炉参与反应并调控温度,特别是在活化器中,可将 CO₂ 高效还原,实现资源化利用。这一技术路线中,流态化富氧预热活化是需要突破的关键技术,在实现燃料预热同时,可充分发挥 CO₂ 作为碳和氧载体的积极作用,通过强化 CO₂ 与碳的反应,实现反应进程、气体组分的调控,并提升 LC 和 FC 的理化特性。然而,在实炉运行过程中,活化器内多种气氛共存,影响因素众多,难以定量评价 CO₂ 对流态化预热活化的积极作用。因此,有必要在流态化条件下考察碳基燃料与 CO₂ 的交互影响以及半焦的演化特性,为多元气氛的拓展研究以及实炉运行提供基础数据。

LIANG 等^[12]考察了 890~940 °C、CO₂ 取代空气中的 O₂ 对循环流化床神木煤气化过程的影响,结果表明 CO₂ 会促进煤中碳的转化、提升 CO 的产率。LIU 等^[13]考察了 O₂-CO₂ 气氛下神木煤在 850~880 °C 的循环流化床预热特性及 1 200 °C 下行床高温燃烧特性,经流态化预热后,半焦的石墨化程度降低、活性点位增多。上述研究均表明 CO₂ 在碳基原料流态化热转化过程中的积极作用,但因反应温度较低,CO₂ 参与反应的程度有限,且反应气氛中有 O₂ 存在,在反应过程中会生成一定量的 CO₂,无法对参与反应的 CO₂ 进行定量描述。祝瑞欣等^[14]对比了活化气氛、CO₂ 体积分数等对半焦基活性炭性能的影响,结果表明煤气热解半焦具有较好的活化特性。王明月等^[15]在 600~900 °C 条件下对比了 CO₂ 和水蒸气气氛对半焦活性的影响,采用拉曼光谱和固态核磁共振等方法对半焦的特性进行表征。KORUS 等^[16]研究了

CO₂ 和水蒸气气氛对污泥半焦孔隙结构特征的影响,建议在焦炭孔隙率评估中区分微孔类型。LIGERO 等^[17]采用固定床反应器研究了 CO₂ 与活化半焦的相互作用,结果表明,CO₂ 体积分数影响显著,而固定床长度影响不大。虎慧等^[18]考察了 900~1 100 °C、CC 比为 1 时半焦与 CO₂ 的相互作用,结果表明提高温度有利于 CO₂ 的还原。在流态化预热活化过程中,碳基燃料加入量也会影响其与 CO₂ 的相互作用及半焦的活化效果,尚需开展系统的研究为反应条件的优化提供参考。

笔者采用小型流化床连续给料实验台,研究纯 CO₂ 气氛下 C/CO₂ 摩尔比 (以下简称: CC 比) 对半焦原料 (Raw Semi-Char, RC) 流态化预热活化的影响,考察煤气组分、CO₂ 还原率、碳转化率等,对比分析 RC、FC、LC 的比表面积、孔隙结构以及碳架结构,进而采用高温管式炉热天平评估了 RC 和 FC 的反应活性。研究结果可为碳基原料流态化预热活化以及高温气固活化态热燃料的富氧低氮燃烧提供基础数据。

1 实验

1.1 实验原料

RC 为 0~1 mm 的榆林半焦,粒径分析如图 1 所示,其 $D_{50}=472 \mu\text{m}$, $D_{90}=860 \mu\text{m}$ 。RC、FC-1、FC-2 的工业分析和元素分析见表 1,可以看出,RC 的含碳量较高,为 80.62%,氢元素质量分数较低,有一定量的水分和挥发分。其中,FC-X、LC-Y 表示不同 CC 比时得到的 FC 和 LC。

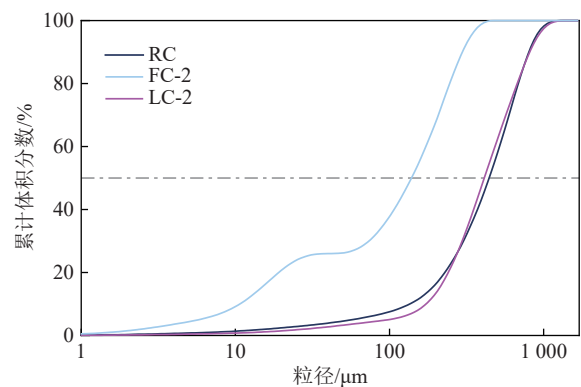


图 1 粒径分布

Fig.1 Particle distribution

1.2 实验装置和方法

CO₂ 气氛下 RC 的流态化预热活化实验在连续给料小型流化床实验台上开展,系统流程如图 2 所示。电炉最高温度为 1 200 °C,加热区长度为 420 mm。反应器采用不锈钢加工而成,内径为 54 mm;反应器顶部设有一个落料管和一个出气口,底部设有一个 CO₂

表 1 RC 及 FC 的工业分析和元素分析

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	O_{ad}	$S_{t,ad}$
RC	5.69	6.40	8.28	79.63	80.62	1.05	1.22	4.76	0.27
FC-1	3.18	9.74	3.78	83.30	82.67	0.60	1.22	2.14	0.45
FC-2	4.46	8.55	3.87	83.12	83.44	0.60	1.16	1.42	0.37

气体通入口,反应器内部设有一个压力测点和一个温度测点。其中,温度测点在布风板以上 50 mm,与落料管的末端处于同一高度。

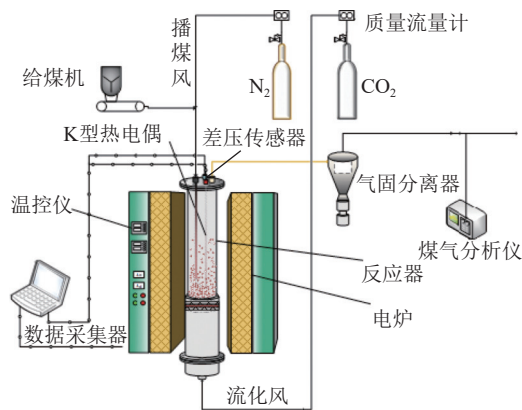


图 2 小型流化床连续给料实验系统流程

Fig.2 Schematic diagram of the small-scale fluidized bed continuous feed experimental system

实验前,先开启电炉,设定反应温度为 1 050 ℃,待温度达到要求后,从反应器底部通入 CO₂ 气体并吹扫系统一定时间,以充分置换残留的空气;随后,将 CO₂ 气体流量调节为 4.8 L/min,开启播煤风 N₂,设定流量为 0.32 L/min,接着开启给煤机,将 RC 从反应器顶部沿落料管连续加入到反应器底部。RC 进入反应器后与 CO₂ 气体充分接触并发生反应,产生的 LC 将在反应器内继续参与反应,产生的煤气携带 FC 从反应器顶部排出,经气固分离器分离后,煤气排出系统。实验过程中,采用 Agilent GC3000 气相色谱仪检测煤气组分。工况运行 1 h 后,关闭电炉并停止给煤机、停止供风,同时通入 N₂ 辅助降温。实验结束后,从气固分离器收集 FC,从反应器底部收集 LC。

前期工作^[18]考察了温度为 900~1 100 ℃ 时 RC 与 CO₂ 的相互作用,结果表明 1 050 ℃ 时 CO₂ 的还原率最高,基于此,本文考察 1 050 ℃ 时 CC 比的影响。实验过程中,保持 CO₂ 气体流量不变(流化速度为 0.17 m/s),通过改变 RC 给料量调整 CC 比,本文 CC 比分别取 1、4/3、5/3、2 和 4。

本文提及的流态化预热活化特性,指 RC 在以 CO₂ 为介质的流态化热处理过程中,因流态化独特的

工艺技术特点以及 RC 与 CO₂ 间的相互作用,使得半焦的孔隙结构、微观形貌、碳架结构以及反应活性等发生演化的特征。为考察流态化预热活化效果,对 RC 及不同 CC 比条件下所得 FC 和 LC 特性进行表征。利用比表面与孔隙度分析仪(Quantachrome Autosorb Station 2)检测样品的 BET 比表面积和平均孔径;利用显微拉曼光谱仪(Thermo Fisher DXR2 xi)分析样品的碳架结构;利用高温管式炉热天平对比 RC 和 FC 的反应活性。根据本文提出的技术思路,RC 经流态化预热活化后形成的 LC 将留在反应器内部继续进行预热活化,而 FC 将随高温煤气进入窑炉进行富氧燃烧,因此重点对比了 RC 和 FC 的反应活性。

高温管式炉热天平实验系统如图 3 所示。炉膛为刚玉管材质,内径为 40 mm,最高使用温度为 1 600 ℃。实验前,设定反应温度为 1 300 ℃,开启电炉加热系统,当达到设定温度并稳定后,先通入氮气吹扫炉膛 10 min 以置换出残留的空气,之后迅速将装有约 500 mg 样品的坩埚推入到炉膛恒温区,并立即将 N₂ 切换为 CO₂,流量为 3 L/min(此条件可消除气体外扩散的影响),实验过程中,采用电子天平实时记录数据,当电子天平显示质量不再变化并等待一段时间后停止实验。

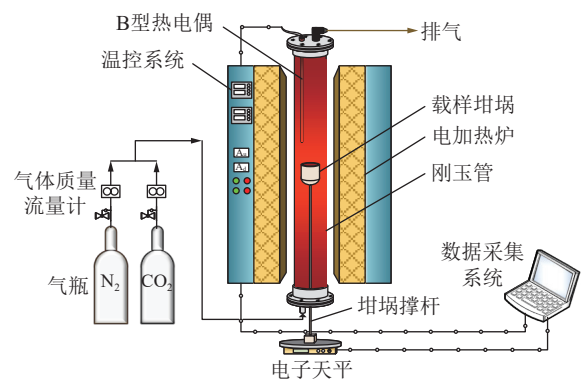


图 3 高温管式炉热天平流程

Fig.3 Schematic diagram of the high-temperature tubular furnace thermobalance

2 结果与分析

2.1 CC 比对 CO₂ 还原的影响

图 4 为 1 050 ℃ 条件下 CC 比对煤气组分的影响。由图 4 可知,随着 CC 比增加,CO 体积分数呈先升后降的趋势;CO₂ 体积分数一直呈降低趋势;H₂ 体积分数呈增加趋势;CH₄ 体积分数较低,约为 0,几乎不受 CC 比的影响。CC 比由 1 增加至 2 时,CO 体积分数由 64.53% 提高至 68.96%,增加 4.43%;CO₂ 体积分数由 29.48% 下降到 23.92%。分析可知,在相同的 CO₂

体积流量条件下, CC 比的增加, 意味着单位时间内加入 RC 的量增加、炉内碳浓度提高, 加大了 CO₂ 分子与 RC 中碳相互接触、碰撞的几率, 强化了 Boudouard 反应 ($C+CO_2 \rightleftharpoons 2CO$, $\Delta H=172$ kJ/mol), 促进了 CO₂ 向 CO 的转化, 因此, 随 CC 比的增加, 气体组分中 CO 体积分数增加、CO₂ 体积分数降低。继续提高 CC 比至 4 时, RC 加入量继续加大, Boudouard 反应进一步强化, CO₂ 体积分数继续降至 20.13%, CO 体积分数降至 66.8%; H₂ 体积分数由 CC 比为 2 时的 6.43%, 显著提升至 CC 比为 4 时的 12.24%。当 CC 比由 2 增至 4 时, CO 体积分数降低是由于反应平衡发生了改变, 随着 RC 加入量的增加, 进入炉内的水分增加, 促进了水煤气变换反应 ($CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$, $\Delta H=-41$ kJ/mol) 的正向进行, 该反应会消耗一定量的 CO, 导致煤气中 CO 减少, 使得 CO 体积分数降低。随 CC 比增加, H₂ 体积分数呈增加趋势的原因归有 3 个方面: ① 水煤气变化反应会生成一定量的 H₂; ② 随 RC 加入量的增加, 进入炉内的氢元素增加, 会促进 H₂ 的生成; ③ RC 中水分在挥发过程中会与碳反应, 促进 H₂ 的生成。不同 CC 比条件下, 有效气 (CO+H₂) 组分体积分数在 69.24%~79.08%, 且 CO 为主要组分。由此可见, 采用本文方法可制备出富 CO 煤气。

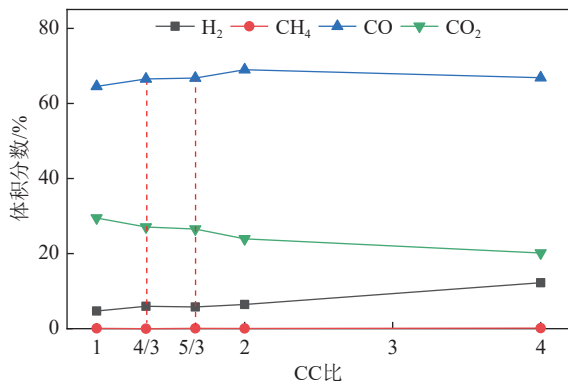


图4 CC 比对煤气组分的影响

Fig.4 Effect of CC ratio on volume fraction of fuel gas

图 5 为 CC 比对煤气产率的影响, 可以看出, 当 CC 比由 1 增至 4 时, 煤气中 CO 的产率由 1.56 m³/kg 降至 0.51 m³/kg, 下降幅度达 67%。Boudouard 反应是可逆反应, 提高 CC 比有利于该反应正向进行, 但随着给料量的增加, 炉内未能参与反应的碳量增加, 由于碳过量, 使得单位质量 RC 还原 CO₂ 的量减少, 从而导致 CO 产率降低, 该变化趋势与文献 [19] 一致。CH₄ 主要由煤热解或焦油裂解产生, 实验所用 RC 几乎不含焦油, 且反应温度较高, 因此煤气中 CH₄ 产率几乎为 0^[20]。H₂ 产率变化不大, 约为 0.10 m³/kg。

采用 CO₂ 还原率 (R_r , %) 和 CO₂ 转化率 (Y_c , m³/kg)

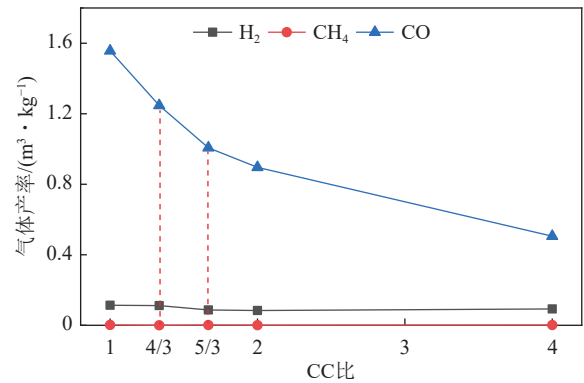


图5 CC 比对气体产率的影响

Fig.5 Effect of CC ratio on yield of fuel gas

2 个指标对流态化预热活化过程中 CO₂ 与 RC 的相互作用程度进行评估。其中, CO₂ 还原率表示被还原的 CO₂ 气体体积占通入反应器 CO₂ 气体的百分比, CO₂ 转化率表示单位质量 RC 可还原 CO₂ 气体的体积, 具体计算方法详见文献 [18]。不同 CC 比条件下, CO₂ 还原率和转化率如图 6 所示。随 CC 比的增加, CO₂ 还原率逐渐升高, 转化率显著降低。CC 比由 1 增至 2 时, CO₂ 还原率上升幅度较大, 由 50.37% 增至 56.65%, 增幅 6.28%。CC 比为 4 时, CO₂ 还原率上升不明显, 为 57.56%, 相比于 CC 比为 2 时仅增加了 0.91%。前期研究中, 在 CC 比为 1 时, 当温度由 900 °C 升到 1050 °C, CO₂ 还原率由 24.65% 迅速提升到 50.37%^[14], 增幅 25.72%。比较而言, 增加 CC 比可强化 RC 中碳对 CO₂ 的还原, 提高 CO₂ 还原率, 但提高碳浓度对反应的强化有限, CC 比为 2 时的还原率达到较高值。随着 CC 比的增加, 给料量变大, 未参与反应的碳量增加, 单位质量 RC 可还原 CO₂ 的量降低, 因此 CO₂ 转化率迅速下降。当 CC 比为 2 时, CO₂ 转化率为 0.41 m³/kg。综合考虑, 较适宜的 CC 比为 1~2。

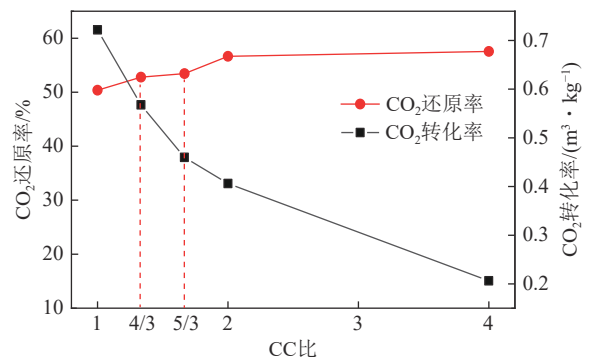
图6 CC 比对 CO₂ 还原率和转化率的影响Fig.6 Effect of CC ratio on CO₂ reduction rate and conversion rate

图 7 为 CC 比对碳转化率和煤气低位热值的影响。CC 比由 1 增至 4 时, 碳转化率不断下降, 从 55.6% 降

至 19.9%，表明未反应的碳量逐渐增加；煤气低位热值 (LHV) 由 8.69 MJ/m³ 逐渐增至 9.83 MJ/m³，这是因为煤气中可燃气体组分 (CO+H₂) 体积分数增加所致。LÜ等^[21]介绍了产气量为 25 000 Nm³/h 循环流化床煤气化炉的运行情况，煤气低位热值为 5.23 MJ/m³ 的热煤气携带细颗粒气化飞灰通入回转窑，实现了热煤气和飞灰二元混合燃料的稳定燃烧，为镍铁矿焙烧还原提供了热量，拓宽了回转窑的适用燃料，降低了生产成本，提升了企业的经济效益。于旷世等^[22]研究了 40 000 Nm³/h 循环流化床煤气化炉的运行情况，采用神华煤、神华煤与百矿煤的混煤为原料时，煤气低位热值分别为 5.59、5.35 MJ/m³，产生的冷煤气为氧化铝焙烧窑炉的运行提供了燃料，实现了长期稳定运行。本文不同 CC 比下的煤气低位热值是参考以上文献所述工程产出煤气低位热值的 1.55~1.88 倍，有利于窑炉系统的着火及稳定燃烧。

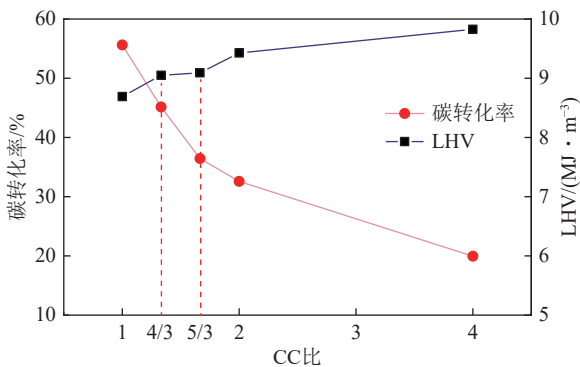


图7 CC比对碳转化率和煤气热值的影响

Fig.7 Effect of CC ratio on carbon conversion and LHV

2.2 活化半焦的表征

2.2.1 孔隙结构表征

样品的比表面积和微孔面积占比如图8所示。RC的比表面积较低，为 6.07 m²/g，主要为外比表面积，说明RC的孔隙结构极不发达。不同CC比条件下，LC和FC的比表面积显著增加，微孔面积占比表面积的 54.93%~68.42%，相应的外比表面积占比较小。比

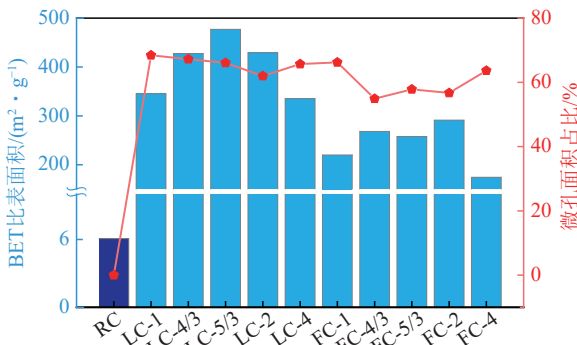


图8 比表面积及微孔面积占比

Fig.8 Specific surface area and percentage of microporous area

较而言，LC和FC的外比表面积是RC的10.4~26.9倍，说明流态化预热活化后半焦颗粒的表面孔隙结构得到一定程度的改善，这与文献^[23]结果一致。

随CC比的增加，LC的比表面积呈先增加后降低的趋势，最大比表面积达 477.15 m²/g，是RC的78倍，对应的CC比为5/3；FC的比表面积也呈先增加后降低的趋势，最大比表面积为 291.21 m²/g，是RC的48倍，对应的CC比为2。相同CC比条件下，FC的比表面积均低于LC。高温CO₂流态化条件下，加入炉内的RC与CO₂充分接触并相互作用，在实现CO₂还原的同时，消耗了RC中一定量的碳，从而形成更加丰富的孔隙结构，大幅提升了FC和LC的比表面积。因RC中挥发分低，从颗粒表面及颗粒内部溢出的气体少，CO₂分子更易吸附到颗粒表面并进入颗粒内部，与碳原子发生反应。随着反应的进行，RC颗粒表面孔隙结构逐渐发展，更多的CO₂分子扩散到颗粒内部，通过吸附、反应、脱附过程，从孔道中扩散至颗粒外表面，形成的CO进入煤气中并离开反应器。因FC粒径偏小(图1)，在炉内的停留时间短，与CO₂相互作用及反应程度有限，因此，孔隙结构不如LC发达，微孔面积占比及孔容积均低于LC。

CC比为2条件下所得流态化预热活化半焦的孔径分布如图9所示。可以看出，RC几乎无微孔，也无中孔，增量孔容积几乎为0，说明RC的孔隙不发达。LC-2和FC-2有大量微孔(<2 nm)，并有一定量的中孔，中孔主要分布在2~10 nm，且中孔区域的增量孔容积显著低于微孔区域，表明经过流态化预热活化后，LC和FC的孔隙结构更发达，且以微孔为主。同时，LC-2的微孔和中孔的增量孔容积均高于FC-2，这与LC在反应器内较长的停留时间有关，促进了孔隙的发展，形成了大量微孔。

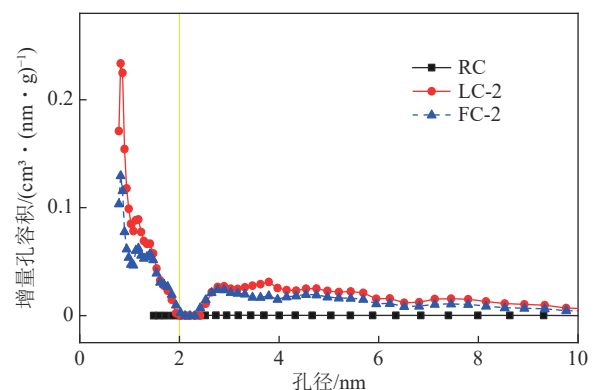


图9 孔径分布

Fig.9 Pore diameter distribution

2.2.2 碳架结构表征

对RC及不同CC比条件下所得FC和LC进行

拉曼光谱分析,根据文献[18]方法对谱图进行分峰拟合,峰面积比值如图10所示(其中, I_G/I_{ALL} 为 $1\ 590\text{ cm}^{-1}$ 处石墨化特征峰(G峰)面积与 $800\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 所有峰面积的比值, I_G/I_{ALL} 越大,则石墨化程度越高; $I_{(D3+D4)}/I_G$ 为 $1\ 530\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 处无定型碳特征峰(D3峰、D4峰)面积之和与G峰面积的比值, $I_{(D3+D4)}/I_G$ 越大,则活性位点越多,越易被消耗[24])。

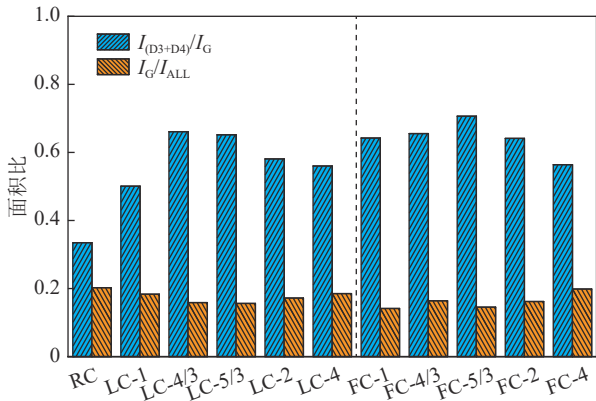


图10 拉曼光谱峰面积比值

Fig.10 Peak area ratio of Raman spectral

由图10可知,FC和LC的 I_G/I_{ALL} 相差不大,且均低于RC,说明经CO₂流态化预热活化后半焦中有序的芳香环结构被打开,石墨化程度降低,有利于进一步转化。另外,FC和LC的 $I_{(D3+D4)}/I_G$ 均高于RC,表明活性位点增多,且FC的活性位点多于LC,这与反应过程中CO₂和RC间的相互作用、反应进程、活性位点的形成与消耗等均有关。文献[25-26]研究结果表明,随着CO₂与半焦间气化反应的强化,CO₂先消耗较小的芳香环结构,再打开较大的芳香环结构,即当碳与CO₂反应较弱时,反应活性较好的无定型碳结构首先被消耗,随着反应的进行,有序的碳结构被打开,形成较多的活性位点。当CC比为1时,RC与CO₂的反应程度高、碳转化率高,在反应过程中有更大的几率打开有序碳结构、产生活性位点,但因炉内碳浓度相对较低,随着反应进行,会消耗一定的活性位点,使得LC的活性位点增加不明显;比较而言,FC在炉内的停留时间短,与CO₂的反应程度低,活性位点被消耗的几率小,因此有更多的活性位点。当CC比为4时,FC和LC的石墨化程度均较高,活性位点相对较少,主要是由于炉内碳浓度过高,碳与CO₂间的反应程度低、碳转化率低,打开有序碳架结构的能力降低,CO₂对RC的改性作用有限。当CC比在1~2时,FC和LC的石墨化程度低,活性位点多,CO₂与碳的反应程度较理想,对于活化半焦改性较好,既不会

因碳转化过多而加剧活性位点的消耗,也不会因碳转化程度不够而削弱CO₂对RC的活化。该研究结果可为高体积分数CO₂氛围下,流态化预热活化单元的设计及优化运行提供数据参考。

2.3 动力学分析

根据高体积分数CO₂氛围下碳基原料流态化预热活化-高温气固活化态热燃料高效燃烧的总思路,FC将与高温煤气一同进入窑炉系统进行燃烧,因此有必要开展FC的反应特性评价研究,揭示流态化预热活化对RC反应活性的影响。图11为RC及CC比分别为1和2条件下所得FC的碳转化率(x)变化趋势。碳转化率x计算公式为

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 、 m_t 、 m_∞ 分别为反应开始时样品质量、反应t时刻样品质量以及反应结束时残留灰分的质量,mg。

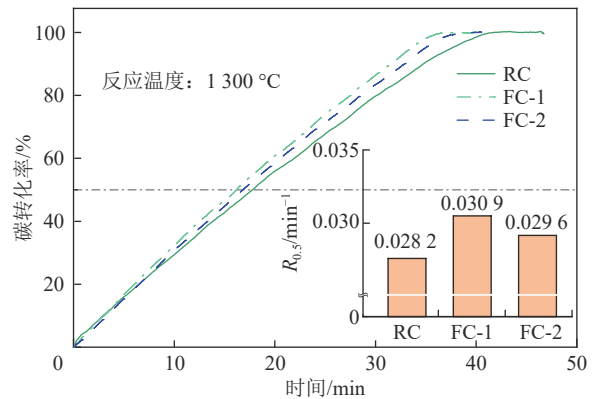


图11 RC和FC的碳转化率

Fig.11 Carbon conversion of RC and FC

由图11可以看出,随着反应时间延长,碳转化率逐渐增大,最后趋于完全转化,比较而言,FC的碳转化率曲线在RC上方,表明达到相同碳转化率时FC所需的时间更短,反应活性更好。图11中的插图为3个样品的反应活性指数 $R_{0.5}$,其计算公式为

$$R_{0.5} = \frac{0.5}{t_{0.5}} \quad (2)$$

式中, $t_{0.5}$ 为碳转化率为50%时对应的反应时间。

$R_{0.5}$ 大小排序依次为RC < FC-2 < FC-1,表明FC的反应活性较高,这与其较小的粒径、较高的比表面积、较多的活性位点和相对低的石墨化程度有关。2种FC的石墨化程度及活性位点较接近,且CC比为2时FC的比表面积较高,但CC比为1时所得FC的反应活性较高,这主要是由于其微孔面积占比高、活性位点多,有利于反应的进行。

RC及2种FC的反应速率如图12所示。在碳转

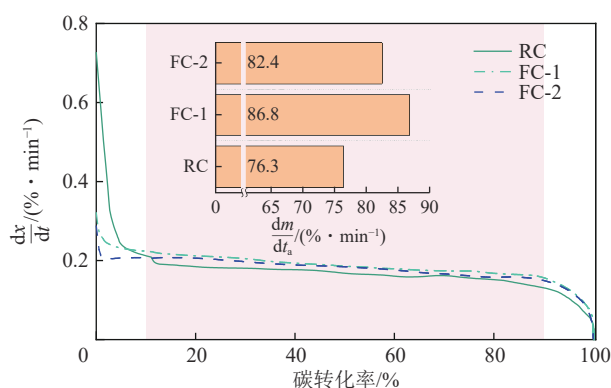


图 12 RC 和 FC 的反应速率

Fig.12 Reaction rate of RC and FC

化率为 10% 前, 2 种 FC 的反应速率低于 RC, 之后直到反应结束, 2 种 FC 的反应速率均高于 RC。对碳转化率为 10%~90% 的反应速率取平均值 $\frac{\overline{dx}}{dt}$, 与相应样品反应过程中被转化碳质量的乘积 $(m_0 - m_\infty)$, 定义为质量平均反应速率 dm/dt_a 。

$$\frac{dm}{dt_a} = \frac{\overline{dx}}{dt} (m_0 - m_\infty) \quad (3)$$

由图 12 中的插图可以看出, 2 种 FC 的质量平均反应速率均高于 RC, 说明流态化预热活化过程会使 FC 在反应中后期的速率增强, 有利于碳的转化。在整个反应进程中, FC-1 的反应速率均高于 FC-2, 这与 FC-1 的微孔面积占比高、活性点位多、石墨化程度低有关。可以预测在高温气固活化态热燃料燃烧过程中, FC 将有较高的反应活性。

3 结 论

(1) 以 RC 为原料, 采用 CO_2 气氛流态化预热活化技术, 制备了富 CO 煤气。当 CC 比由 1 增至 4 时, $\text{CO} + \text{H}_2$ 体积分数呈增加趋势、 CO_2 体积分数呈降低趋势、煤气热值呈增加趋势。 $\text{CO} + \text{H}_2$ 体积分数最高为 79.08%, CO 体积分数最高为 68.96%, CO_2 体积分数最低为 20.13%, 煤气低位热值最高为 9.83 MJ/m^3 , 是参考文献所述工程产出煤气低位热值的 1.55~1.88 倍。

(2) CO_2 作为流化介质的同时, 通过与 RC 中碳相互作用, 实现了 CO_2 的还原。CC 比由 1 增至 2 时, CO_2 还原率由 50.37% 上升到 56.65%, 进一步提高 CC 比至 4 时, CO_2 还原率增至 57.56%, 提高幅度减小。随 CC 比增加, CO_2 转化率和 RC 的碳转化率呈降低趋势, 未反应的碳量增加, 综合考虑较适宜的 CC 比为 1~2。

(3) 随 CC 比增加, FC 和 LC 的比表面积均呈先

增加后降低的趋势, FC 的最大比表面积为 $291.21 \text{ m}^2/\text{g}$, 是 RC 的 48 倍; LC 的最大比表面积为 $477.15 \text{ m}^2/\text{g}$, 是 RC 的 78 倍; FC 和 LC 的石墨化程度降低, 活性点位增加, 孔隙结构以微孔为主, 微孔面积占比表面积的 54.93%~68.42%。

(4) 与 RC 相比, FC 具有较小的粒径、较高的比表面积、较多的活性位点和相对低的石墨化程度, 使得 FC 的反应活性指数 $R_{0.5}$ 和质量平均反应速率 dm/dt_a 均高于 RC, 这为高温气固活化态热燃料中 FC 的高效转化提供了理论依据。

参考文献(References):

- [1] 工业和信息化部, 国家发展改革委, 生态环境部. 工业领域碳达峰实施方案[EB/OL]. [2022-08-01]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-08/01/content_5703910.htm.
- [2] 葛臣, 王传浩, 李诗媛. 循环流化床富氧燃烧技术研究进展[J]. 工程热物理学报, 2023, 44(3): 840-849.
GE Chen, WANG Chuanhao, LI Shiyuan. A review on the progress of oxy-fuel combustion technology in circulating fluidized bed[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2023, 44(3): 840-849.
- [3] 郭军军, 张泰, 李鹏飞, 等. 中国煤粉富氧燃烧的工业示范进展及展望[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(4): 1197-1208, 1526
GUO Junjun, ZHANG Tai, LI Pengfei, et al. Industrial demonstration progress and trend in pulverized coal oxy-fuel combustion in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(4): 1197-1208, 1526.
- [4] LUPION M, ALVAREZ I, OTERO P, et al. 30 MW_m CIUDEN oxy-CFB boiler-first experiences[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 6179-6188.
- [5] YANG Zhiwei, DISHANT K, PIYUSH V, et al. Experimental study and demonstration of pilot-scale, dry feed, oxy-coal combustion under pressure[J]. Applied Energy, 2021, 285: 116367.
- [6] ECRA. Carbon capture and storage [EB/OL]. [2023-09-10]. <https://ecra-online.org/research/ccs/>.
- [7] 吴铁军, 孔取和, 马明, 等. 水泥窑富氧燃烧废气循环碳捕集技术[J]. 新世纪水泥导报, 2021, 27(4): 30-32, 6.
WU Tiejun, KONG Quhe, MA Ming, et al. Carbon capture technology for oxygen-enriched combustion and exhaust gas circulating of cement kiln[J]. Cement Guide for New Epoch, 2021, 27(4): 30-32, 6.
- [8] 刘建华. 国内燃煤锅炉富氧燃烧技术进展[J]. 热力发电, 2020, 49(7): 48-54.
LIU Jianhua. Research and development of oxy-fuel combustion for coal-fired boiler in China[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(7): 48-54.
- [9] 张奇月, 颜勇, 段元强, 等. 超超临界 350 MW 富氧燃烧循环流化床设计[J]. 热力发电, 2020, 49(5): 73-80.
ZHANG Qiyue, YAN Yong, DUAN Yuanqiang, et al. Design of an ultra-supercritical 350 MW oxy-CFB[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(5): 73-80.
- [10] LI Shiyuan, LI Haoyu, LI Wwei, et al. Coal combustion emission and ash formation characteristics at high oxygen concentration in a

- 1 MW_{th} pilot-scale oxy-fuel circulating fluidized bed[J]. *Applied Energy*, 2017, 197: 203–211.
- [11] 王学斌, 戴高峰, GRIGORY Y, 等. 加压富氧燃烧模式下 SO_x/NO_x 强耦合促进 SO₃ 形成的机理研究[J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(1): 223–228.
WANG Xuebin, DAI Gaofeng, GRIGORY Y, et al. Synergistic promotion of SO₃ formation with SO_x/NO_x coexisting in pressurized oxy-combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2020, 41(1): 223–228.
- [12] LIANG Chen, ZHANG Haixia, ZHU Zhiping, et al. CO₂-O₂ gasification of a bituminous coal in circulating fluidized bed[J]. *Fuel*, 2017, 200: 81–88.
- [13] LIU Yuhua, LIU Jingzhang, LÜ Qinggang, et al. Microstructure analysis of fluidized preheating pulverized coal under O₂/CO₂ atmospheres[J]. *Fuel*, 2021, 292: 168–179.
- [14] 祝瑞欣, 骆仲泱, 王勤辉, 等. 活化和热解气氛对半焦基活性炭性能的影响[J]. *能源工程*, 2023, 43(4): 52–61
ZHU Ruixin, LUO Zhongyang, WANG Qinhui, et al. Effect of activation and pyrolysis atmosphere on properties of semi-coke based activated carbon[J]. *Energy Engineering*, 2023, 43(4): 52–61.
- [15] 王明月, 周丽. 煤炭中温活化碳共价键机理[J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(1): 129–138.
WANG Mingyue, ZHOU Li. Mechanism of covalent bond depolymerization of coal activated at medium temperature[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2021, 42(1): 129–138.
- [16] KORUS Agnieszka, GUTIERREZ Juan-Pablo, SZLEK Andrzej, et al. Pore development during CO₂ and H₂O activation associated with the catalytic role of inherent inorganics in sewage sludge char and its performance during the reforming of volatiles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446(3): 1385–8947.
- [17] LIGERO Ana, CALERO Mónica, MARTIN-LARA M Ángeles, et al. Fixed-bed CO₂ adsorption onto activated char from the pyrolysis of a non-recyclable plastic mixture from real urban residues[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 73: 2212–2220.
- [18] 虎慧, 张海霞, 朱治平. 温度对半焦非催化还原 CO₂ 的影响研究[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(S2): 748–756.
HU Hui, ZHANG Haixia, ZHU Zhiping. Effect of temperature on non-catalytic reduction of CO₂ in semi-coke[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(S2): 748–756.
- [19] SADHWANI Narendra, ADHIKARI Sushil, EDEN Mario R. Biomass gasification using carbon dioxide: effect of temperature, CO₂/C ratio, and the study of reactions influencing the process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2883–2891.
- [20] SHAHABUDDIN M, KIBRIA M A, BHATTACHARYA Sankar. Evaluation of high-temperature pyrolysis and CO₂ gasification performance of bituminous coal in an entrained flow gasifier[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 94: 294–309.
- [21] LÜ Qinggang, YU Kuangshi, LIU Weiwei, et al. Development and operation of large scale circulating fluidized bed coal gasification[C]//Proceedings of the 12th International Conference on Fluidized Bed Technology. 2017: 825–830.
- [22] 于旷世, 刘伟伟, 张海霞, 等. 神华煤及混煤的循环流化床工业气化炉运行研究[J]. *中国电机工程学报*, 2017, 37(20): 5980–5986.
YU Kuangshi, LIU Weiwei, ZHANG Haixia, et al. Research on operation of Shenhua coal and mixed coal circulating fluidized bed industrial gasifier[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2017, 37(20): 5980–5986.
- [23] BAI Yonghui, LÜ Peng, YANG Xuhao, et al. Gasification of coal char in H₂O/CO₂ atmospheres: Evolution of surface morphology and pore structure[J]. *Fuel*, 2018, 218: 236–246.
- [24] LI Tingting, ZHANG Lei, DONG Li, et al. Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of Collie sub-bituminous coal[J]. *Fuel*, 2014, 117: 1190–1195.
- [25] 张云. CO₂/H₂O 及其混合气氛对煤焦气化特性影响的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
ZHANG Yun. Experimental study on effect of CO₂/H₂O and its mixed atmosphere on gasification characteristics of coal coke [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [26] 周亚杰. 煤焦与 H₂O/CO₂ 共气化过程中的交互作用对焦结构演变的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
ZHOU Yajie. Effect of interaction between coke and H₂O/CO₂ on coke structure evolution [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.