

钛铁矿载氧体对碱金属钾的高温吸收特性

张雨琪¹, 朱 纯¹, 徐 祺¹, 朱 清², 袁 强², 李 林¹, 孙镇坤¹, 段伦博¹

(1. 东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 211102; 2. 无锡华光环保能源集团股份有限公司, 江苏 无锡 214111)

摘 要: 载氧体辅助燃烧 (Oxygen Carrier Aided Combustion, OCAC) 技术的协同固碱潜力得到越来越多学者的关注。以天然钛铁矿提钛后的尾矿及单一组分模化物 Fe_2TiO_5 和 TiO_2 作为吸收剂, 以 KCl 和 CH_3COOK 作为模拟碱源, 在静态吸收实验装置上研究了钛铁矿尾矿对碱金属钾的高温吸收特性, 系统探究了时间、粒径、温度、质量比、气固组分等多种因素对吸收效果的影响规律, 结合 X 射线衍射仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪等表征手段, 揭示了 K 在钛铁矿表面富集和体相迁移的微观机理。结果表明, 钛铁矿尾矿在高温下具有较好的 K 吸收能力, 吸收速率随时间增长表现出先快后慢的变化趋势。在一定条件下, 减小颗粒尺寸、提高反应温度和气相中的 K 浓度, 可进一步提升钛铁矿尾矿的固碱性能。在与实际工业烟气相似的温度和碱金属浓度条件下, 钛铁矿尾矿对 K 的捕集率可达 40% 以上。钛铁矿尾矿的主相具有富 Fe 层和富 Ti 层交替排列的独特片层结构, 且相较单一组分模化物具有更复杂的形态和更优异的固碱能力。其过程为: K 首先在钛铁矿表面沉积并逐渐形成富集层, 随后通过固相扩散向内渗入, 并沿富 Ti 层深度迁移至颗粒内部; 同时, 富 Ti 层中的 Fe 逐渐向颗粒外层迁移, 并对 K 在钛铁矿中的吸收产生双重影响。此外, Cl 可通过与钛铁矿表面的 Fe 反应生成易挥发的 FeCl_2 而进一步促进钛铁矿对 K 的吸收, 钛铁矿尾矿中铁钙铝榴石等脉石相对 K 亦具有十分显著的协同吸收作用。研究结果进一步证实了 OCAC 技术的协同固碱潜力, 同时为低品位钛铁矿的资源化利用提供新思路。

关键词: 生物质燃料; 载氧体辅助燃烧; 钛铁矿尾矿; 碱金属; 钾

中图分类号: TD926; TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)10-4149-10

High-temperature absorption characteristics of potassium by ilmenite oxygen carrier

ZHANG Yuqi¹, ZHU Chun¹, XU Zhen¹, ZHU Qing², YUAN Qiang², LI Lin¹, SUN Zhenkun¹, DUAN Lunbo¹

(1. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 211102, China; 2. Wuxi Huaguang Environment & Energy Group Co., Ltd., Wuxi 214111, China)

Abstract: The synergistic alkali metals fixation potential of Oxygen Carrier Aided Combustion (OCAC) technology has attracted increasing attention. Using the tailings from natural ilmenite after titanium extraction and its individual components Fe_2TiO_5 and TiO_2 as absorbents, and KCl and CH_3COOK as simulated alkali sources, the high-temperature absorption characteristics of alkali metal potassium by ilmenite tailings were studied in a static absorption experimental setup. The effects of various factors such as time, particle size, temperature, mass ratio, and gas-solid components on the absorp-

收稿日期: 2024-04-17 修回日期: 2024-06-15 策划编辑: 钱小静 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.LC24.0425

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52276106); 江苏省科技成果转化专项资助项目 (BA2022202); 江苏省博士后科研资助计划资助项目 (2021K026A)

作者简介: 张雨琪 (1999—), 女, 江苏徐州人, 硕士研究生。E-mail: 1306886534@qq.com

通讯作者: 朱 纯 (1988—), 男, 江苏南通人, 助理研究员, 博士。E-mail: zhuchun@seu.edu.cn

引用格式: 张雨琪, 朱纯, 徐祺, 等. 钛铁矿载氧体对碱金属钾的高温吸收特性[J]. 煤炭学报, 2024, 49(10): 4149-4158.

ZHANG Yuqi, ZHU Chun, XU Zhen, et al. High-temperature absorption characteristics of potassium by ilmenite oxygen carrier[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(10): 4149-4158.



移动阅读

tion performance were systematically investigated. Techniques such as X-ray diffraction, inductively coupled plasma optical emission spectrometry scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy were used to reveal the micro-mechanisms of K enrichment on the surface and bulk phase migration within ilmenite. The results show that ilmenite tailings possess good potassium absorption capabilities at high temperatures, with the absorption rate displaying a trend of rapid increase followed by a slow decline over time. Under certain conditions, reducing particle size, increasing reaction temperature, and the concentration of K in the gas phase can further enhance the alkali fixation performance of ilmenite tailings. At the temperatures and alkali metal concentrations like those of actual industrial flue gases, ilmenite tailings can achieve a K capture rate of over 40%. The primary phase of ilmenite tailings has a unique lamellar structure composed of iron-rich and titanium-rich layers arranged alternately. Compared to single-component model substances, it has a more complex morphology and superior alkali fixation capabilities. The process involves an initial deposition of K on the ilmenite surface, forming an enriched layer, followed by a solid-phase diffusion inward and migration deep into the particle along the titanium-rich layers. Fe in the titanium-rich layers migrates synchronously outward, doubly impacting the absorption of K in ilmenite. Additionally, Cl can further promote the absorption of K in ilmenite by reacting with Fe on the surface to form volatile FeCl_2 . Minerals such as almandine calcian in ilmenite tailings also show a significant synergistic absorption of K. The findings further confirm the synergistic alkali metals fixation potential of OCAC technology, while also offering new insights into the resource utilization of low-grade ilmenite.

Key words: biomass fuel; oxygen carrier aided combustion; ilmenite tailings; alkali metals; potassium

生物质作为一种可再生清洁零碳燃料,已成为全球能源转型的主要方向,对我国实现“双碳”战略目标具有重要意义^[1-2]。循环流化床技术是生物质高效清洁燃烧的主要方式之一,具有燃料适应性强、污染物控制成本低、负荷调节范围宽等优势^[3]。然而,生物质燃料中富含钾等碱金属,可与硅等元素反应生成低熔点共聚物^[4],进而诱发受热面积灰腐蚀、床料烧结团聚等严重问题,限制了生物质锅炉蒸汽参数的提高,成为制约其安全经济运行的关键因素^[5-6]。

目前,针对生物质锅炉结渣沾污的防范举措包括燃料预处理、运行参数优化、耐腐受热面涂覆、炉内添加抑制剂等^[7-11]。其中,炉内添加剂技术因设备改造小、操作简易、适用性好等优势而受到重点关注。添加剂的作用机制主要包括降低结焦层强度(如硝酸盐、硼砂等)^[12]、提高灰分熔融特征温度(如硅铝酸盐、磷酸钙等)^[13-15]以及减少酸性气体(如石灰石等)^[16]。然而,影响添加剂性能的因素多而复杂,缺乏系统深入的认知,致使在实际工业应用时无法对添加剂进行充分利用,成本较高^[17]。因此,添加剂对燃料燃烧特性的影响及其技术经济性,已成为当前炉内添加剂的重要考量因素。

载氧体辅助燃烧(Oxygen Carrier Aided Combustion, OCAC)概念最早由瑞典查尔莫斯理工大学 THUNMAN 等^[18]提出,该技术以载氧体活性床料部分或完全取代流化床中的惰性床料,通过载氧体在炉内不同区域间不断进行“供氧助燃”和“吸氧再生”循环,改善氧元素的时空分布,从而实时响应炉内各处燃料燃

烧的需求,即可在较低过量空气系数条件下实现 CO 等未燃尽气体的低浓度排放^[18],显著提高整体燃烧效率^[18-19]、燃烧稳定性^[18]和综合氧利用率^[20-21]。

近年来,OCAC 技术逐渐显现出炉内协同固碱潜力。CORCORAN 等^[22-23]以钛铁矿为载氧体,在 12 MW_{th} 循环流化床中试装置上开展了生物质燃烧实验,发现在 OCAC 条件下,燃料中的 K 可深度扩散至钛铁矿颗粒内部,并形成不易浸出的稳定结构。GARCIA 等^[24]在 30 kW_{th} 鼓泡流化床上进行了烟煤和秸秆混烧实验,结果表明钛铁矿作为床料时倾向形成高熔点化合物($\text{KTi}_8\text{O}_{16}$),其结构松散易碎,可降低床料团聚风险。SCHNEIDER 等^[25]在 45 kW_{th} 鼓泡流化床热电联产装置上将一半惰性床料替换为钛铁矿,并开展长达 530 h 的 OCAC 连续实验,基于 SEM 表征同样观测到 K 向钛铁矿颗粒内部扩散的现象,并认为钛铁矿对 K 的吸收与颗粒的活性、孔隙度及局部 TiO_2 含量有关。LU 等^[26]在小型流化床反应器上系统探究了温度、气氛、K 的赋存形态等因素对钛铁矿固钾能力的影响规律,认为 $\text{KTi}_8\text{O}_{16}$ 是钛铁矿固钾的唯一产物,其熔点超过 1 280 °C,运行 25 h 后钛铁矿对注入 K 的捕集率仍高达 35%。由此可见,钛铁矿在改善燃烧的同时可实现炉内原位固碱已得到广泛认可,但现有研究对影响钛铁矿固 K 的关键因素仍认识不足,高温条件下钛铁矿的结构演化及其对 K 的控制机理尚不明确。

笔者以天然钛铁矿提钛后的尾矿及其单一组分模化物 Fe_2TiO_5 和 TiO_2 作为吸收剂,以 KCl 和 CH_3COOK 分别作为模拟碱源,探究了静态条件下吸收时间、颗

粒尺寸、温度、质量比、气固组分等因素对吸收剂固碱效果的影响规律, 利用 ICP-OES 定量分析了不同条件下钛铁矿尾矿对 K 的吸收潜力, 结合 XRD 和 SEM-EDS 等分析手段对钛铁矿的物相组成、结构特征和元素分布进行表征, 阐释了 K 在钛铁矿表面富集和体相迁移的机理, 为 OCAC 技术的推广应用提供理论支撑。

1 实验材料和方法

1.1 样品与表征

钛铁矿尾矿取自连云港地区天然钛铁矿提钛后的产物, 经水洗、干燥、破碎后, 筛分至一定粒径范围备用, 其化学成分采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, AX-10S MAX 型) 进行测定, 钛铁矿尾各成分质量分数分别为 Fe_2O_3 33.09%, TiO_2 10.96%, SiO_2 25.86%, Al_2O_3 13.83%, CaO 6.71%, MgO 5.18%, Na_2O 3.22%。以粒径范围 0.048~0.075 mm 的钛铁矿尾矿为例, 提钛后的钛铁矿尾矿 Fe 含量较高, Ti 含量则低于天然矿石, Si、Al、Ca 等杂质元素含量显著高于国外报道^[18, 22-23, 27]。选用分析纯 FeTiO_3 (纯度 $\geq 99.9\%$) 和金红石相 TiO_2 (纯度 $\geq 99.8\%$) 试剂为单一组分模化物, 与钛铁矿尾矿进行对比并验证其固碱特性。上述样品均在 915 °C 条件下恒温煅烧 3 h, 以保证充分氧化后再进行固碱实验。以 KCl (纯度 $\geq 99.5\%$) 和 CH_3COOK (纯度 $\geq 99.0\%$) 分别作为模拟碱源。

钛铁矿尾矿等固体样品的物相组成采用 X 射线衍射仪 (XRD, Smartlab 9 型) 表征, 扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度 $2(^\circ)/\text{min}$ 。碱吸收后样品经消解处理后, 其碱金属质量分数采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 730 型) 进行定量分析。实验获得的固体

样品均匀分散并固化在环氧树脂中, 再经切片、打磨和抛光处理, 样品剖面的微观形貌和元素分布分别采用扫描电子显微镜 (SEM, Versa™ 3D 型) 和 X 射线能谱仪 (EDS, Octane Plus 型) 进行表征。

1.2 实验装置和方法

钛铁矿尾矿等固体样品对碱金属的吸收实验在自主设计的静态吸收实验装置上进行, 如图 1 所示。利用内外 2 层大小不同的刚玉坩埚将钛铁矿与碱金属盐分开放置, 以更好地模拟碱金属与吸收剂间的气固作用过程。称量 300 mg 固体吸收剂置于内层小坩埚中, 与吸收剂呈一定质量比的碱金属盐粉末则置于外层大坩埚中, 外层大坩埚上设置密封盖以减少碱金属的逸散。整套反应器置于马弗炉中加热, 高温下碱金属盐分解或直接气化形成碱金属气氛, 并被小坩埚内的吸收剂吸收, 一定时间后取出样品用于后续表征分析。实验工况见表 1。

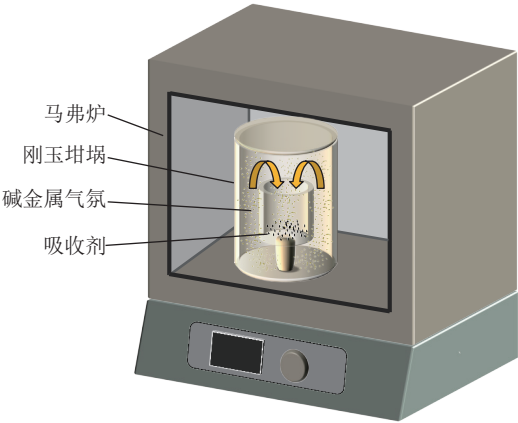


图 1 静态吸收实验装置

Fig.1 Diagram of static absorption experimental apparatus

表 1 静态吸收实验工况

Table 1 Static absorption experimental conditions

样品	粒径/mm	碱金属	温度/°C	K元素与样品的质量比	吸收时间/h
钛铁矿尾矿	0.048~0.075	KCl	850	2.61	24
		CH_3COOK	850	2.61	3、12、24、48
		CH_3COOK	700、750、800、 850、900	2.61	24
		CH_3COOK	850	0.03、0.05、0.16、 0.49、0.82、2.61	24
	0.105~0.125	CH_3COOK	850	2.61	24
	0.15~0.17	CH_3COOK	850	2.61	24
	0.25~0.35	CH_3COOK	850	2.61	24
Fe_2TiO_5	约0.15	KCl	850	2.61	24
		CH_3COOK	850	2.61	24
TiO_2	0.048~0.075	KCl	850	2.61	24
		CH_3COOK	850	2.61	24

吸收剂中 K 的质量分数 ω 和吸收剂对 K 的捕集率 ε 按式 (1)、(2) 计算:

$$\omega = \frac{VI\alpha}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{m\omega}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, V 为消解液定容体积, L; I 为消解液稀释后 K 的质量浓度, mg/L; α 为稀释系数; m_s 为所取固体吸收剂质量, mg; m 为反应器中固体吸收剂的总质量, mg; m_0 为反应器中 K 的初始添加质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 物相组成

钛铁矿尾矿样品煅烧前后的 XRD 表征结果如

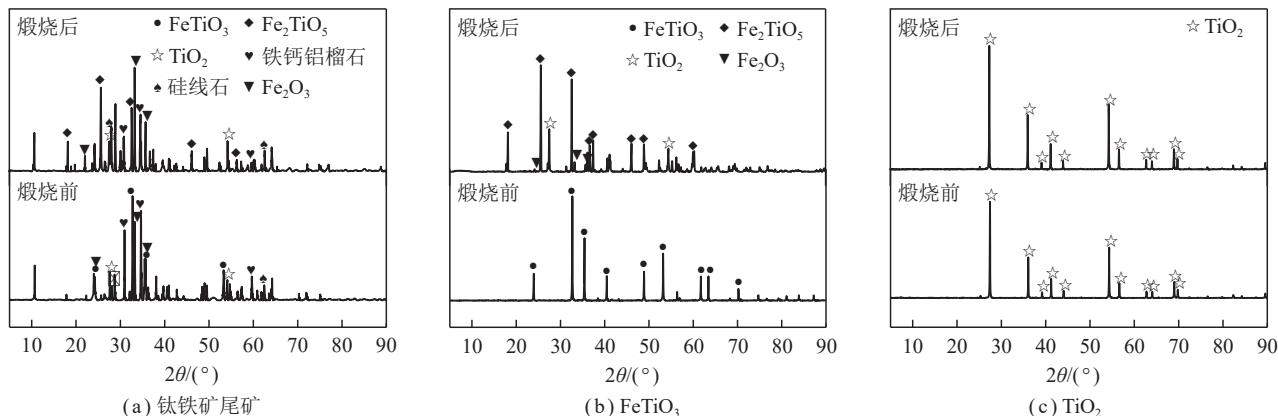


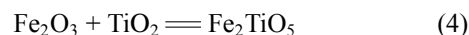
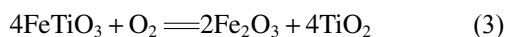
图2 钛铁矿尾矿、FeTiO₃、TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig.2 X-Ray diffraction patterns of ilmenite tailings, Fe₂TiO₅ and TiO₂

2.1.2 微观形貌和元素分布

煅烧前后的钛铁矿样品具有相似的微观形貌,其剖面呈现富 Fe 层和富 Ti 层交替排列的片层结构^[30-31],如图 3(a) 所示。高温下钛铁矿中的 Fe 和 Ti 呈无序分布并具有赤铁矿结构,形成 FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体,随着温度的下降,固溶体出溶,赤铁矿片晶在钛铁矿中析出并与钛铁矿形成贫连生体^[32],即上述交替片层结构。长时间高温煅烧可消除颗粒内孔隙并促使各矿相分布更为均匀^[33],因此煅烧后的钛铁矿样品剖面呈现更致密的微观形貌。值得注意的是,钛铁矿近表面的 Fe 经煅烧后倾向于向颗粒表面迁移,并在颗粒表面形成 Fe 壳层。Fe 在钛铁矿中外迁的驱动力一方面来自氧势梯度^[24],另一方面由颗粒内部反应锋面的剧烈氧化放热和局部压力急剧增大提供^[33]。钛铁矿伴生的铁钙铝榴石等脉石相颗粒较为稳定,其微观形貌在高温煅烧前后未见明显变化,剖面上 Ca、Si、Al、Fe 等元素分布十分均匀,如图 3(b) 所示。钛铁矿主相

图 2(a) 所示。煅烧前钛铁矿尾矿可同时观察到 FeTiO₃ 主相及铁钙铝榴石、硅线石等脉石相的特征衍射峰,与 XRF 表征结果相互印证。经高温充分氧化后,FeTiO₃ 的特征衍射峰被 Fe₂TiO₅ 取代,同时可观察到更为显著的 Fe₂O₃ 和金红石相 TiO₂ 特征衍射峰,这与前人提出的钛铁矿氧化反应机理相符^[28],如式 (3)、式 (4) 所示。煅烧前后脉石相各组分则未发生明显变化。



FeTiO₃ 煅烧前后的 XRD 谱图如图 2(b) 所示,其氧化前后的物相组成与钛铁矿尾矿主相一致,晶格参数也完全相同,体现了 FeTiO₃ 与钛铁矿对比的可参考性。金红石相 TiO₂ 具有热力学稳定性^[29],高温煅烧未改变其晶型,如图 2(c) 所示。

独特的片层结构和元素分布,以及伴生的脉石相,对碱金属的富集和在颗粒内迁移均具有重要影响,下文将详细阐述。

FeTiO₃ 表现出与钛铁矿不同的微观形貌和元素分布,如图 3(c) 所示,煅烧前 Fe、Ti、O 等元素分布较为均匀,颗粒内部含有一定数量的气孔。高温煅烧后颗粒结构发生坍塌,并产生大量相互连通的孔道,Fe 和 Ti 实现相分离,Ti 元素向颗粒内部聚集,而 Fe 则在颗粒内外表面富集,形成比钛铁矿更显著的 Fe 壳层。金红石相 TiO₂ 煅烧前存在明显的分层现象,如图 3(d) 所示。外层结构疏松,孔隙发达,内层质地致密。煅烧后 TiO₂ 样品的分层现象消失,整体结构更趋于均质化。

2.2 静态吸收实验结果与分析

2.2.1 吸收时间的影响

钛铁矿尾矿吸收碱金属效果随时间的变化情况如图 4 所示,在碱过量条件下,钛铁矿尾矿对 K 的吸

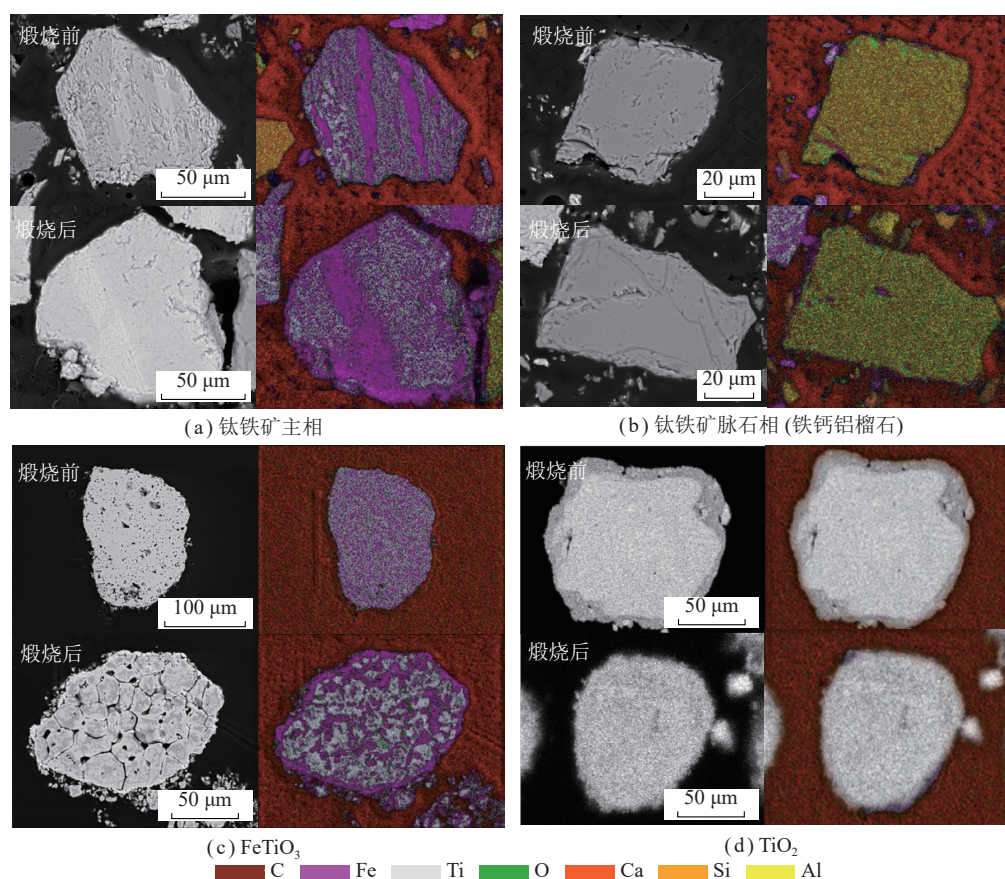


图 3 煅烧前后样品颗粒剖面的元素分布

Fig.3 Elemental distribution of the sample cross-section before and after calcination

收具有明显的时间依赖性。吸收 3 h 后, 钛铁矿尾矿中 K 的质量分数为 0.25%, 捕集率为 0.10%; 12、24 h 后 K 质量分数分别增加至 1.79% 和 5.51%, 捕集率分别增加至 0.68% 和 2.11%, 48 h 后样品中 K 的质量分数可达 10.23%, 捕集率相应提升至 3.90%。K 的吸收速率表现出先快后慢的变化趋势。

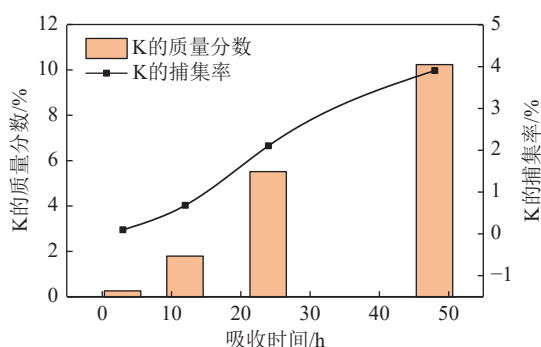


图 4 不同吸收时间下样品对 K 的吸收情况

Fig.4 Absorption of K by samples at different absorption times

不同吸收时间下钛铁矿的 SEM-EDS 表征如图 5 所示。在吸收 3 h 的样品中, K 在钛铁矿颗粒表面呈点状富集, 局部 K 的质量分数可达 7.88%, 少量 K 已

迁移至颗粒内部, 并主要分布在富 Ti 层, 内部 K 含量最高可达 3.06%。吸收 24 h 后, K 在 Fe_2TiO_5 的表面形成了明显的富集层, 厚度约为 5 μm , 其中渗入颗粒内部 3 μm , 富集层中 K 的质量分数接近 10%, 颗粒内富 Ti 层中 K 的含量有所提高且分布更为均匀, 整体质量分数约为 7%, 富 Fe 层中 K 的含量则呈“断崖式”下降, 表现出 K 对 Ti 的亲 and 性。值得注意的是, 此时颗粒内富 Ti 层中的 Fe 含量有所降低。吸收 48 h 后, 颗粒外表面形成明显的 Fe 壳层, 进一步验证了 Fe 向颗粒外迁移的趋势。Fe 壳层附近区域可明显观察到 K 的富集, 质量分数超过 10%, 颗粒内部整体 K 含量进一步提升。由此可见, 在吸收初期, K 首先在钛铁矿表面富集, 并通过富 Ti 层向颗粒内部迁移, 在外层分压升高的驱动下, K 向颗粒内的迁移速率有所提高; 随着吸收进行, 钛铁矿内 Fe 逐渐向外迁移并在颗粒表面形成壳层, 对 K 向颗粒内的迁移产生阻碍效应, 同时 K 沿着富 Ti 层向内迁移的速度因浓度梯度变低而下降, 因此整体吸收速率有所降低, 与图 4 所示变化趋势一致。

2.2.2 颗粒尺寸的影响

不同颗粒尺寸钛铁矿尾矿碱金属吸收效果随时

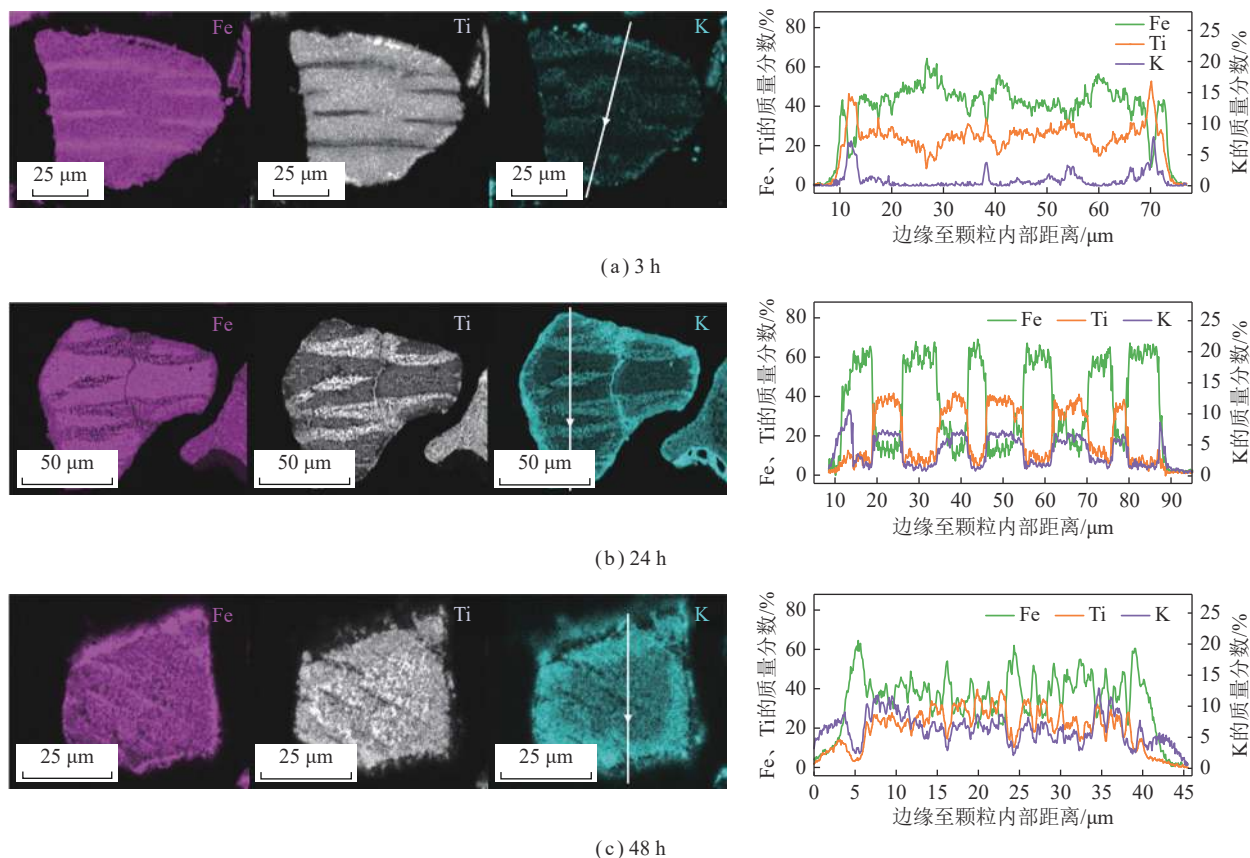


图5 不同吸收时间样品颗粒剖面的元素分布

Fig.5 Elemental distribution in the cross-sections of samples at different absorption times

间的变化情况如图6所示。在相同吸收时间内, 钛铁矿尾矿样品中K的质量分数随粒径减小而逐渐增大, 且随着吸收时间的延长, 这种差距逐渐扩大。经24 h作用后, 粒径在0.048~0.075 mm的钛铁矿尾矿样品中碱金属质量分数可达5.52%, 而粒径范围0.25~0.35 mm的样品仅有2.67%。一方面, 颗粒尺寸越小, 其比表面积越大, 具有明显更快的反应动力学参数, 更利于K在颗粒表面的吸附和富集, 为K向颗粒内部传递提供了先决条件。另一方面, 较小粒径颗粒的表面能相对较高, 表面原子配位数不足, 可为K在颗粒表面的锚定提供更多活性位点, 同时扩散至表面的

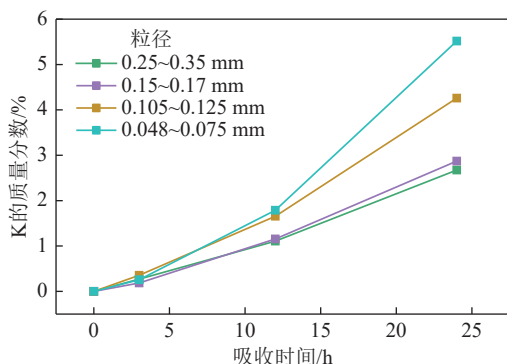


图6 不同粒径样品对K的吸收情况

Fig.6 Absorption of K by samples of different particle sizes

Fe元素相对更难形成完整封闭壳层, 有效缓解了K穿透Fe壳层的阻力, 因而在钛铁矿尾矿中的质量分数有所增加。

鉴于OCAC技术采用的矿石载氧体活性床料密度显著高于传统惰性床料, 在相同流化风速条件下床料粒径将适当降低, 从而提升炉内固碱效果。

2.2.3 温度的影响

钛铁矿尾矿吸收碱金属效果随温度的变化情况如图7所示。在本研究的温度范围内, 钛铁矿尾矿对K的吸收量随温度升高而逐渐增加, 700℃时样品内K的质量分数为1.22%, 900℃时K的质量分数可达8.56%, 约提高了6倍, K的捕集率也从0.46%提高到了3.24%。一方面, 更高温度条件下, K与钛铁矿尾矿的化学反应速率更高, 促进了钛铁矿尾矿对K的吸收和固定, 这与LU等^[26]报道的结果趋势一致。另一方面, 由Antoine方程可知, 物质的饱和蒸气压与温度成单调递增关系, 随温度升高, 更多K逸散至气相中, 增加了K向颗粒表面富集的驱动力。

生物质流化床燃烧的炉膛温度通常在850℃到900℃之间, 钛铁矿尾矿在此温度区间内表现出的可观的K吸收能力, 证明了其在生物质OCAC过程中作为碱金属吸收剂的可行性。当偏离设计工况运行

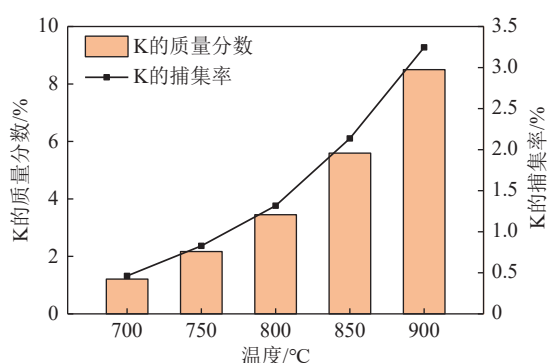


图 7 不同温度下样品对 K 的吸收情况

Fig.7 Absorption of K by samples at different temperatures

时, 炉膛温度可能有所降低, 此时可考虑提高钛铁矿在床料中的份额以保证碱吸收的效果。

2.2.4 K 与钛铁矿质量比的影响

图 8 显示了碱金属与钛铁矿尾矿的质量比对钛铁矿尾矿吸收碱金属效果的影响。在钛铁矿尾矿样品质量和吸收时间相同的条件下, 随着初始 K 投入量的增加, 钛铁矿尾矿中 K 的质量分数先迅速增加, 后增速变缓, 逐渐趋于平稳。当 K 用量较低时, 反应器内气相中的 K 未完全达到饱和, K 的捕集率相对较高; 随着 K 用量的增加, 气相中 K 的浓度逐渐上升, 更大的浓度梯度促进了颗粒对 K 的吸收速率, K 的捕集率则快速下降; 当初始 K 投入量超过一定数值时, 气相中 K 的浓度达到饱和, 再持续增加初始 K 投入量对气相中的 K 浓度几乎不再产生影响, 相应地钛铁矿尾矿对 K 的吸收量也趋于平稳。在实际工业应用的过程中, 炉内碱金属浓度相对较低, 远未达到饱和状态, 在本实验 K 与样品质量比较低的工况条件下, 钛铁矿尾矿对 K 的捕集率高于 40%, 表现出优异的固碱能力。

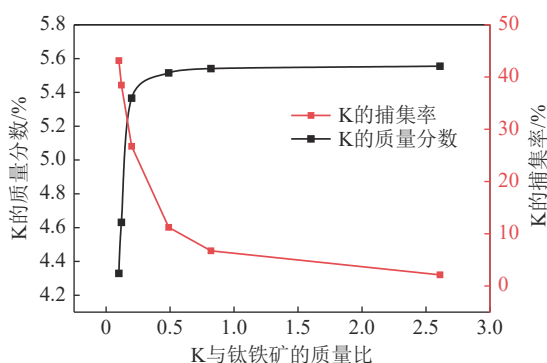


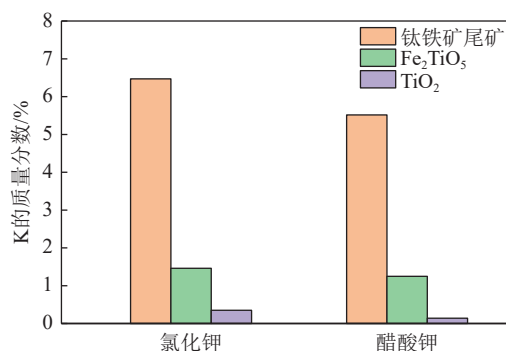
图 8 不同质量比下样品对 K 的吸收情况

Fig.8 Absorption of K by samples at different mass ratios

2.2.5 气固组分对 K 的吸收效果

高温煅烧后的钛铁矿尾矿、 Fe_2TiO_5 、 TiO_2 三种样品对 K 的吸收量如图 9 所示。经 24 h 与 KCl 和 CH_3COOK 单独作用后, 钛铁矿尾矿中 K 的质量分数

分别可达 6.47% 和 5.52%, Fe_2TiO_5 中 K 的质量分数分别为 1.46% 和 1.25%, TiO_2 中 K 的质量分数仅为 0.35% 和 0.14%。尽管单一组分氧化物与钛铁矿尾矿中对应组分的晶体结构完全相同, 且 K 在钛铁矿中主要分布于富 Ti 层, 但 Fe_2TiO_5 和 TiO_2 均未表现出如钛铁矿尾矿一样较高的 K 吸收性能。

图 9 钛铁矿尾矿、 Fe_2TiO_5 和 TiO_2 对 K 的吸收情况Fig.9 Absorption of K by ilmenite tailings, Fe_2TiO_5 , and TiO_2

Fe_2TiO_5 颗粒剖面的元素分布如图 10(a) 所示, 经 24 h 作用后, K 已完全迁移至 Fe_2TiO_5 颗粒的内部, 并和 Ti 的分布有较强的相关性, 富 Ti 区域中 K 的分布较为均匀, 这与钛铁矿样品表现的规律基本一致。然而, Fe_2TiO_5 颗粒质地相较钛铁矿更为致密, 内外表面的 Fe 壳层结构也更为显著, 这极大限制了 K 在本样品中的吸收, 因此样品中 K 的质量分数整体低于钛铁矿尾矿。K 在 TiO_2 颗粒内的分布如图 10(b) 所示, K 多富集于 Ti 含量相对更高的有限区域, 这意味着钛铁矿的富 Ti 层与 TiO_2 结构有较大差异。

此外, 本实验所选用的钛铁矿尾矿样品含有一定比例的脉石相, 如铁钙铝榴石、硅线石等, 对 K 也有较为明显的吸收效果, 如图 10(c)、(d) 所示。铁钙铝榴石吸收 K 后, 形成约 10 μm 厚度的富 K 壳层, 而样品内部则几乎没有 K。富 K 壳层的外部被 3 μm 左右的 Ca 壳层包裹。这种结构不仅保证了颗粒对 K 的捕集, 而且颗粒外的 Ca 壳层可阻止颗粒间碱金属的接触和反应, 从而有效防止颗粒团聚等不利后果的发生。硅线石吸收 K 后产生明显的裂纹, K 可在硅线石内部有效富集, 但硅线石在钛铁矿尾矿中含量较低, 因此对整体 K 吸收的贡献十分有限。需要特别指出的是, 以 Si、Al、Ca 等元素为主的脉石相对钛铁矿尾矿吸收碱金属有非常显著的协同作用, 表明即便采用品位不高的尾矿样品, 也能起到较好的炉内固碱效果, 体现了 OCAC 技术具有较强的经济性。

除吸收剂固体组分外, 本文还考虑了 K 的形态对固碱效果的影响。当以 KCl 为模拟碱源时, 3 种固体

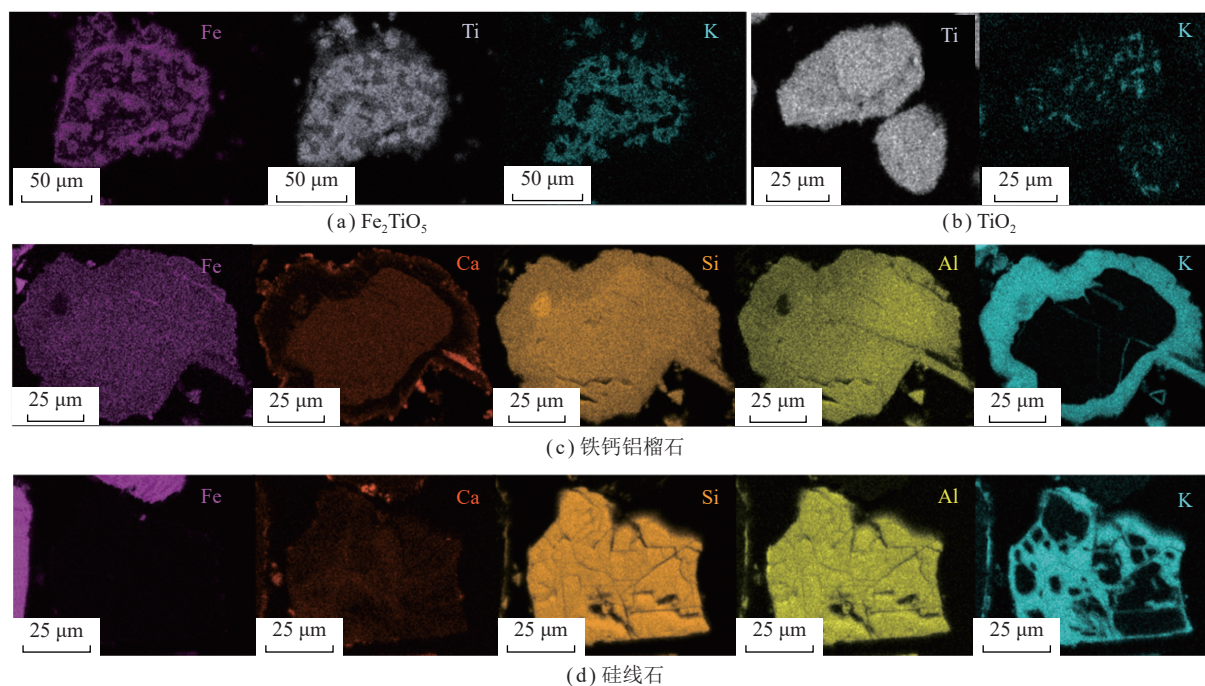


图 10 不同样品剖面的元素分布

Fig.10 Elemental distribution in the cross-sections of different samples

样品均表现出优于 CH_3COOK 为模拟碱源时的固碱性能。 KCl 的熔点为 790°C , CH_3COOK 在 $400\sim 520^\circ\text{C}$ 范围内即可发生分解生成 K_2CO_3 ^[34], 而 K_2CO_3 的熔点相对 KCl 更高, 因此 KCl 在高温下优先气化, 更有利于钛铁矿尾矿对 K 的吸收。另一方面, 碱金属氯盐可与 Fe_2O_3 等金属氧化物反应生成具有高蒸汽压的 FeCl_2 ^[35], 诱导 Fe 向钛铁矿表面迁移并逸散, 减少 Fe 在颗粒表面的积聚, 从而促进了吸收剂对 K 的吸收。而在 SEM-EDS 表征结果中, 几乎所有颗粒上均未检测到明显的 Cl 元素信号, 进一步验证了在碱吸收过程中, Cl 以某种低沸点物质的形式从颗粒表面逸出。

2.3 钛铁矿对 K 的吸收机理

基于钛铁矿碱吸收实验和相关表征结果, 本文提出了 K 在钛铁矿表面富集和体相迁移的机理, 如图 11 所示。气相中的 K 首先在钛铁矿颗粒表面沉积, 由点状富集至逐渐形成富集层。随后, 表面富集的 K 通过固相扩散作用^[36-38]向颗粒内渗入, 富集层厚度逐渐扩

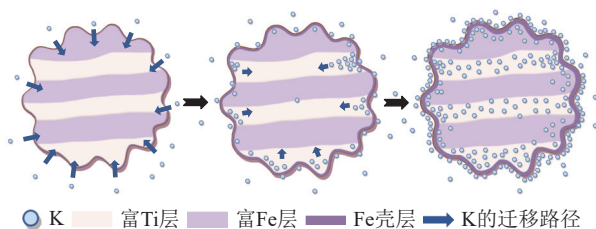


图 11 K 在钛铁矿表面富集和体相迁移的机理示意图

Fig.11 Schematic diagram of K migration and diffusion in ilmenite

大。同时, K 沿富 Ti 层向颗粒内部深度迁移。在此过程中, 钛铁矿富 Ti 层中的 Fe 逐渐向表面迁移, 所产生的晶格缺陷为 K 向颗粒内的扩散提供了迁移通道, 但当 Fe 逐渐在颗粒表面形成封闭壳层后, 其对颗粒表面富集的 K 向颗粒内扩散则起到一定阻碍作用。进入颗粒内的 K 最终均匀分布于富 Ti 层并形成熔点较高的稳定产物, 直至达到吸收饱和。

3 结 论

(1) 钛铁矿尾矿具有较好的高温固碱性能。其对 K 的吸收速率随时间增长表现出先快后慢的变化趋势。颗粒尺寸更小的钛铁矿尾矿固碱性能更优, 且随时间增长优势逐渐扩大。在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 温度区间内, 钛铁矿尾矿对 K 的吸收量随温度升高而逐渐增加。随着 K 添加量的增加, 钛铁矿尾矿中 K 的质量分数先迅速增大再逐渐趋于平稳。在与实际工业烟气相似的温度和 K 浓度条件下, K 的捕集率可达 40% 以上。

(2) 气固组分对钛铁矿的固碱特性具有重要影响。钛铁矿中的富 Ti 层展现出远优于单一组分模化物的固 K 能力, 而铁钙铝榴石、硅线石等脉石相也具有较好的协同固碱作用, 这意味着品位较低的钛铁矿亦具有较好的 OCAC 工业应用前景。 KCl 条件下钛铁矿对 K 的吸收效果优于 CH_3COOK , 这主要是 Cl 与钛铁矿中的 Fe 反应生成易挥发的 FeCl_2 导致, 一定程度上减小了 Fe 壳层对 K 向颗粒内扩散的影响。

(3) 钛铁矿对 K 的吸收过程包括表面吸附和体相

迁移两个阶段。气相中的 K 首先在颗粒表面沉积并逐渐形成富集层, 随后通过固相扩散向颗粒内部渗入, 并沿富 Ti 层深度迁移, 直至均匀分布并形成熔点较高的稳定产物。富 Ti 层中 Fe 向颗粒外的迁移对 K 在钛铁矿中的吸收具有重要影响。

参考文献(References):

- [1] 马隆龙, 唐志华, 汪丛伟, 等. 生物质能研究现状及未来发展策略[J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 434–442.
MA Longlong, TANG Zhihua, WANG Congwei, et al. Research status and future development strategy of biomass energy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 434–442.
- [2] 毛健雄, 郭慧娜, 吴玉新. 中国煤电低碳转型之路: 国外生物质发电政策/技术综述及启示[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(3): 1–11.
MAO Jianxiong, GUO Huina, WU Yuxin. Road to low-carbon transformation of coal power in China: a review of biomass co-firing policies and technologies for coal power abroad and its inspiration on biomass utilization[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 1–11.
- [3] 吕俊复, 蒋菱, 柯希玮, 等. 碳中和背景下循环流化床燃烧技术在中国的发展前景[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 514–522.
LYU Junfu, JIANG Ling, KE Xiwei, et al. Future of circulating fluidized bed combustion technology in China for carbon neutralization[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 514–522.
- [4] 刘洋, 刘正宁, 谭厚章, 等. 生物质灰结渣机理研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(5): 895–899.
LIU Yang, LIU Zhengning, TAN Houzhang, et al. Mechanism of biomass ash slagging[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(5): 895–899.
- [5] 张东旺, 范浩东, 赵冰, 等. 国内外生物质能源发电技术应用进展[J]. 华电技术, 2021, 43(3): 70–75.
ZHANG Dongwang, FAN Haodong, ZHAO Bing, et al. Development of biomass power generation technology at home and abroad[J]. Huadian Technology, 2021, 43(3): 70–75.
- [6] 吕俊复, 周托, 张扬, 等. 碳中和目标下循环流化床锅炉技术的展望[J]. 动力工程学报, 2022, 42(11): 1005–1012.
LÜ Junfu, ZHOU Tuo, ZHANG Yang, et al. Prospect of the circulating fluidized bed boiler technology for the goal of carbon neutralization[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2022, 42(11): 1005–1012.
- [7] 任晓平, 唐欣彤, 孙晓婷, 等. 生物质成型燃料循环流化床燃烧技术探讨[J]. 应用能源技术, 2019(1): 17–19.
REN Xiaoping, TANG Xintong, SUN Xiaoting, et al. Discussion on combustion technology of circulated fluidized bed for biomass formed fuel[J]. Applied Energy Technology, 2019(1): 17–19.
- [8] NIU Y Q, GONG Y H, ZHANG X, et al. Effects of leaching and additives on the ash fusion characteristics of high-Na/Ca Zhundong coal[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(4): 1115–1122.
- [9] ZHENG Z M, WANG H, GUO S, et al. Fly ash deposition during oxy-fuel combustion in a bench-scale fluidized-bed combustor[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(8): 4609–4616.
- [10] 王进卿, 袁益超, 池作和, 等. 防结渣复合陶瓷涂层在燃用准东煤锅炉上的应用研究[J]. 动力工程学报, 2017, 37(1): 7–12.
WANG Jinqing, YUAN Yichao, CHI Zuohe, et al. Application of anti-slagging composite ceramic coating in a Zhundong coal-fired boiler[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2017, 37(1): 7–12.
- [11] 李志峰, 种振宇, 林七女. 生物质锅炉受热面的防腐研究[J]. 工业锅炉, 2017(4): 16–18.
LI Zhifeng, CHONG Zhenyu, LIN Qinv. Study on anticorrosion of biomass-fired boiler[J]. Industrial Boiler, 2017(4): 16–18.
- [12] 张磊. 除焦剂在大型火电机组锅炉的应用与研究[J]. 华电技术, 2016, 38(4): 18–21, 78.
ZHANG Lei. Application and research of decoking agent in large thermal power boilers[J]. Huadian Technology, 2016, 38(4): 18–21, 78.
- [13] WANG Q, HAN K H, WANG J M, et al. Influence of phosphorous based additives on ash melting characteristics during combustion of biomass briquette fuel[J]. Renewable Energy, 2017, 113: 428–437.
- [14] MAJ I, MATUS K. Aluminosilicate clay minerals: Kaolin, bentonite, and halloysite as fuel additives for thermal conversion of biomass and waste[J]. Energies, 2023, 16(11): 4359.
- [15] STEENARI B M, LUNDBERG A, PETTERSSON H, et al. Investigation of ash sintering during combustion of agricultural residues and the effect of additives[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(11): 5655–5662.
- [16] 陈刚, 康顺顺, 赵坤, 等. 生物质燃烧过程中结焦、积灰及腐蚀形成机理及其抑制剂开发研究进展[J]. 新能源进展, 2022, 10(4): 305–315.
CHEN Gang, KANG Shunshun, ZHAO Kun, et al. Recent advances in the formation mechanism of slagging, fouling, and corrosion during biomass combustion and the development of inhibitors[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2022, 10(4): 305–315.
- [17] 朱晨婷. 悬浮反应条件下高岭土捕集含碱蒸气的实验和模型研究[D]. 南京: 东南大学, 2021: 2.
ZHU Chenting. Experimental and modeling study on the capture of alkali vapor by kaolin under suspension reaction conditions[D]. Nanjing: Southeast University, 2021: 2.
- [18] THUNMAN H, LIND F, BREITHOLTZ C, et al. Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MWth circulating fluidized-bed boiler[J]. Fuel, 2013, 113: 300–309.
- [19] RYDÉN M, HANNING M L, LIND F. Oxygen carrier aided combustion (OCAC) of wood chips in a 12 MWth circulating fluidized bed boiler using steel converter slag as bed material[J]. Applied Sciences, 2018, 8(12): 2657.
- [20] RYDÉN M, HANNING M L, CORCORAN A, et al. Oxygen carrier aided combustion (OCAC) of wood chips in a semi-commercial circulating fluidized bed boiler using manganese ore as bed material[J]. Applied Sciences, 2016, 6(11): 347.
- [21] LIND F, CORCORAN A, THUNMAN H. Validation of the oxygen buffering ability of bed materials used for OCAC in a large scale CFB boiler[J]. Powder Technology, 2017, 316: 462–468.
- [22] CORCORAN A, KNUTSSON P, LIND F, et al. Mechanism for mi-

- gration and layer growth of biomass ash on ilmenite used for oxygen carrier aided combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(8): 8845–8856.
- [23] CORCORAN A, MARINKOVIC J, LIND F, et al. Ash properties of ilmenite used as bed material for combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7672–7679.
- [24] GARCIA E, LIU H. Ilmenite as alternative bed material for the combustion of coal and biomass blends in a fluidised bed combustor to improve combustion performance and reduce agglomeration tendency[J]. *Energy*, 2022, 239: 121913.
- [25] SCHNEIDER T, MOFFITT J, VOLZ N, et al. Long-term effects of ilmenite on a micro-scale bubbling fluidized bed combined heat and power pilot plant for oxygen carrier aided combustion of wood[J]. *Applied Energy*, 2022, 314: 118953.
- [26] LU D Y, TAN Y W, DUCHESNE M A, et al. Potassium capture by ilmenite ore as the bed material during fluidized bed conversion[J]. *Fuel*, 2023, 335: 127008.
- [27] SCHNEIDER T, KRUMREIN J, MÜLLER D, et al. Investigation of the oxygen supply and distribution in a bubbling fluidized bed by using natural ilmenite for oxygen carrier aided combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(15): 12352–12366.
- [28] FU X, WANG Y, WEI F. Phase transitions and reaction mechanism of ilmenite oxidation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41(5): 1338–1348.
- [29] LI Y L, ISHIGAKI T. Thermodynamic analysis of nucleation of anatase and rutile from TiO_2 melt[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 242(3–4): 511–516.
- [30] SUN Z K, LU D Y, RIDHA F N, et al. Enhanced performance of ilmenite modified by CeO_2 , ZrO_2 , NiO , and Mn_2O_3 as oxygen carriers in chemical looping combustion[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 303–315.
- [31] RIDHA F N, DUCHESNE M A, LU X A, et al. Characterization of an ilmenite ore for pressurized chemical looping combustion[J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 323–333.
- [32] 彭程, 周迎春, 李国杰, 等. 还原焙烧—磁选工艺回收马拉维某钛粗精矿中的钛和铁[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(1): 150–157.
- PENG Cheng, ZHOU Yingchun, LI Guojie, et al. Recovery of titanium and iron from titanium rough concentrate in Malawi by reduction roasting-magnetic separation process[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(1): 150–157.
- [33] CHEN L Y, LIU D C, XUE J, et al. Mechanism of phase segregation in ilmenite oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147921.
- [34] AFZAL M, AHMAD H, MAHMOOD F. Decomposition kinetics of metal acetates[J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 1991, 13(4): 219–22.
- [35] GRABKE H J, REESE E, SPIEGEL M. The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits[J]. *Corrosion Science*, 1995, 37(7): 1023–1043.
- [36] 毛纪鹏, 乔怡娜, 熊健, 等. 改性生物炭固定土壤中重金属机理的研究进展[J]. *应用化工*, 2024, 53(3): 722–726, 730.
- MAO Jipeng, QIAO Yina, XIONG Jian, et al. Advances in research on the mechanism of modified biochar to immobilize heavy metals in soil[J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(3): 722–726, 730.
- [37] ZHANG Y N, ZHANG Y J, AKAKURU O U, et al. Research progress and mechanism of nanomaterials-mediated *in situ* remediation of cadmium-contaminated soil: a critical review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104: 351–364.
- [38] HELMUT M. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes [M]. Berlin: Springer Verlag, 2014, 27–53.