

基于化学链制氧的加热炉富氧燃烧系统构建及分析

王 坤, 王鸿洁, 魏 佳, 张可牧
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 基于化学链制氧原理构架了加热炉富氧燃烧系统,以解决富氧燃烧氧气来源问题.通过对 Co_3O_4 氧解耦特性的研究,分析构建系统的可行性.结果表明: Co_3O_4 释氧反应平衡氧的体积分数随温度升高而急剧增大,当反应温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,平衡氧的体积分数为 29.6% ;烟气中 CO_2 、 H_2O 等成分不会对 Co_3O_4 释氧过程产生影响;随 Co_3O_4 与烟气物质质量的比的增大,烟气中氧气的体积分数逐渐增大,当物质质量的比为 $1:1$ 时, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧气的体积分数可达 24.5% ;考虑实际生产过程,产量为 32 t/h 的蓄热式轧钢加热炉,富氧率为 4% 时, Co_3O_4 填充量为 3.4 t .

关 键 词: 加热炉;富氧燃烧;化学链;载氧体;氧解耦

中图分类号: TK 11 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)10-1408-05

Construction and Analysis of Heating Furnace Oxy-Fuel Combustion System Based on Chemical Looping Oxygen Production

WANG Kun, WANG Hong-jie, WEI Jia, ZHANG Ke-mu
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Kun, E-mail: wangkun@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Based on the principle of chemical looping oxygen production, the oxy-fuel combustion system of heating furnace was built to solve the oxygen source problem. The feasibility of constructing the system was analyzed by investigating the characteristics of Co_3O_4 oxygen uncoupling. The results showed that the volume fraction of the equilibrium oxygen from the Co_3O_4 reduction increases sharply with the reaction temperature. When the temperature is $900\text{ }^\circ\text{C}$, the volume fraction of the equilibrium oxygen is 29.6% . The components of CO_2 and H_2O in flue gas do not affect the oxygen release process of Co_3O_4 . The oxygen volume fraction in flue gas increases with increasing the mole ratio of Co_3O_4 and flue gas. When the mole ratio is $1:1$, the oxygen volume fraction can be up to 24.5% at $950\text{ }^\circ\text{C}$. In practice, for a furnace with 32 t/h output, when the oxygen-enriched rate is 4% , the Co_3O_4 filling capacity is 3.4 t .

Key words: heating furnace; oxy-fuel combustion; chemical looping; oxygen carrier; oxygen uncoupling

钢铁厂加热炉富氧燃烧对实现加热炉节能减排具有重要的意义,众多学者对加热炉富氧燃烧技术开展了研究.罗国民等^[1]进行加热炉富氧燃烧实验,研究结果表明:富氧燃烧技术可明显降低加热炉能耗,提高加热炉产量;当富氧率为 3.69% 时,加热炉产量可提高 15.6% ;当富氧率为 4% 时,加热炉燃耗最大可降低 31.3% .陆绍远^[2]进行了富氧燃烧的热态测试,对富氧燃烧改造前后的运行指标进行了对比分析,分析结果表明经富氧燃烧技术改造后,炉内温度增加了 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,热效率提高了 3.23% .闫振武^[3]针对太钢某加热炉进行富氧燃烧技术改造,改造前的煤气

热值为 $9\,447\text{ kJ/m}^3$, 改造后降至 $7\,106\text{ kJ/m}^3$. 结果表明经富氧燃烧改造后低热值煤气在加热炉上得以应用. 同时, 采用富氧燃烧技术可以显著提高烟气中 CO_2 的浓度, 是实现排烟过程中 CO_2 大规模捕集与综合利用的有效途径^[4]. 以上研究表明富氧燃烧技术在提高加热炉产量、节能、 CO_2 捕集等方面具有显著优势. 目前加热炉富氧燃烧主要有 3 种方式: ①直接往助燃空气中加入纯氧; ②采用烟气再循环技术, 即向循环烟气中加入纯氧; ③采用空气 - 水蒸气 - 氧气的富氧燃烧方式^[5-6]. 无论采用何种方式, 富氧燃烧技术的实现都需要高纯氧气作为支持, 但目前高的氧气成本限制了加热炉富氧燃烧技术的大规模工业应用, 因此解决富氧燃烧技术氧源问题为该技术推广实施的关键.

化学链制氧技术具有能耗低、成本低、制氧浓度灵活的特点^[7]. 根据释氧反应器中载气的不同, 化学链制氧技术可生产纯氧又可生产富氧气体, 根据此特点, 本文构建了基于化学链制氧的加热炉富氧燃烧系统, 在研究该技术钴基载氧体氧解耦特性的基础之上, 分析了该系统的可行性.

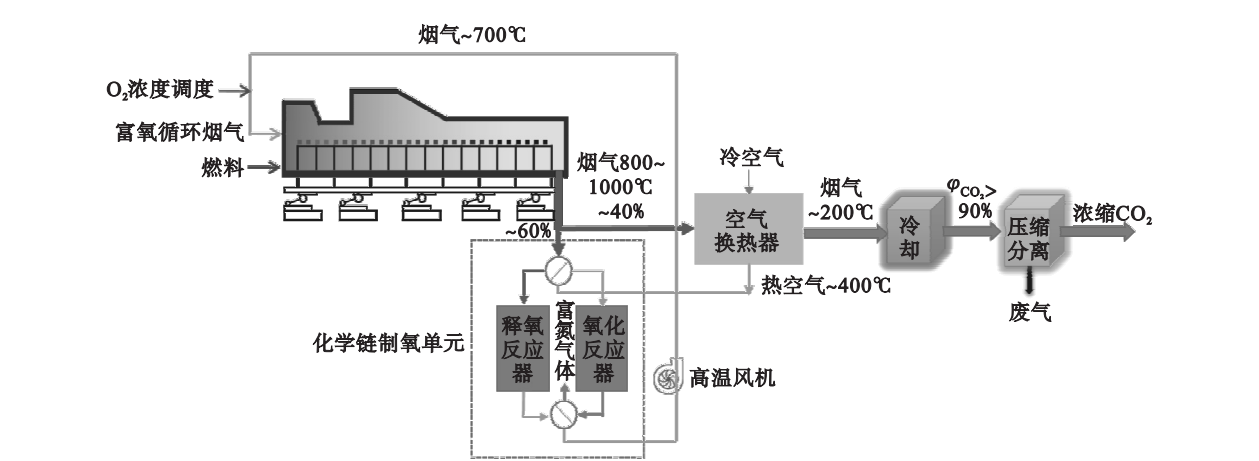


图 1 基于化学链制氧的加热炉富氧燃烧系统
Fig. 1 Oxy-fuel combustion system of heating furnace based on chemical looping oxygen generation

在该系统中, 约占加热炉出炉膛烟气体积分数 60% 的高温烟气通入化学链制氧单元的释氧反应器, 产生富氧烟气, 经氧气浓度调控后作为加热炉供入燃料的助燃气体; 约占加热炉出炉膛烟气体积分数 40% 的高温烟气进入空气换热器, 与冷空气进行热交换后经冷却、压缩分离生产浓缩 CO_2 ; 换热后的热空气进入化学链制氧单元的氧化反应器提供载氧体吸氧反应的氧源; 结合加热炉的排烟特点, 化学链制氧单元释氧反应器和氧化反应器可分别设置在加热炉的主副烟道中, 依靠换向阀的换向实现连续工作过程.

1 系统构建

化学链制氧的原理是基于载氧体的氧化还原性能, 载氧体在高温作用下会释放氧气, 当加热炉出炉膛烟气温度为 $800\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 高温烟气流经载氧体会释放氧气, 形成的富氧烟气返回加热炉炉膛实现富氧燃烧; 脱氧后的载氧体通过反吹空气完成再生, 载氧体氧化还原反应式为

$$\text{Me}_x\text{O}_y(\text{s}) + \text{flue gas} \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_{y-2}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{flue gas}, \tag{1}$$
$$\text{Me}_x\text{O}_{y-2}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}). \tag{2}$$

载氧体的释氧过程和氧化过程需在 2 个独立反应器中进行, 依据载氧体在 2 个反应器间的传递或者进入反应器中气体的切换实现连续制氧过程, 该过程与加热炉蓄热式燃烧中蓄热体的吸热和放热过程相类似, 因此借鉴蓄热式燃烧原理, 本文设计了基于化学链制氧的加热炉富氧燃烧系统, 如图 1 所示.

2 氧解耦特性分析

图 1 所示系统中, $800\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下载氧体具有优良的释氧性能, 为该系统实施的关键, CuO , Co_3O_4 及 Mn_2O_3 均具有该温度范围内释放氧气的特性, 3 种氧化物中, Mn_2O_3 载氧能力最小, 且释氧后产生的 MnO 在空气氛围下较难实现氧化再生; CuO 虽具有最大的载氧能力, 但铜氧化物熔点较低, 高温环境下铜基载氧体易烧结进而影响其使用寿命, 且 CuO 具有最高的释氧温度, 系

统实现难度较大;相对于 CuO 和 Mn_2O_3 , Co_3O_4 的载氧能力适中,氧化物熔点高^[8-9],本文选用 Co_3O_4 作为载氧体,采用热力学分析的方法研究 Co_3O_4 的氧解耦特性,进而分析该系统实施的可行性.

2.1 平衡氧分析

分析不同温度下 Co_3O_4 释氧反应的平衡氧的体积分数可获得反应后烟气中氧气的体积分数,进而验证 Co_3O_4 作为载氧体的可行性,释氧反应的平衡氧的体积分数可通过式(3)计算^[10]:

$$\varphi_{\text{O}_2} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \times 10^2. \tag{3}$$

式中: φ_{O_2} 为释氧反应平衡氧的体积分数,% ; T 为反应温度,K; R 为摩尔气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; ΔG 为反应吉布斯自由能变, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

图2为不同温度下释氧反应平衡氧的体积分数,从图中可以看出,反应温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,释氧反应开始进行,且随反应温度升高,反应平衡氧的体积分数急剧增大;当反应温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,平衡氧的体积分数为 29.6% ;当反应温度为 $936\text{ }^\circ\text{C}$ 时,平衡氧的体积分数为 100% ,表明 Co_3O_4 在纯氧氛围下也可完成释氧.不同温度下释氧反应平衡氧的体积分数的变化趋势表明在烟气温度为 $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Co_3O_4 载氧体可满足加热炉富氧燃烧对富氧率的要求.

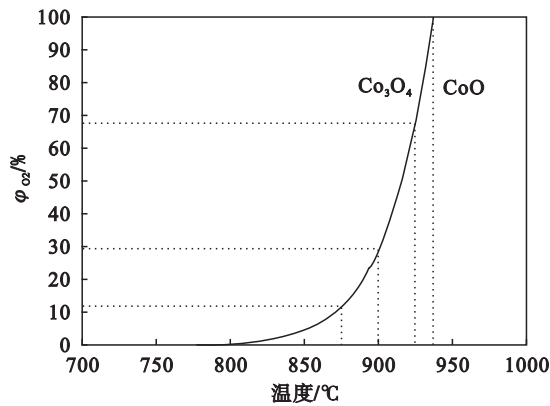


图2 不同温度下释氧反应平衡氧的体积分数
Fig. 2 Volume fraction of equilibrium oxygen at different temperatures

2.2 烟气成分对氧解耦特性的影响

化学链制氧的富氧燃烧系统中 Co_3O_4 载氧体需在烟气氛围下发生反应,考察烟气成分对载氧体释氧过程影响对验证该系统可行性具有重要意义.此部分基于吉布斯自由能最小化原理,考察了 Co_3O_4 在烟气氛围下的释氧特性,烟气中 CO_2 , H_2O , SO_2 , O_2 , NO , CO 的体积分数分别为

74% , 21% , 3% , 1% , 0.5% 和 0.5% .

钴基载氧体在高温烟气氛围下可能发生的化学反应应为

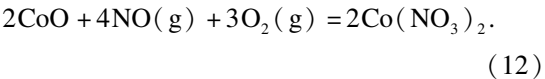
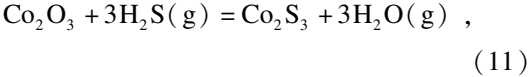
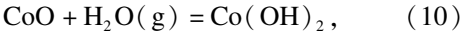
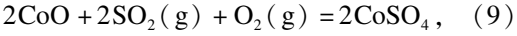
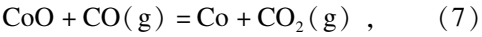
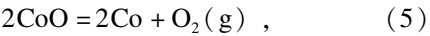
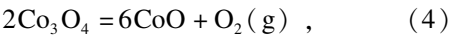


图3和图4分别为基于平衡计算得到的气体产物与固体产物的体积分数变化曲线.由图3和图4可知,低温下($<600\text{ }^\circ\text{C}$)由于没有氧气生成, CO_2 和 H_2O 体积分数基本保持不变,同时未发现 CoCO_3 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的生成.一方面表明烟气中的 CO_2 和 H_2O 并不会与钴及钴的氧化物发生反应;另一方面,由于 CO_2 和 H_2O 的存在会影响平衡状态下氧气体积分数,而低氧气体积分数有利于载氧体释氧反应的进行,高温下由于载氧体释放氧气,烟气中 CO_2 和 H_2O 会随 O_2 的增加而降低,载氧体释氧速率也会随之降低,释氧时间增长. Co_3O_4 的减小与 CoO 的增加同步进行,金属 Co 在释氧过程中没有形成,载氧体的释氧反应主要是由于 Co_3O_4 变化为 CoO 所致,且随反应温度的升高,产气中氧气体积分数逐渐升高;低温下钴氧化物会与 SO_2 和 H_2O 发生反应生成 CoSO_4 .当反应温度高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CoSO_4 开始分解,产气中 SO_2 体积分数升高,考虑 CoSO_4 主要在低温条件下生成,高温下分解,而释氧过程在高温下进行, CoSO_4 的生成量会很少,大部分 SO_2 会再次进入炉内循环,空气反应器中 SO_2 的二次污染较小.

2.3 载氧体填充量分析

工作温度一定时,应用于化学链制氧系统载氧体的填充量将直接影响产气中氧气的体积分数,图5表示不同 Co_3O_4 与烟气物质的量比下产气中氧气体积分数的变化.相同释氧温度下,随载氧体填充量的增大,当 Co_3O_4 与烟气的物质的量比为 $1:1$ 时, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧气的体积分数为 24.5% ,富氧率为 3.5% .此外载氧体的填充量需根据加热炉排烟流量及载氧体释氧速率等综合因素而定.以产量 32 t/h ,烟气量为 $13\,570\text{ m}^3/\text{h}$ 的蓄热式轧钢加热炉为例,依据前期钴基载氧体释氧实

验数据,925 ℃下载氧体完全转化所需时间为 2 min^[11],考虑实际生产过程传热传质及温度变化的影响,换向阀换向时间定为 3 min,载氧体转化率为 90%,富氧率为 4% 工作状态下 Co₃O₄ 填充量为 3.4 t.

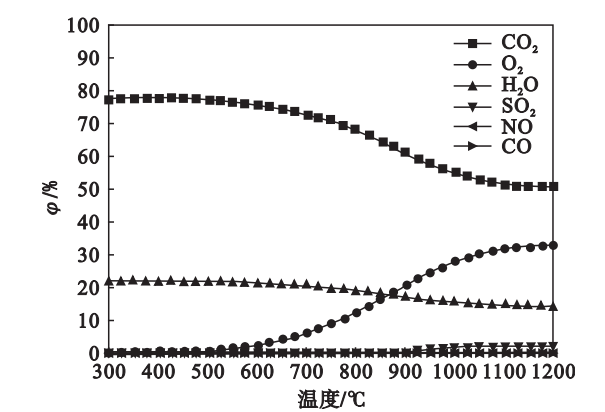


图 3 释氧过程气体产物的体积分数

Fig. 3 Volume fraction of gases produced during reduction process

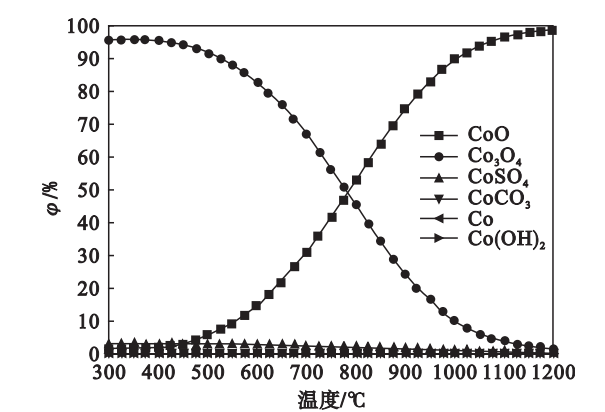


图 4 释氧过程固体产物体积分数

Fig. 4 Volume fraction of solids produced during reduction process

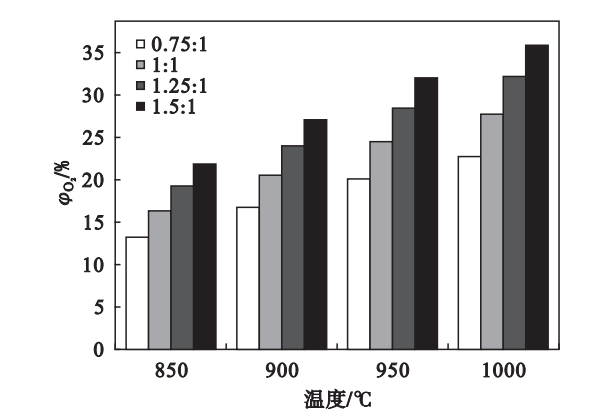


图 5 不同 Co₃O₄ 与烟气物质的量比下产气中氧气的体积分数

Fig. 5 Oxygen volume fraction in gas production under different mole ratios of Co₃O₄ and flue gas

载氧体释氧速率决定了系统换向阀的换向时间,进而决定了载氧体的填充量,同时,在相同换向时间下,载氧体所能达到的转化率也会对载氧体的填充量产生影响.图 6 分析了不同载氧体释氧速率及转化率下,当富氧率为 4% 时,载氧体填充量随释氧速率的增加而减少,载氧体达到 90% 转化率所需的时间逐渐增大,相对应的换向时间也会逐渐增大,系统所需载氧体填充量逐渐增加;相同时间内,载氧体转化率越小,系统所需载氧体填充量也逐渐增加.当换向阀换向时间增大到 6 min,载氧体转化率减小到 70% 时,Co₃O₄ 填充量增大到 8.7 t.在实际生产中应研究成型工艺对载氧体释氧速率的影响,尽量增大载氧体的比表面积以增大载氧体释氧速率和转化率^[12-13].

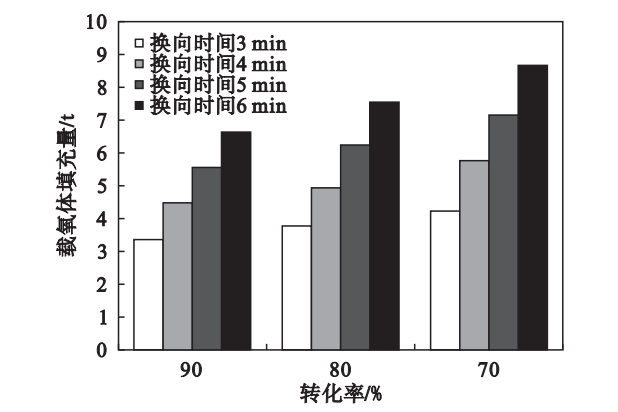


图 6 不同转化率下所需载氧体的填充量

Fig. 6 Amount of oxygen carrier filled under different conversion rate

3 结 论

基于化学链制氧原理构建了加热炉富氧燃烧系统,对该系统构成及可行性进行了分析,Co₃O₄ 在不同温度下释氧平衡氧的体积分数数据表明:该载氧体可满足加热炉出炉膛烟气温度的释氧要求;烟气中 CO₂, H₂O 等成分不会对 Co₃O₄ 释氧过程产生影响;当 Co₃O₄ 与烟气的物质的量比为 1:1 时,950 ℃下氧气的体积分数可达 24.5%;考虑实际生产过程,产量为 32 t/h 的蓄热式轧钢加热炉,富氧率为 4% 时,Co₃O₄ 填充量为 3.4 t.

参考文献:

[1] 罗国民,郭汉杰,温志红. 高温空气燃烧和富氧燃烧在加热炉生产应用中的对比研究[J]. 工业加热, 2008 (5): 44-48.
(Luo Guo-min, Guo Han-jie, Wen Zhi-hong. Effects on reheating furnace of high temperature air combustion and oxygen combustion [J]. Industrial Heating, 2008 (5): 44-48.)

- [2] 陆绍远. 高炉煤气锅炉富氧燃烧技术应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.
(Lu Shao-yuan. Application of oxygen-enriched combustion technology in blast furnace gas boiler[D]. Changsha: Central South University, 2013.)
- [3] 闫振武. 富氧燃烧在太钢加热炉的节能应用[J]. 钢铁, 2015, 50(2): 85–89.
(Yan Zhen-wu. Application of oxy-fuel burning technology in reheating furnace of TISCO [J]. *Iron & Steel*, 2015, 50(2): 85–89.)
- [4] 刘彦丰, 朱路平, 阎维平. CO₂ 捕集技术在燃煤电厂中应用的经济性评估[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(sup1): 59–64.
(Liu Yan-feng, Zhu Lu-ping, Yan Wei-ping. Economic assessment for the CO₂ capture technologies applied in the coal-firing power plant[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2010, 30(sup1): 59–64)
- [5] Mazas A N, Fiorina B, Lacoste D A, et al. Effects of water vapor addition on the laminar burning velocity of oxygen-enriched methane flames[J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(12): 2428–2440.
- [6] Li Z S, Zhang T, Cai N S. Experimental study of O₂-CO₂ production for the oxyfuel combustion using a Co-based oxygen carrier [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(19): 7147–7153.
- [7] Moghtaderi B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 190–198.
- [8] 王坤, 于庆波, 秦勤, 等. 基于铜基载氧体化学链空气分离技术实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(1): 107–110.
(Wang Kun, Yu Qing-bo, Qin Qin, et al. Experimental study of chemical looping air separation technology using Cu-based oxygen carrier [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(1): 107–110.)
- [9] Song H, Shah K, Doroodchi E, et al. Reactivity of Al₂O₃-or SiO₂-supported Cu-, Mn-, and Co-based oxygen carriers for chemical looping air separation [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 1284–1294.
- [10] Alalwan H A, Cwiertny D M, Grassian V H. Co₃O₄ nanoparticles as oxygen carriers for chemical looping combustion: a materials characterization approach to understanding oxygen carrier performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 279–287.
- [11] 于庆波, 秦勤, 杨宗山, 等. 蓄热式原油加热炉的开发研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2001, 22(6): 649–651.
(Yu Qing-bo, Qin Qin, Yang Zong-shan, et al. Research and development of regenerative crude oil heater [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2001, 22(6): 649–651.)
- [12] Wang K, Yu Q B, Qin Q. The thermodynamic method for selecting oxygen carriers used for chemical looping air separation [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 112(2): 747–753.
- [13] Wang K, Yu Q B, Qin Q, et al. Feasibility of a Co oxygen carrier for chemical looping air separation: thermodynamics and kinetics [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, 37(9): 1500–1506.