

熔融盐循环热载体 无烟燃烧技术基础

王 华 何 方 著

冶金工业出版社

熔融盐循环热载体无烟 燃烧技术基础

王 华 何 方 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2006

内 容 提 要

本书介绍了一种新型的燃烧技术——熔融盐循环热载体无烟燃烧技术,作者在理论研究和实验结果的基础上,对该技术做了综合阐述。全书共分7章,主要内容包括熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的概念和原理、相关的热力学计算及燃烧体系选择、氧载体的制备与性能表征、氧载体的反应性能研究、熔融盐中的无烟燃烧实验研究、无烟燃烧技术的工程化应用设想及能量分析、结论与展望等。

本书可供能源、热能工程、化工和电力等相关部门的技术人员以及高等院校相关专业的师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

熔融盐循环热载体无烟燃烧技术基础/王华,
何方著. —北京:冶金工业出版社,2006.2
ISBN 7-5024-3895-5

I. 熔… II. ①王… ②何… III. 熔盐—固体
热载体—燃烧学 IV. TQ038.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第145219号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 宋良 王文涛 美术编辑 李心

责任校对 石静 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2006年2月第1版,2006年2月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;5.625印张;149千字;167页;1-2000册

20.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



王华 男，汉族，中共党员，1965年5月生于湖北，工学博士，教授，博士生导师，1987年7月本科毕业于东北大学热能工程专业，分别于1990年3月、1996年3月获昆明理工大学有色冶金专业硕士、博士学位；1998年10月~2000年10月在日本京都大学能源学院做博士后研究。先后任昆明理工大学冶金系副主任、总支书记、系主任、研究生院党委书记、常务副院长、校长助理等职，系云南省有突出贡献的中青年专家、云南省技术与学术带头人。先后获省部级科技奖励8项，申请国家专利19项，发表论文100余篇，出版专著6部。科研成果应用于实际，每年可获得1000余万元的经济效益。主要社会兼职有：中国有色金属学会理事，中国能源与热工学会理事，云南省金属学会理事，云南省热工热能学术委员会主任委员。

前 言

在可预见的将来，化石燃料仍将是人类发电和供热的主要燃料。然而，化石燃料在燃烧过程中产生大量的 CO_2 、 NO_x 、 SO_x 等污染气体，这些污染物排放到大气中会导致大气污染和地球温室效应。为了减少化石燃料在燃烧过程向大气中排放 CO_2 、 NO_x 、 SO_x 等气体，近年来欧美、日本等国都在进行高效率、低污染的新型燃烧技术的研发。但是，现有的所有燃烧技术都不能从根本上避免化石燃料燃烧过程的 CO_2 气体排放问题。本书在整合了能源化学、燃料电池和燃料燃烧学等学科相关知识的基础上，介绍了一种全新的基于熔融盐循环热载体的无烟燃烧技术。该技术的特点为：燃烧反应在熔池中进行，在燃烧过程中实现 O_2 和 N_2 分离，燃烧产物不被空气稀释，得到高纯度的 CO_2 易于捕集储存和资源化利用，燃烧过程不向大气排放 CO_2 和 NO_x 。

根据实验研究，本书对熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的概念和原理作了详细的阐述。实验中选取过渡金属氧化物 Fe_2O_3 、 CuO 和 NiO 等作为熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的氧载体，选取质量比为 1:1 的 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 作为熔融盐反应体系和热载体，选取 CH_4 作为实验研究的燃料。对一些典型的无烟燃烧反应体系进行了热力学计算，结果表明，所选取的无烟燃烧体系在一定温度范围内在热力学上都是可行的。利用热力学计算软件和数据库，计算了反应体系的系统平衡组成，绘制了反应过程平衡组成图，从计算的结果可以看出，所选择的过渡金属氧化物都能作为无烟燃烧技术的氧载体使用。

制备了 Fe_2O_3 、 CuO 和 NiO 三个系列的氧载体，采用

XRD、SEM、BET、TG、O₂-TPD、CH₄-TPR 等检测手段对氧载体的性能进行了表征,在固定床反应器中考察了氧载体的氧化还原 (Redox) 性能,利用热重反应器 (thermal gravimetric reactor, TGR) 研究了氧载体的循环反应性能,进一步考察了利用天然铁矿石作为无烟燃烧技术的氧载体的可能性。研究表明,三个系列的氧载体都有较好的 Redox 性能,并且随着循环次数的增多,反应性能还略有提高,原因可能是反应过程的热冲击和化学反应等因素的影响使氧载体颗粒内部形貌发生了改变。对天然铁矿石用作无烟燃烧技术氧载体的可能性进行了研究,发现天然铁矿石用作无烟燃烧技术的氧载体是可能的。

采用固定床反应器和热重反应器对氧载体的反应性能进行了研究,并对反应过程的产物气体进行了分析。Fe₂O₃/Al₂O₃和 CuO/TiO₂ 氧载体在固定床反应器中与 CH₄ 反应的开始阶段,甲烷主要转化为 CO₂, CO₂ 的浓度达到了 85% 以上。考察了反应温度对产物气体浓度的影响,结果表明,反应温度越高,反应开始阶段 CO₂ 的浓度升高越快,并且 CO₂ 的峰值浓度越大。氧载体的反应性能随着循环反应次数的增加而略有增大,在以甲烷为燃料的无烟燃烧反应中,会伴随有积碳反应发生,在反应的甲烷气体中加入一定比例的水蒸气能明显抑制积碳反应的发生。通过 SEM 对反应前后的氧载体的表面及断面形貌进行分析发现,氧载体在反应前后表面和颗粒内部的形貌发生了显著变化,反应后的氧载体颗粒表面变得粗糙并有裂纹,内部变得多孔蓬松,这能在一定程度上改善氧载体的反应性能。

自行设计了不锈钢单体反应器,对熔融盐体系中 CuO/TiO₂和 Fe₂O₃/Al₂O₃ 氧载体与甲烷及空气之间的切换反应进行了研究,对产物气体作了分析。结果表明, CuO/TiO₂ 在熔融盐中和甲烷反应的前期阶段, CO₂ 的转化率在 79.6% ~ 89.0%

之间，在氧化剂生成过程中能得到纯度为 91.2% ~ 93.9% 的 N_2 ，并且 CO_2 的转化率随着反应温度提高略有增加； Fe_2O_3/Al_2O_3 在熔融盐中与甲烷反应时， CO_2 转化率在 85% 左右，说明甲烷在熔融盐中与氧载体发生了完全氧化反应，生成了高纯度的 CO_2 ，可实现燃料的无烟燃烧。关于熔融盐对反应器的腐蚀问题和热利用问题，还需要进一步深入研究。

本书对熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的工程化应用设想进行了论证，提出了熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的工程化反应器的设计思路和设计方 案，设计了一个功率为 10MW 的采用无烟燃烧技术的常压锅炉，计算了 10MW 无烟燃烧反应器的主要运行参数和指标，为进一步研究和推广无烟燃烧技术提供了重要的参考。本书对无烟燃烧技术的热平衡进行分析，比较了无烟燃烧技术和传统燃烧技术的透平做功系统的烟效率，计算了整个系统的烟流量 (Exergy Stream)，绘制了两个系统的 Grassmann diagram 烟流量图。对比两个系统可以看出，无烟燃烧系统的总烟效率为 43.52%，传统燃烧系统的总烟效率为 37.47%，如果在甲烷传统燃烧系统中，在能源转换后期再添加 CO_2 分离工艺和设备，将使系统的总烟效率再降低 10% ~ 20%。所以，无烟燃烧技术无论是在提高能源转换效率方面，还是降低温室气体排放方面，都是非常具有应用前景的。本书对熔融盐循环热载体无烟燃烧技术应用的基础问题进行了研究，得出了一些有参考价值的结论，为确立熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的研究方法和进一步深入研究该技术提供了有意义的参考结果。

本书是国家自然科学基金和上海宝钢集团公司钢铁联合研究基金“熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的应用基础研究” (项目编号: 50164002)，国家自然科学基金“熔融盐中催化氧化天然气制氢的应用基础研究” (项目编号: 50574046)，云南省自然科学基金“熔融盐中用晶格氧部分氧化甲烷制合

成气的应用基础研究”(项目编号:2004E0012Q),以及教育部高校博士学科点专项科研基金“循环热载体无烟燃烧技术的应用基础研究”(项目编号:20040674005)资助项目的研究成果之一,在此感谢国家自然科学基金委、云南省科技厅和昆明理工大学的大力支持。在编写过程中,还得到了昆明理工大学环境调和型能源新技术研究所全体同仁的支持和帮助,在此向他们表示由衷的谢意。

由于作者水平所限,书中有不妥之处,敬请广大读者批评指正。

作者

2005年7月

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 火焰燃烧的环境污染问题及对策	1
1.2.1 氮氧化物	2
1.2.2 硫化物	5
1.2.3 二氧化碳	6
1.2.4 二氧化碳捕集技术	9
1.3 催化燃烧技术	11
1.4 燃烧催化剂的研究进展	15
1.4.1 掺杂型六铝酸盐催化剂	15
1.4.2 贵金属催化剂	19
1.4.3 钙钛矿型催化剂	22
1.4.4 金属氧化物催化剂	27
1.5 化学链燃烧技术	31
1.6 课题的提出	32
1.6.1 无烟燃烧技术的概念	33
1.6.2 课题的研究内容	35
1.6.3 课题的研究意义	36
2 热力学分析及燃烧体系选择	37
2.1 氧载体的选择	37
2.2 热力学分析	37
2.2.1 热力学基础知识	37
2.2.2 无烟燃烧体系的热力学数据计算	40
2.3 熔融盐体系的选择	54

2.4	燃料的选择	55
3	氧载体的制备与性能表征	57
3.1	氧载体的组成	57
3.1.1	活性组分	57
3.1.2	添加剂或黏结剂	57
3.1.3	助剂	57
3.2	实验原料与试剂	58
3.3	氧载体的制备	58
3.3.1	机械混合	58
3.3.2	共沉淀法	59
3.3.3	浸渍法	59
3.4	氧载体的物化性能表征	59
3.4.1	物相组成测定(XRD)	59
3.4.2	微观形貌分析(SEM)	59
3.4.3	粉末氧载体的比表面积测定(BET)	59
3.4.4	热重分析(TG)	60
3.4.5	程序升温氧脱附实验(TPD)	60
3.4.6	程序升温还原实验(TPR)	60
3.4.7	Redox 性能测试	60
3.4.8	氧载体的反应性能表征	61
3.5	实验结果与讨论	62
3.5.1	氧载体的 XRD 分析	62
3.5.2	新制备的氧载体粉末的 SEM 分析	66
3.5.3	新制备的氧载体粉末的比表面积	67
3.5.4	成品氧载体的实物照片	69
3.5.5	热重分析(TG)	70
3.5.6	O ₂ -TPD 分析	73
3.5.7	CH ₄ -TPR 分析	75
3.5.8	Redox 性能研究	77

3.5.9	反应温度对氧载体 Redox 性能的影响	80
3.5.10	氧载体的循环反应性能表征	80
3.6	天然铁矿石用作无烟燃烧氧载体的可能性研究	85
4	氧载体的反应性能研究	89
4.1	引言	89
4.2	实验过程与方法	90
4.2.1	氧载体的性质	90
4.2.2	固定床反应实验过程	90
4.2.3	热重反应器中的实验过程	91
4.3	实验结果与讨论	92
4.3.1	切换反应的产物气体浓度分析	92
4.3.2	反应温度对气体产物的影响	96
4.3.3	循环次数对氧载体反应性能的影响	100
4.3.4	反应温度对氧载体反应性能的影响	103
4.3.5	氧载体的反应性能比较	105
4.3.6	氧载体表面的积碳反应研究	107
4.3.7	反应前后氧载体的 SEM 形貌比较	108
5	熔融盐中的无烟燃烧实验研究	113
5.1	引言	113
5.2	实验装置及过程	114
5.3	实验结果与讨论	115
5.3.1	反应温度对反应过程气体产物影响	115
5.3.2	反应过程中熔盐温度的变化	119
5.3.3	熔融盐对反应器的腐蚀	120
5.3.4	小型反应器结构对反应过程的影响	121
5.3.5	熔融盐和氧载体的物相分析	123
5.3.6	热利用问题	125

6 熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的工程化应用设想及能量分析	127
6.1 引言	127
6.2 熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的工程化应用设想	128
6.2.1 工程化反应器设计思路	128
6.2.2 工程化反应器设计的理论计算	130
6.2.3 设计标准	134
6.2.4 计算结果	136
6.3 熔融盐循环热载体无烟燃烧系统的能平衡分析	139
6.3.1 能平衡分析	139
6.3.2 热平衡计算	142
6.4 熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的烟分析	144
6.4.1 计算方法	145
6.4.2 系统分析	147
6.4.3 烟分析结果与讨论	150
7 总结与展望	155
7.1 总结	155
7.2 展望	158
参考文献	160

1 绪 论

1.1 引言

自 19 世纪工业革命以后, 大气中的 CO_2 和 NO_x 浓度开始迅速上升, 到了 20 世纪后半叶, 这一趋势进一步加剧。 CO_2 的排放主要来源于能源、交通、工业生产等部门大量化石燃料的燃烧^[1,2], 大气中大部分 NO_x 也来源于人类的生产活动。为了减少化石燃料燃烧排放的温室气体, 世界上最主要的几大能源公司都在致力于寻求替代化石燃料的可再生能源, 如太阳能、氢能等。但在一个相当长的时期内, 这些能源仍无法动摇化石燃料在人类能源消费结构中的主体地位^[3]。现在, 地球上每年向大气中新排放的 CO_2 超过了 $200 \times 10^8 \text{t}$, 其中 70% 以上来源于工业生产^[4]。为了减少化石燃料燃烧带来的大气污染问题, 近年来国内外许多工程技术人员都在致力于开发高效节能、低污染排放的燃烧技术, 如高性能蓄热燃烧技术、高温低氧燃烧技术和受控脉动燃烧技术等。这些技术在很大程度上节约了能源, 降低了污染排放, 但都不能从根本上解决化石燃料燃烧的污染问题。所以, 要想从根本上解决化石燃料燃烧过程中的污染气体排放问题, 必须开发新的能源利用系统和新的燃烧机制。

1.2 火焰燃烧的环境污染问题及对策

传统的火焰燃烧由于燃烧温度很高, 并且空气中的 N_2 直接参与反应, 因此在燃烧过程中除发生碳氢化合物被氧化生成 CO_2 和水的放热反应外, 在高温火焰中还发生一系列的副反应。这些副反应能使部分热量损失掉, 并产生对环境有毒和有害的污染物。

1.2.1 氮氧化物

氮氧化物 (NO_x , NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_3 的总称) 是燃料与空气在高温燃烧时产生的 NO 经过各种各样的气相反应生成的。除了雷电、森林火灾、火山喷发等自然现象可以产生一定数量的 NO_x 之外, 大气中的 NO_x 主要产生于人类的生产活动和微生物的新陈代谢过程。环保部门的统计结果表明, 到 20 世纪 80 年代末, 人类生产活动和自然产生的 NO_x 数量已大体相等, 但近年来由于发展中国家经济的迅猛发展, NO_x 的排放量有明显增长的趋势^[5], 图 1.1 为 NO_x 的来源。有研究表明, NO_x 正取代 SO_2 成为酸雨前驱物的主要成分^[6]。在人为因素中, 各类燃烧器所产生的 NO_x 占有很大比重, 移动式污染源 (如汽车) 约占排放总量的 40%, 固定式污染源 (如电厂) 约占 40%, 远超过化工等其他制造业的总和^[7]。 NO_x 是燃烧器中 N_2 和燃料基的 N 组分被助燃空气中的 O_2 氧化而产生的, 按生成起源和生成途径分类, NO_x 生成过程可用图 1.2 表示^[4]。

1.2.1.1 热力型 NO_x (thermal NO_x)

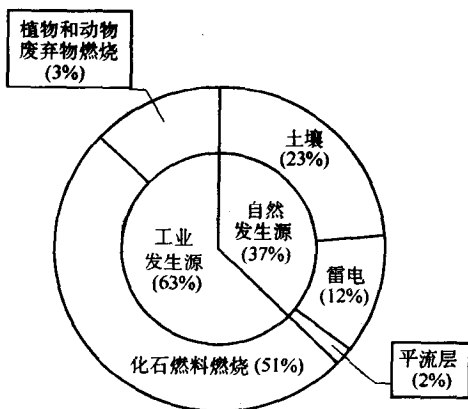


图 1.1 NO_x 的来源 (总量为 4300 万 t/a)

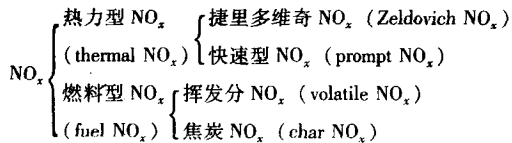


图 1.2 燃烧过程中生成的 NO_x 分类

热力型 NO_x 习惯上指起源于空气中 N₂ 的 NO_x，主要是在燃烧过程中位于 1800K 以上的高温区产生的，其产生过程可通过 Zeldovich 机理来解释。



这是一个链式自由基反应，速率由式 (1.2) 控制。反应式 (1.2) 具有较高的活化能，受温度的影响比较明显，当温度超过 1500K 后，NO 的产生速率随温度的升高显著增加。在富烃燃气的反应体系中，由于大量自由基的存在，使 N₂ 的氧化反应通过活化能较低的反应进行成为可能，形成低温 NO_x^[8]，反应机理如下：



传统的火焰燃烧技术中，火焰温度通常都在 1800K 以上，燃气由喷嘴直接喷出点燃，焰心至外焰等主要反应区的燃料浓度基本饱和，烃类组分基本以自由基的形式存在。在这种条件下，由于热效应和自由基促发的双重作用，大量生成 NO_x 是不可避免的。为了减少热力型 NO_x 的生成，传统的方法是通过低温火焰燃烧、烟道气循环、分段燃烧和蓄热燃烧技术等措施来减少 NO_x 的排放。图 1.3 为 NO_x 的生成速率随燃烧温度的变化关系。

由图 1.3 可知，NO_x 的生成速率随着火焰温度的升高而快速增加，可见，适当降低燃烧温度是控制燃烧过程 NO_x 排放浓度的

有效方法，催化燃烧就是通过降低燃烧温度来控制 NO_x 排放的，催化燃烧的操作温度通常在 1673K 以下，因此能很好地抑制 NO_x 的生成。

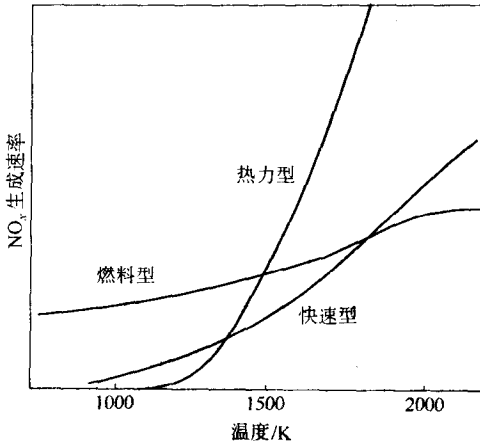
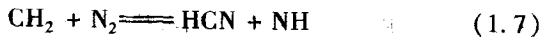
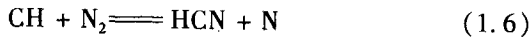


图 1.3 NO_x 的生成速率与燃烧温度的关系

1.2.1.2 快速型 NO_x (prompt NO_x)

碳氢化合物燃料的过浓预混合燃烧火焰中，有一部分虽然起源于空气中的 N_2 ，但又不同于 Zeldovich NO_x 生成机理所快速生成的 NO_x 。这部分 NO_x 称为快速型 NO_x 。快速型 NO_x 是经 HCN、NH、N 等中间产物形成的，而 HCN、NH、N 等中间产物又是由碳氢化合物分解过程中形成的活性中间产物 CH、 CH_2 等与 N_2 反应生成的：



HCN 和 NH 经一系列反应转变成 CN 和 N，再进一步被氧化成 NO。快速型 NO_x 的生成机理与同样起源于空气中 N_2 的 Zeldovich NO_x 不同，对温度的依赖性较低。对于碳氢类燃料的燃烧，

为了探究包括预混合燃烧、部分预混合燃烧以及扩散燃烧在内的 Zeldovich, NO_x 与快速性 NO_x 的综合生成机制, 致使近年来的相关研究非常活跃^[9]。

1.2.1.3 燃料型 NO_x (Fuel NO_x)

由燃料中的 N 在燃烧过程中形成的 NO_x 称为燃料型 NO_x 。化石燃料的石油和煤中都含有一定量的 N, 煤中含氮量在 0.4% ~ 3%, 重油含氮量在 0.1% ~ 0.3%。天然气中几乎不含氮, 因此天然气燃烧过程中产生的 NO_x 几乎全部来自于热力型和快速型 NO_x 。煤和含氮较多的重油燃烧过程中, NO_x 的主要成因是燃料型 NO_x , 通常的煤粉燃烧中生成的燃料型 NO_x 可以说占了全部 NO_x 的 80% ~ 90%。在燃烧过程中, 燃料中的氮被分解后形成 NH_3 、 HCN 等中间产物, 中间产物不稳定, 容易继续被氧化转化成 NO 。为了减少燃料型 NO_x 的生成, 目前各国的工程技术人员开发了低 NO_x 喷嘴、两段燃烧及炉内脱硝法等技术, 在一定程度上减少了含氮燃料燃烧过程中 NO_x 的形成。

1.2.2 硫化物

燃烧产生的硫化物 (SO_x) 包括 SO_2 和 SO_3 , 起源于燃料中的硫, 特别是燃料中的可燃硫。可燃硫在燃烧过程中向 SO_x 转化的转化率几乎是百分之百。 SO_2 被称作硫酸气体, 具有刺激性气味, 是引起酸雨的主要物质; SO_3 在常温下是无色晶体。空气中 SO_2 浓度大于百万分之一时, 就会引起呼吸道气管炎; 但是, 在污染大气中如果 SO_2 与气溶胶共存, 则会严重危害人和其他生物的健康, 同时, 大气中的 SO_2 会引起环境中金属、非金属等材料 and 建筑物的腐蚀, 造成危害。我国是煤炭生产和消费大国, 同时也是 SO_2 排放大国。统计结果表明, 我国 80% 以上的 SO_2 来自化石燃料的燃烧。最近的一次全国性调查结果表明, 我国酸雨区已覆盖 960 万 km^2 国土面积的 40%, 并呈蔓延态势, 近 10 年来扩大了约 100 万 km^2 。有些酸雨严重的地区由于大气污染和酸雨的长期腐蚀, 已出现明显的经济和生态损失, 因此, 控制 SO_2 排放