(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107743567 A
(43)申请公布日 2018.02.27

(21)申请号 201680034834.1

(22)申请日 2016.06.07

(30)优先权数据
15172217.0 2015.06.15 EP
15173889.5 2015.06.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/062885 2016.06.07

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/202639 EN 2016.12.22

(71)申请人 因姆普朗伯德公司
地址 瑞典马尔默

(72)发明人 本特-奥克·安德松
弗雷德里克·林德 亨里克·通曼

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 张英 沈敬亭

(51)Int.Cl.
F23C 10/18(2006.01)

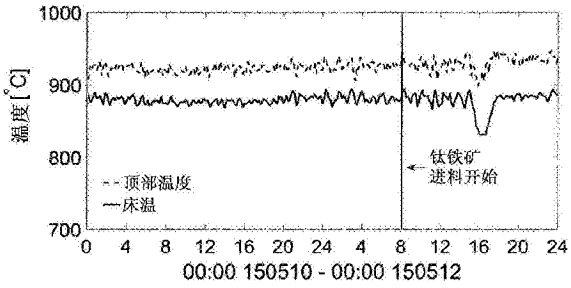
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

预氧化的钛铁矿在流化床锅炉中的应用

(57)摘要

本发明涉及一种用于启动流化床锅炉如循环流化床(CFB)或鼓泡流化床(BFB)锅炉的方法，用于在床料中以钛铁矿颗粒的预定浓度进行操作。本发明还涉及一种用于预氧化钛铁矿的方法、预氧化的钛铁矿和预氧化的钛铁矿在流化床锅炉中的用途。



CN 107743567 A

1.一种用于针对以床料中钛铁矿颗粒的预定浓度的操作来启动流化床锅炉的方法，其特征在于预氧化的钛铁矿颗粒用于达到所述床料中钛铁矿颗粒的预定浓度。

2.根据权利要求1所述的方法，包括：

-将预氧化的钛铁矿颗粒提供给所述锅炉，其中所述预氧化的钛铁矿颗粒优选使用权利要求9至13中任一项所述的方法来预氧化；和/或

-包括向所述锅炉提供新鲜的钛铁矿颗粒并预氧化所述锅炉中的所述新鲜的钛铁矿颗粒。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的方法，进一步包括以下步骤

a)向所述锅炉提供床料；

b)预热所述床料；

c)监测所述床中的温度；

d)在所述床中的温度达到预定燃料供给温度之后，分批供给燃料直到完成点火；

e)完成点火之后，开始连续供给燃料并且增加燃料供给速率，直到达到所述床中的预定操作温度。

4.根据权利要求3所述的方法，其特征在于以下特征中的一个或多个：

-步骤a)中提供的所述床料包含惰性床料，优选硅砂；

-所述床中的所述预定燃料供给温度在500℃和900℃之间，优选地在500℃和600℃之间，优选地在530℃和580℃之间，更优选约550℃；

-所述床中的预定操作温度在750℃和950℃之间，优选地在800℃和900℃之间，更优选地在850℃至900℃之间。

5.根据权利要求2至4中任一项所述的方法，其中：

-在所述床料被预热之前，优选地以所述床料中钛铁矿颗粒的预定浓度，将所述预氧化的钛铁矿颗粒提供给所述锅炉；和/或

-在达到所述床中的预定操作温度之后，将新鲜的钛铁矿颗粒提供给所述锅炉。

6.根据权利要求2至5中任一项所述的方法，包括优选地以使所述床中的温度保持基本上恒定的速率，将新鲜的钛铁矿颗粒逐渐提供给所述锅炉。

7.根据权利要求3至6中任一项所述的方法，包括优选地通过协调钛铁矿颗粒的供给速率与底床除灰的速率，用钛铁矿颗粒代替步骤a)中提供的床料，直到达到所述床料中钛铁矿颗粒的预定浓度。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法，其特征在于以下特征中的一个或多个：

-所述床料中钛铁矿颗粒的预定浓度为所述床料的重量的至少10wt.%，优选为至少20wt.%，进一步优选为至少30wt.%，进一步优选为至少40wt.%，进一步优选为至少50wt.%，进一步优选为至少60wt.%，进一步优选为至少70wt.%，进一步优选为至少80wt.%，进一步优选为至少90wt.%，最优选为100wt.%；

-所述流化床锅炉选自由鼓泡流化床(BFB)锅炉和循环流化床(CFB)锅炉组成的组；

-所述钛铁矿颗粒选自由岩型钛铁矿和砂型钛铁矿组成的组，优选地所述钛铁矿颗粒为岩型钛铁矿颗粒。

9.一种用于在炉内生产预氧化的钛铁矿颗粒的方法，包括以下步骤：

a)将所述炉加热至预定温度；

b)维持所述炉内的氧化环境；

c)将新鲜的钛铁矿颗粒连续地供给到所述炉中；

d)通过在所述预定温度下使所述钛铁矿颗粒经受所述炉内的氧化环境来预氧化所述钛铁矿颗粒；

e)从所述炉中连续除去预氧化的钛铁矿颗粒。

10.根据权利要求9所述的方法，其中

-所述预定温度在500℃和1000℃之间，优选地在700℃和950℃之间，更优选地在750℃和900℃之间，最优选地在800℃和900℃之间；和/或

-通过将含氧气体供给到所述炉中来维持所述炉内的氧化环境，其中优选地所述含氧气体是空气。

11.根据权利要求9或权利要求10所述的方法，进一步包括

-优选地通过搅拌、旋转或通过使气体流通过所述钛铁矿颗粒来搅动所述炉内的所述钛铁矿颗粒；和/或

-监测所述炉内的温度，并且进一步优选地调节所述新鲜的钛铁矿颗粒到所述炉中的供给速率和/或所述预氧化的钛铁矿颗粒从所述炉中的去除速率以保持所述炉中的温度基本上恒定。

12.根据权利要求9至11中任一项所述的方法，其特征在于以下特征中的一个或多个：

-使所述钛铁矿颗粒经受所述氧化环境：

i)不超过12小时，优选不超过10小时，进一步优选不超过8小时，进一步优选不超过5小时，进一步优选不超过3小时，进一步优选不超过2小时，最优选不超过60分钟；和/或

ii)至少5分钟，优选为至少10分钟，更优选为至少20分钟，最优选为至少30分钟；

-含氧气体中的氧气的浓度在0.5vol.％和30vol.％之间，优选地在2vol.％和21vol.％之间，进一步优选地在2vol.％和10vol.％之间，更优选地在3vol.％和9vol.％之间，最优选地在3vol.％和8vol.％之间；

-所述钛铁矿颗粒选自由岩型钛铁矿和砂型钛铁矿组成的组，优选地所述钛铁矿颗粒是岩型钛铁矿颗粒；

-监测所述炉内的温度，并且优选地调节所述新鲜的钛铁矿颗粒到所述炉中的供给速率和/或所述预氧化的钛铁矿颗粒的去除速率以保持所述炉中的温度基本上恒定。

13.根据权利要求9至12中任一项所述的方法，其中：

-所述方法使用流化床锅炉、优选鼓泡流化床锅炉或循环流化床锅炉进行；或者

-所述方法使用回转窑进行。

14.预氧化的钛铁矿颗粒，通过权利要求9至13中任一项所述的方法可获得。

15.优选权利要求14中限定的预氧化的钛铁矿颗粒作为流化床锅炉中的床料的用途，所述流化床锅炉优选为鼓泡流化床(BFB)锅炉，更优选为循环流化床(CFB)锅炉。

预氧化的钛铁矿在流化床锅炉中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于流化床燃烧领域，并且涉及一种用于针对以床料中钛铁矿颗粒的预定浓度操作来启动流化床锅炉的方法(a method for starting up a fluidized bed boiler for operation with a predetermined concentration of ilmenite particles in the bed material，用于启动流化床锅炉以使用床料中预定浓度的钛铁矿颗粒进行操作的方法)。本发明还涉及一种用于预氧化钛铁矿颗粒的方法、预氧化的钛铁矿颗粒和预氧化的钛铁矿颗粒在流化床锅炉中的用途。

背景技术

[0002] 在流化床燃烧(FBC)中，燃料悬浮在固体颗粒材料的热流化床中。在该技术中，流化气体以特定流化速度通过固体颗粒床料。在非常低的气体速度下，床保持静止。当流化气体的速度升高到高于流化气体的力平衡作用在颗粒上的重力的最小流化速度时，固体床料在许多方面表现类似于流体，并且床被称为是流化的。实际使用的两种主要类型的流化床燃烧系统是鼓泡流化床(BFB)锅炉和循环流化床(CFB)锅炉。

[0003] 在BFB技术中，应用床料(通常为平均粒径为0.6-1.3mm的硅砂)作为热载体。在BFB燃烧中，流化气体速度高于最小流化速度，导致在床中形成气泡，便于气体通过床料输送并且当例如与炉排燃烧相比时允许更好地控制燃烧条件(更好地混合，因此在床中更均匀的温度分布)。在BFB燃烧中，未燃烧燃料可被包含在由烟道气夹带的飞灰中。CFB锅炉的发展解决了该问题，该锅炉允许再循环未燃烧燃料并进一步允许更多的热交换器。在CFB燃烧中，流化气体以其中至少大部分固体颗粒被流化气体流带走的流化速度通过床料，通常为平均粒度为0.05-0.4mm的硅砂颗粒。然后，通常通过旋风分离器将颗粒与气体流分离，并通常通过环封循环回到炉中。

[0004] 通常使用含氧气体(通常为空气)作为流化气体(所谓的初级流化气体或初级空气)，并从床下方通过床料，从而作为燃烧所需的氧源。即使流化床被看作是在固体燃料和氧化剂之间提供良好混合的系统，特别是当与炉排锅炉相比时，燃料和氧化剂之间的混合并不完美。为了补偿不均匀的混合条件，需要提供超过以化学计量计所需的量的氧气以实现基本上完全的燃烧。

[0005] 从现有技术中，已知在CFB方法中用钛铁矿代替一部分硅砂床料(H.Thunman等人，Fuel 113(2013)300-309)。天然存在的矿物钛铁矿主要由铁钛氧化物($FeTiO_3$)组成，其可被重复地氧化和还原，从而充当氧化还原材料。由于钛铁矿的这种还原氧化特征，该材料可以用作循环流化床(CFB)燃烧中的氧载体，并且现有技术已经报道，CFB方法可以以较低的空气与燃料比进行，其中床料包含钛铁矿颗粒。术语空气与燃料比(λ)是本领域中通常理解的，并且表示相对于燃烧装置中的燃料供给的空气的量。它被定义为 $\lambda = \frac{m_{氧,提供的}}{m_{氧,化学计量}}$，其中$m_{氧,提供的}$是以燃烧空气供给到炉中的氧的总质量；并且$m_{氧,化学计量}$是达到供给到炉中的燃料的化学计量燃烧所需氧的质量。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供允许在流化床锅炉中安全使用钛铁矿颗粒的方法。

[0007] 该目的通过独立权利要求的特征来解决。有益的实施方式由从属权利要求的特征限定。

[0008] 本发明基于两个重要的认知。

[0009] 在第一步中，本发明已经认识到钛铁矿在它的天然状态下未被完全氧化，并且当将流化床锅炉利用包含新鲜的钛铁矿颗粒的床料(bed material)启动时，可能会发生流化床的突然和剧烈的温度升高。在流化床锅炉启动期间的这种局部温度升高可能导致对炉或气体端口的喷嘴的严重损坏，并且还可能导致烧结底床和生产停止。

[0010] 在第二步中，本发明已经认识到，通过预氧化钛铁矿颗粒，可以防止或至少大大降低床中不期望的温度升高的负面影响。

[0011] 不期望受理论束缚，预期的是利用新鲜钛铁矿颗粒的流化床锅炉启动期间的突然升温可归因于钛铁矿的快速放热氧化，并且通过预氧化钛铁矿颗粒，可以避免由于放热反应所致的负面影响。公式1表明，从钛铁矿氧化到它的最高氧化态“铁板钛矿加金红石”的理论最高放热量为235kJ/mol O。

[0012] $$2FeTiO_3+\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow Fe_2TiO_5+TiO_2 \quad \left(\Delta H=-235\frac{kJ}{mol\ O}\right)$$ （公式1）

[0013] 首先，在本发明的上下文中解释了几个术语。

[0014] 本发明使用钛铁矿颗粒。钛铁矿是一种天然存在的矿物，其主要由铁钛氧化物组成。在本发明的上下文中，新鲜钛铁矿颗粒是未完全氧化的钛铁矿颗粒。术语预氧化是指其中新鲜钛铁矿颗粒被氧化以升高它们的氧化态的受控过程。因此，预氧化钛铁矿颗粒是已经经历这种受控氧化过程的钛铁矿颗粒。在本发明的上下文中，钛铁矿颗粒不需要被预氧化到它们的最高氧化态“铁板钛矿加金红石”。本发明已经认识到，新鲜钛铁矿颗粒的初始氧化反应是快速的，并且提高钛铁矿颗粒的氧化态以控制这种初始氧化反应是足够的。

[0015] 在本发明的上下文中，钛铁矿颗粒可优选地选自由岩型钛铁矿(rock ilmenite，岩矿型钛铁矿)和砂型钛铁矿(sand ilmenite)组成的组。岩型钛铁矿颗粒是特别优选的。

[0016] 岩型钛铁矿可用于火成岩矿床，例如在加拿大、挪威和中国。岩型钛铁矿中TiO2的含量相当低(30-50wt.%)，但它的铁含量相对高(30-50wt.%)(参见Filippou.D,Hudon G.二氧化钛原料和颜料工业中铁的去除和回收(Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries)，JOM,第61卷，第10期，36-42，2009)。岩型钛铁矿通过粉碎和分离杂质进行开采和升级。岩型钛铁矿的颗粒密度(比重)在4000-4400kg/m3的范围内，堆密度1800-2600kg/m3。岩型钛铁矿颗粒具有球度(形状系数)<0.8。岩型钛铁矿的典型球度值为约0.7。球度被定义为颗粒的表面积除以相同体积的球体的表面积。

[0017] 例如，可在南非、澳大利亚、北美洲和亚洲中存在的重矿物的砂积矿床中发现钛铁矿砂(参见Filippou.D,Hudon G.二氧化钛原料和颜料工业中铁的去除和回收(Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment

industries)，JOM，第61卷，第10期，36-42，2009)。通常，砂型钛铁矿源于风化的岩矿床。风化导致铁含量降低，同时增加TiO2的含量。由于天然铁氧化和溶蚀，因此还称为蚀变的钛铁矿，TiO2含量可高达90wt％。在这种情况下，蚀变产物被称为白钛石(参见Filippou.D，Hudon G.二氧化钛原料和颜料工业中铁的去除和回收(Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries)，JOM，第61卷，第10期，36-42，2009)。砂型钛铁矿的颗粒密度(＝比重)在4200-4600kg/m3的范围内，堆密度2400-2800kg/m3，且休止角30-32°。据报道，砂型钛铁矿的球度范围为0.8至1，且平均系数值为0.91(Bhaskar Chandra等人，Ekakula海滩、Gahiramatha海岸、印度奥里萨邦的重矿物砂积矿床(Heavy minerals placer deposits of Ekakula beach，Gahiramatha coast，Orissa，India)。资源地质学(Resource Geology)，第48卷，第2期，125-136，1998)。

[0018] 本发明提供了一种用于针对以床料中钛铁矿颗粒的预定浓度操作来启动流化床锅炉的方法，其中使用预氧化的钛铁矿颗粒达到床料中的钛铁矿颗粒的预定浓度。

[0019] 在本发明的上下文中，术语床料描述了意图在CFB或BFB系统中产生流化床的材料。术语床料包括常规的床料，例如硅砂以及钛铁矿颗粒。术语燃料描述了被燃烧的材料，并包括已知在流化床锅炉中可燃烧的任何燃料。典型的燃料是木材、农业生物质、煤或污泥。优选的燃料选自由生物质、废弃物类燃料、煤和石油焦组成的组。

[0020] 在一个优选的实施方式中，使用预氧化的钛铁矿颗粒达到床料中的钛铁矿颗粒的预定浓度包括向锅炉提供预氧化的钛铁矿颗粒。这意味着钛铁矿颗粒已经在锅炉外被预氧化，优选使用本发明的方法用于生产下文进一步描述的预氧化的钛铁矿颗粒。优选地，将预氧化的钛铁矿颗粒以床料中的钛铁矿颗粒的预定浓度提供给锅炉。通过将钛铁矿颗粒的全部或部分作为预氧化的钛铁矿颗粒提供给锅炉，可以避免或至少充分降低床温度的快速增加，使其在锅炉内可控。特别优选的是，在床料被加热或预热之前，优选以床料中的钛铁矿颗粒的预定浓度，将预氧化的钛铁矿颗粒提供给锅炉。该实施方式的特别优点在于，锅炉本质上可以按照用于利用常规床料(例如，硅砂)启动流化床锅炉的通常程序启动，而不需要进一步预氧化锅炉内的钛铁矿颗粒。在一个特别优选的实施方式中，使用预氧化的钛铁矿颗粒达到床料中的钛铁矿颗粒的预定浓度包括向锅炉提供预氧化的钛铁矿颗粒。

[0021] 在另一个优选的实施方式中，使用预氧化的钛铁矿颗粒达到床料中的钛铁矿颗粒的预定浓度包括向锅炉提供新鲜的钛铁矿颗粒并预氧化锅炉中的所述新鲜钛铁矿颗粒。这意味着新鲜的钛铁矿颗粒在锅炉中经受受控的氧化过程。优选地，可通过将新鲜的钛铁矿颗粒逐渐地供给到锅炉来实现受控的氧化过程。通过逐渐将钛铁矿颗粒提供给锅炉，只有少量的钛铁矿颗粒被一次预氧化并且可以控制相应的热释放。特别优选的是，将新鲜的钛铁矿颗粒逐渐供给到锅炉中。由于在炉内逐渐进行预氧化，因此该优选的实施方式还具有以下优点：锅炉不会因大量未预先进行预氧化的新鲜钛铁矿而被意外启动。优选地，钛铁矿颗粒可以以使床中的温度基本上恒定的速率供给到锅炉中。因此，床中的监测温度可用于协调钛铁矿颗粒的供给速率。在特别优选的实施方式中，使用预氧化的钛铁矿颗粒达到床料中的钛铁矿颗粒的预定浓度包括向锅炉提供新鲜的钛铁矿颗粒并预氧化锅炉中的所述新鲜钛铁矿颗粒。

[0022] 此外，通过将钛铁矿颗粒的一部分以预氧化的钛铁矿颗粒形式提供给如上所述的锅炉，可以将上述实施方式组合，并将剩余的钛铁矿颗粒以新鲜的钛铁矿颗粒形式提供给

锅炉并在如上所述的锅炉中预氧化所述新鲜的钛铁矿颗粒。这为启动程序提供了更大的灵活性。

[0023] 优选地，用于启动流化床锅炉的方法还包括以下步骤：

[0024] a)向锅炉提供床料；

[0025] b)预热床料；

[0026] c)监测床中的温度；

[0027] d)在床中的温度达到预定的燃料供给温度之后，分批供给燃料直到完成点火；

[0028] e)完成点火之后，开始燃料的连续供给并且增加燃料供给速率，直到达到床中的预定操作温度。

[0029] 预热床料的优选方法包括通过床上燃烧器进行预热，燃烧器例如通过热辐射从上方加热床；并通过床下燃烧器进行预热，例如通过预热初级流化气体(primary fluidizing)来预热床。初级流化气体是用于使锅炉中的床料流化的气体。通常通过床下方的一排底部喷嘴将初级流化气体注入炉中。优选地，使用含氧的流化气体。在本发明的上下文中，空气或空气和再循环烟道气的混合物是特别优选的流化气体。在该优选的实施方式中，当开始燃料供给时，初级流化气体基本上被加热以累积达到点火所需的热量。优选地，初级流化气体使用起始燃烧器预热。进一步优选地，起始燃烧器可以放置在锅炉的风箱中。当加热的流化气体向上穿过底部喷嘴进入床中时，热量在床中积聚。

[0030] 优选地，可通过安装在床中的屏蔽热电偶(例如，位于浸入在床中的热电偶套管中的热电偶)或通过红外相机监测床中的温度。

[0031] 优选地，当床中的温度达到预定的燃料供给温度(其低于床中的预定操作温度)时，开始向炉分批供给燃料并持续直到完成点火。优选地，床中的预定燃料供给温度为500℃至900℃，更优选为500℃至600℃，进一步优选为530℃至580℃，更优选为约550℃。

[0032] 优选地，床中的预定操作温度可以优选为750℃至950℃，更优选为800℃至900℃，最优选为850℃至900℃。在该上下文中，分批供给燃料意味着少量的燃料被供给到炉中，并且操作者等待观察是否完成点火。如果没有完成点火，则继续预热，并且在一段时间之后将另一批燃料供给到炉中。继续该过程直到完成点火。术语点火是本领域普遍理解的。点火通常由床中的温度升高来表示，其比来自例如仅通过使用如上所述的起始燃烧器来预热初级流化气体的相对平滑的温度升高更快。在完成点火之后，可以停止流化气体的预热，并开始燃料的连续供给，并且增加燃料供给速率直到达到床中的预定操作温度。

[0033] 在优选的实施方式中，在预热床料之前，将预氧化的钛铁矿颗粒提供给锅炉。有利地，可以在上述步骤a)中提供预氧化的钛铁矿颗粒；优选地在床料中以钛铁矿颗粒的预定浓度。优选地，步骤a)中提供的床料可进一步包含惰性床料，优选为硅砂。

[0034] 优选地，在达到床中的预定操作温度之后，将新鲜的钛铁矿颗粒提供给锅炉。这可具有以下优点：锅炉可以用传统的床料如例如硅砂启动以在将钛铁矿颗粒提供给锅炉之前达到稳定的操作温度，直到达到床中的钛铁矿颗粒的预定浓度。有利地，可在上述步骤e)之后将新鲜的钛铁矿颗粒提供给锅炉。优选地，上述步骤a)中提供的床料由硅砂组成。优选地，将新鲜的钛铁矿颗粒逐渐提供给锅炉。特别优选的是，将新鲜的钛铁矿颗粒以保持床中的操作温度基本上恒定的速率提供给锅炉。这意味着可以监测和使用操作温度来调节新鲜的钛铁矿颗粒的供给速率，其优点在于床在钛铁矿颗粒的整个预氧化过程中保持稳定的操

作温度。

[0035] 优选地，步骤a)中提供的床料可以用钛铁矿颗粒逐渐替代，直到达到床料中钛铁矿颗粒的预定浓度，优选通过协调钛铁矿颗粒的供给速率和底床灰分去除速率。这是一种方便的方法，以达到床料中的钛铁矿颗粒的高预定浓度，并且可用于使用钛铁矿床颗粒基本上替代步骤a)中提供的整个床料以达到床中100wt.％的钛铁矿颗粒的预定浓度。优选地，步骤a)中提供的床料包含惰性床料，优选为硅砂。

[0036] 在本发明方法的上下文中，床料中钛铁矿颗粒的预定浓度可以优选为至少10wt.％，优选为至少20wt.％，进一步优选为至少30wt.％，进一步优选为至少40wt.％，进一步优选为至少50wt.％，进一步优选为至少60wt.％，进一步优选为至少70wt.％，进一步优选为至少80wt.％，进一步为优选至少90wt.％，最优选为100wt.％的床料的重量。

[0037] 优选地，流化床锅炉选自由鼓泡流化床(BFB)锅炉和循环流化床(CFB)锅炉组成的组。

[0038] 优选地，钛铁矿颗粒选自由下述组成的组：岩型钛铁矿和砂型钛铁矿，优选地钛铁矿颗粒是岩型钛铁矿颗粒。优选地，钛铁矿颗粒可具有50μm至400μm、更优选为100μm至400μm的平均粒径。当钛铁矿与CFB锅炉一起使用时，这些粒径特别有利。可替换地，钛铁矿颗粒可以优选由平均粒径为0.1mm至1.8mm、更优选为0.3mm至1.0mm、最优选为0.4mm至0.6mm的颗粒组成。当钛铁矿与BFB锅炉一起使用时，这些粒径是特别有利的。粒径(dp)可以通过机械筛分来测量。称量每个筛上捕获的质量，并计算平均粒径(<dp>)作为质量加权平均值。

[0039] 本发明还提供了一种在炉内生产预氧化的钛铁矿颗粒的方法，包括以下步骤：

[0040] a)将炉加热至预定温度；

[0041] b)维持炉内的氧化环境；

[0042] c)将新鲜的钛铁矿颗粒连续地供给到炉中；

[0043] d)通过使钛铁矿颗粒经受在炉内的氧化环境以在预定的温度下预氧化钛铁矿颗粒；

[0044] e)从炉中连续除去预氧化的钛铁矿颗粒。

[0045] 用于生产预氧化的钛铁矿的方法的上下文中的预定温度是炉的反应区中的温度，其中发生大部分的预氧化反应。

[0046] 氧化环境是其中氧化条件占优势的环境。优选地，通过将含氧气体供给到炉中来维持炉内的氧化环境。优选地，含氧气体中的氧浓度可为0.5vol.％至30vol.％，进一步优选为2vol.％至21vol.％，进一步优选为2vol.％至10vol.％，更优选为3vol.％至9vol.％，更优选为3vol.％至8vol.％。在优选的实施方式中，含氧气体是空气或与再循环的湿或干烟道气体混合的氧气。

[0047] 通过将新鲜的钛铁矿颗粒连续地供给到炉中并连续地从炉中除去预氧化的钛铁矿颗粒，可以实现预氧化的钛铁矿颗粒的连续生产。此外，可以通过逐步预氧化钛铁矿颗粒来控制氧化速率。

[0048] 优选地，预定温度为500℃至1000℃，优选为700℃至950℃，更优选为750℃至900℃，最优选为800℃至900℃。

[0049] 可以通过任何合适的方法测量温度。测量温度的优选方法是通过屏蔽热电偶或通过红外测量。

[0050] 该方法可以优选地包括监测炉内的温度，并且进一步优选为调节新鲜的钛铁矿颗粒到炉中的供给速率和/或预氧化的钛铁矿颗粒的去除速率以保持炉中的温度基本上恒定。在炉内监测的温度可优选为炉内的环境温度或炉内的钛铁矿颗粒的温度。

[0051] 本发明已经认识到，钛铁矿颗粒的初始氧化反应是快速的。不期望受理论束缚，预期反应是质量传递控制的并且不受动力学控制。这允许在氧化环境中的氧含量和预氧化的持续时间方面的灵活性，其中可以缩短持续时间，同时增加氧化环境中的氧含量，反之亦然。在优选的实施方式中，使钛铁矿颗粒经受氧化环境持续：

[0052] i)不超过12小时，优选不超过10小时，进一步优选不超过8小时，进一步优选不超过5小时，进一步优选不超过3小时，进一步优选不超过2小时，最优选不超过60分钟；和/或

[0053] ii)至少5分钟，优选为至少10分钟，更优选为至少20分钟，最优选为至少30分钟；

[0054] 其中每个下限可以与每个上限组合以形成适当的范围。

[0055] 在一个特别优选的实施方式中，钛铁矿颗粒经受氧化环境持续30-60分钟的持续时间，优选地在800℃至900℃的温度下。进一步优选地，通过将含有3-8vol.％的氧气的含氧气体供给到炉中来保持炉内的氧化环境。

[0056] 优选地，钛铁矿颗粒选自由岩型钛铁矿和砂型钛铁矿组成的组，优选地钛铁矿颗粒是岩型钛铁矿颗粒。

[0057] 优选地，可以搅拌钛铁矿颗粒以在氧化环境中促进与氧的接触。预期任何合适的搅拌方法。优选地，通过搅拌、旋转或使气流通过钛铁矿颗粒来搅动钛铁矿。

[0058] 优选地，可以使用流化床锅炉，优选为鼓泡流化床(BFB)锅炉，更优选为循环流化床(CFB)锅炉进行上述用于生产预氧化的钛铁矿颗粒的方法。优选地，将新鲜的钛铁矿连续地供给到流化床锅炉的炉中，并且将预氧化的钛铁矿从锅炉的底部除去，例如，通过使用冷却的螺旋加料器进行底部除灰。在优选的实施方式中，产物流的质量流量和控制由床上的差压来平衡。流化床锅炉的炉内的氧化环境是通过将含氧气体送入炉中，优选为初级流化含氧气体，例如空气，进一步优选地还为次级含氧气体如次级空气来维持。在本发明的上下文中，术语次级含氧气体表示不是初级含氧气体的送入炉中的所有含氧气体。流化床系统由于床内的高传热性能而是众所周知的。这允许钛铁矿的快速加热和预氧化。由于供给到锅炉的新鲜钛铁矿的量仅占总床质量的百分之几，因此可以控制新鲜钛铁矿的氧化期间的热量形成。炉中的优选的温度可以为800℃至900℃。优选地，可以使床温度保持在低于或等于炉内的预定温度的速率下将新鲜的钛铁矿颗粒供给到炉中，其中预定温度优选为800℃至900℃。优选地，可以使用上述的本发明方法启动炉。

[0059] 进一步优选地，可以使用回转窑来进行上述用于生产预氧化的钛铁矿颗粒的方法。回转窑是现有技术中公知的热处理装置。例如，它们通常用于升级铁矿石和水泥生产。回转窑系统通常包括在内部加热并且缓慢旋转的管式炉。炉通常以一定角度稍微倾斜以产生炉内的原料的质量运动。在优选的实施方式中，回转窑炉可用于钛铁矿的连续预氧化。在该优选的实施方式中，在空气过量期间将炉加热至800℃至900℃的温度。新鲜的钛铁矿从炉的一侧连续供给，并将预氧化的钛铁矿在炉的另一端连续取出。可以根据炉的旋转速度和炉的长度来调节钛铁矿在炉中的停留时间。

[0060] 本发明还涉及预氧化的钛铁矿颗粒。预氧化的钛铁矿颗粒优选通过上述用于生产预氧化的钛铁矿颗粒的方法获得。预氧化的钛铁矿颗粒可优选具有50μm至400μm，更优选为

100μm至400μm的平均粒径。当将预氧化的钛铁矿颗粒与CFB锅炉一起使用时，这些粒径是特别有利的。可替换地，预氧化的钛铁矿颗粒可优选具有0.1mm至1.8mm，更优选为0.3mm至1.0mm，最优选为0.4mm至0.6mm的平均粒径。当将预氧化的钛铁矿颗粒与BFB锅炉一起使用时，这些粒径是特别有利的。可以通过筛分获得和测量粒径。优选地，预氧化的钛铁矿颗粒选自由预氧化的岩型钛铁矿和预氧化的砂型钛铁矿组成的组。预氧化的岩型钛铁矿是特别优选的。

[0061] 本发明还包括预氧化的钛铁矿颗粒在流化床锅炉如鼓泡流化床(BFB)锅炉或循环流化床(CFB)锅炉中作为床料的用途。特别地，本发明考虑在上述用于启动流化床锅炉的方法中使用预氧化的钛铁矿颗粒。优选地，预氧化的钛铁矿颗粒选自由预氧化的岩型钛铁矿和预氧化的砂型钛铁矿组成的组。预氧化的岩型钛铁矿是特别优选的。最优选地，预氧化的钛铁矿颗粒可通过上述用于生产预氧化的钛铁矿颗粒的方法获得。

[0062] 在下文中，将通过实施例来说明有利的实施方式。

附图说明

[0063] 在附图中示出

[0064] 图1:CFB锅炉的示意图；

[0065] 图2:用于CFB实验的12MW_{th} CFB锅炉的示意图；

[0066] 图3:采用Chalmers 12MW_{th} CFB锅炉中的新鲜的岩型钛铁矿的启动序列期间供给的燃料的底床的温度分布图和质量流量；

[0067] 图4:采用Chalmers 12MW_{th} CFB锅炉中的新鲜的岩型钛铁矿的启动序列期间作为运行时间的函数的底床温度和顶部温度；

[0068] 图5:在商业燃烧的CFB锅炉中硅砂运行期间和钛铁矿的预氧化程序期间作为运行时间的函数的底床温度和顶部温度；

[0069] 图6:在商业燃烧的CFB锅炉中硅砂运行期间和钛铁矿的预氧化程序期间作为运行时间的函数的锅炉负荷。

具体实施方式

[0070] 比较例

[0071] 流化床锅炉的正常启动序列

[0072] 流化床燃烧器的正常启动程序是用硅砂作为床料进行操作的。该程序通过将用于床的流化的初级空气经由放置在风箱中的启动燃烧器进行预热来开始。加热的空气流过底部喷嘴并进入硅砂床中，热量在床中积聚，并监测床的温度。当床温达到约550℃时，通常通过以脉冲启动燃料供给系统来注入一批燃料。通常进行分批供给燃料的顺序，直到达到所谓的点火。与当只有启动燃烧器用于加热时相比，当在床中的温度开始更快地升高时，通常会达到点火，这产生更平滑的温度曲线。将启动燃烧器关闭，并随着燃料的质量流量增加而将燃料供给投入到连续供给模式中，直到达到床中的正常运行温度，这可能为约850-900℃。

[0073] 实施例1

[0074] 采用钛铁矿作为床料启动Chalmers锅炉

[0075] Chalmers 12MW$_{th}$ CFB锅炉如图2所示。参考标号表示：

[0076] 10 炉

[0077] 11 燃料供给(炉)

[0078] 12 风箱

[0079] 13 旋风分离器

[0080] 14 对流路径

[0081] 15 次级旋风分离器

[0082] 16 织物过滤器

[0083] 17 烟道气引风机

[0084] 18 颗粒分布器

[0085] 19 颗粒冷却器

[0086] 20 气化炉

[0087] 21 颗粒密封件1

[0088] 22 颗粒密封件2

[0089] 23 燃料供给(气化炉)

[0090] 24 燃料料斗(气化炉)

[0091] 25 料斗

[0092] 26 燃料料斗1

[0093] 27 燃料料斗2

[0094] 28 燃料料斗3

[0095] 29 污泥泵

[0096] 30 料斗

[0097] 31 除灰

[0098] 32 测量端口

[0099] 新鲜的岩型钛铁矿的氧化期间床温的影响如图3所示。图3示出了在使用新鲜的岩型钛铁矿作为床料的Chalmers 12MW$_{th}$ CFB锅炉中，底床中的温度分布和从启动序列供给的燃料的量直到达到正常运行。通过预热的初级空气流缓慢增加床中的温度，类似于普通硅砂启动(1)。当达到550℃的床温时(2)，将非常少量的燃料供给到炉中。床温开始升高得更快，且关闭起始燃烧器，随着这种情况下的温度进一步快速升高，燃料也被完全关闭(3)。此时关闭燃料供给不是正常程序，通常需要增加燃料供给以达到更高的床温度。然而，从图3可以看出，即使关闭燃料，温度仍急剧上升。在这个阶段，再循环的烟道气被供给到底部喷嘴以冷却床。不期望受理论束缚，预期这种温度升高现象与新鲜的岩型钛铁矿床的放热氧化密切相关(参见公式1)。一段时间后，温度下降150℃，重新启动燃料供给(4)，然而此时温度降低太多，并且没有完成点火，并且重新启动起始燃烧器。在约600℃，重新启动燃料供给并点火，并且温度开始升高(5)。此时，燃料供给必须不断增加以达到床的操作温度。第二次启动清楚地遵循普通硅砂的正常启动程序。不期望受理论束缚，结论是在这种情况下，预氧化在第一启动序列期间发生。在第二启动尝试期间，钛铁矿颗粒已经被预氧化，这就是可以遵循通常的启动序列的原因，得出的结论是如果钛铁矿被预氧化，则可以避免放热氧化。在第一启动试验之后约400分钟，锅炉在常温和燃料条件下运行(6)。

[0100] 导致局部热释放的岩型钛铁矿的氧化可以在图4中看到，其中锅炉的底床温度和顶部温度显示为操作分钟的函数。床内温度显著升高，而床上方的温度只有适度升高。这表明新鲜的岩型钛铁矿的氧化在床中局部发生，导致非常快的温度升高。在CFB锅炉的启动程序的该部分期间，床是静止鼓泡床，其中通常有很少或通常没有传热表面存在。这些数据表明，当岩型钛铁矿用作床料时，必须控制氧化以使流化床锅炉能够安全启动。

[0101] 实施例2

[0102] 在启动期间通过逐渐供给岩型钛铁矿的预氧化

[0103] 在流化床锅炉中使用岩型钛铁矿的安全启动程序已经在商业燃烧的锅炉中开发和测试。该方法是基于锅炉中岩型钛铁矿浓度的逐渐增加，使得可以控制放热氧化反应和由此产生的热量形成。用于测试的75MW_{th}CFB锅炉装备有两个储存筒仓(一个用于硅砂且一个用于岩型钛铁矿)和用于将床料引入锅炉的单独管线。该设置允许两个不同的床料彼此相互独立地供给。锅炉的启动程序用100wt.％的通常使用的硅砂作为床料开始。这意味着首先按照比较例1的序列启动锅炉。当达到稳定的操作温度时，使用第二供料管线启动向锅炉的连续质量流量的岩型钛铁矿。图5示出了在仅使用硅砂的操作期间和使用逐渐增加钛铁矿的操作期间，底床中和锅炉顶部中的温度曲线。从图5可以看出，当引入钛铁矿时，底床或顶部温度没有明显的变化，除了在约16:00。这是由于对流路径的水烟灰的标准程序，并且操作者减少了锅炉负荷。这也可以在图6中看出，其中锅炉负荷被绘制为操作时间的函数。这显示与CTH锅炉中仅使用钛铁矿的操作相比，在锅炉启动期间使用这种预氧化方法时可以控制底床的温度。岩型钛铁矿达到安全运行的质量流量与现场有关，并且在此程序中根据锅炉尺寸、流体动力学、锅炉床压力和传热面进行计算。还可以调整岩型钛铁矿的质量流量，使得床的操作温度保持基本恒定。通过用底床除灰(bottombed ash removal)系统补偿岩型钛铁矿的供给速率，床中的岩型钛铁矿浓度可以提高到至多达100wt.％。

[0104] 实施例3

[0105] 使用预氧化的钛铁矿的启动

[0106] 将预氧化的钛铁矿，例如预氧化的岩型钛铁矿作为唯一的床料提供给如图1所示的常规CFB锅炉。然后，床颗粒被预热，例如通过床上燃烧器或通过放置在风箱中的起始燃烧器对初级空气进行预热。加热的空气流过底部喷嘴并进入钛铁矿床中，热量在床中积聚，并通过安装在床中的屏蔽热电偶监测床的温度。当床温达到约550℃时，通过以脉冲启动燃料供给系统来注入一批生物质燃料。进行分批供给燃料的顺序，直到达到点火。然后，将启动燃烧器关闭，并随着燃料的质量流量增加而将燃料供给投入到连续供给模式中，直到达到床中的正常运行温度，在这种情况下可选择其为约850-900℃。

[0107] 实施例4

[0108] 使用回转窑预氧化钛铁矿

[0109] 将回转窑投入运转，并在空气过量期间，在窑的反应区域中将炉加热到800-900℃的预定温度。继续供应空气以保持炉内的氧化环境。新鲜的钛铁矿颗粒，例如岩型钛铁矿颗粒从炉的一侧连续供给并在炉内经受氧化气氛。从炉的另一侧连续地除去预氧化的钛铁矿颗粒。调整旋转速度以允许钛铁矿颗粒在炉中的停留时间为1至2小时。

[0110] 实施例5

[0111] 使用CFB锅炉预氧化钛铁矿

[0112] 举例来说，图1示出了可用于生产预氧化的钛铁矿颗粒的典型CFB锅炉。参考标号表示：

[0113] 1 燃料舱

[0114] 2 燃料斜槽

[0115] 3 初级燃烧空气风机

[0116] 4 喷嘴底

[0117] 5 初级空气分配器

[0118] 6 次级空气端口

[0119] 7 流化床

[0120] 8 炉

[0121] 9 旋风分离器

[0122] 10 环封

[0123] 11 浸没式过热器

[0124] 12 回路立柱

[0125] 13 热交换器

[0126] 14 烟道气处理装置

[0127] 15 烟道气再循环风机

[0128] 16 烟道

[0129] 在正常操作期间，将燃料储存在燃料舱(1)中，并且可以通过燃料斜槽(2)供给到炉(8)。

[0130] 还可以使用诸如气动进料和螺旋进料(未示出)的替代方法。在这种情况下，将流化气体如空气从床的下方经由初级空气分配器(5)以初级燃烧空气形式供给到炉(8)。夹带的颗粒被流化气体流带走，然后使用旋风分离器(9)与气体流分离，并通过环封(10)循环回到炉(8)中。额外的燃烧空气(所谓的次级空气)被供给到炉中以增强氧气和燃料的混合。为此，次级空气端口(6)位于整个炉中，特别是干舷(在致密底床上方的炉的部分)。

[0131] CFB锅炉可用于生产预氧化的钛铁矿颗粒。为此，启动锅炉并将炉加热至预定的操作温度(800℃至900℃)。通过经由初级空气分配器(5)并且优选地还有次级空气端口(6)供给含氧气体(在这种情况下例如是空气)，在炉(8)内维持氧化环境。当达到操作温度时，通过燃料斜槽(2)开始连续供给新鲜的钛铁矿颗粒，优选为新鲜的岩型钛铁矿颗粒。通过使它们经受预定温度下的炉(8)内的氧化环境来预氧化钛铁矿颗粒，并且使用用于底部除灰的普通螺旋给料机(未示出)从锅炉的底部连续地除去预氧化的颗粒。

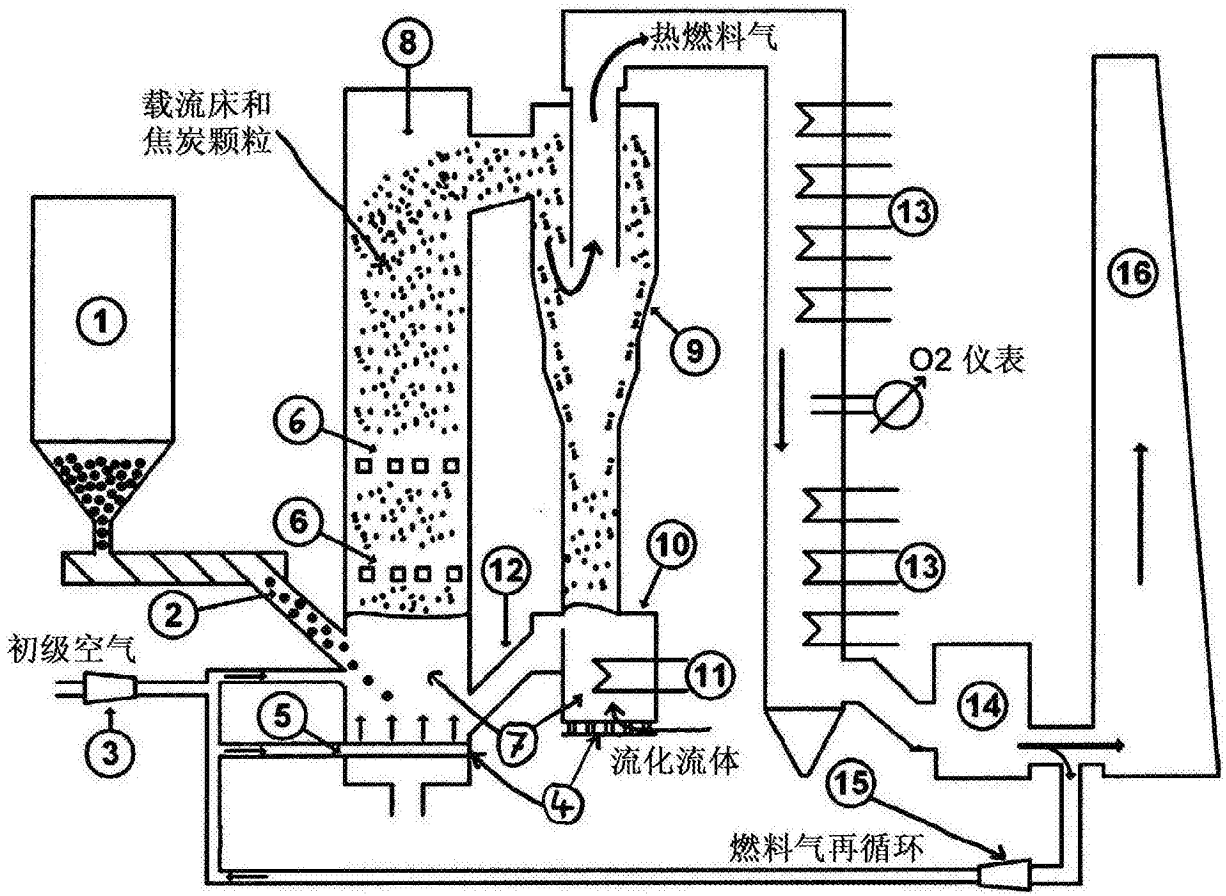

热燃料气
载流床和
焦炭颗粒
O2 仪表
初级空气
流化流体
燃料气再循环
1
2
3
4
5
6
6
7
8
9
10
11
12
13
13
14
15
16

图1

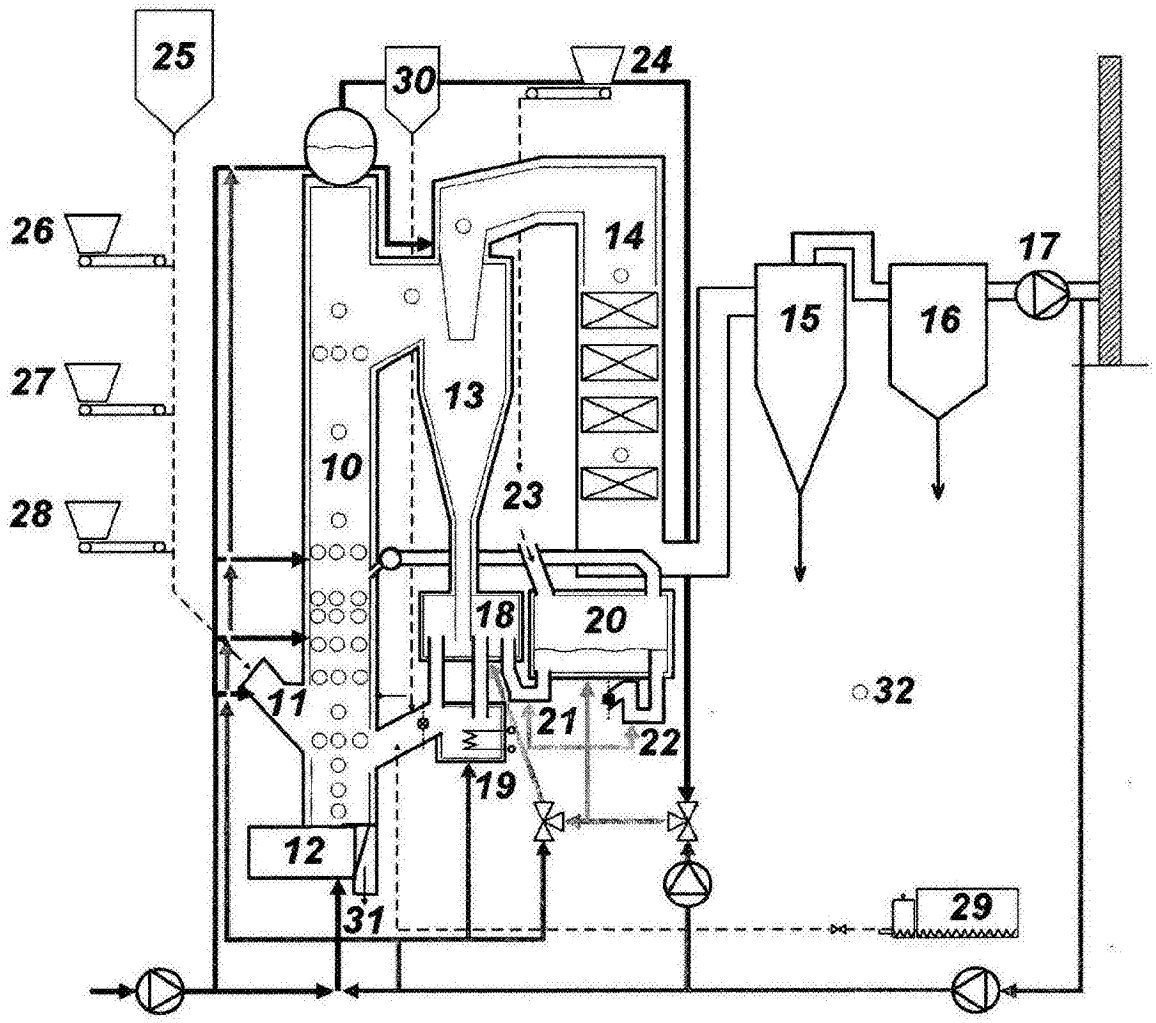

25
30
24
26
14
17
15
16
27
13
10
23
28
18
20
11
32
21
22
19
12
31
29

图2

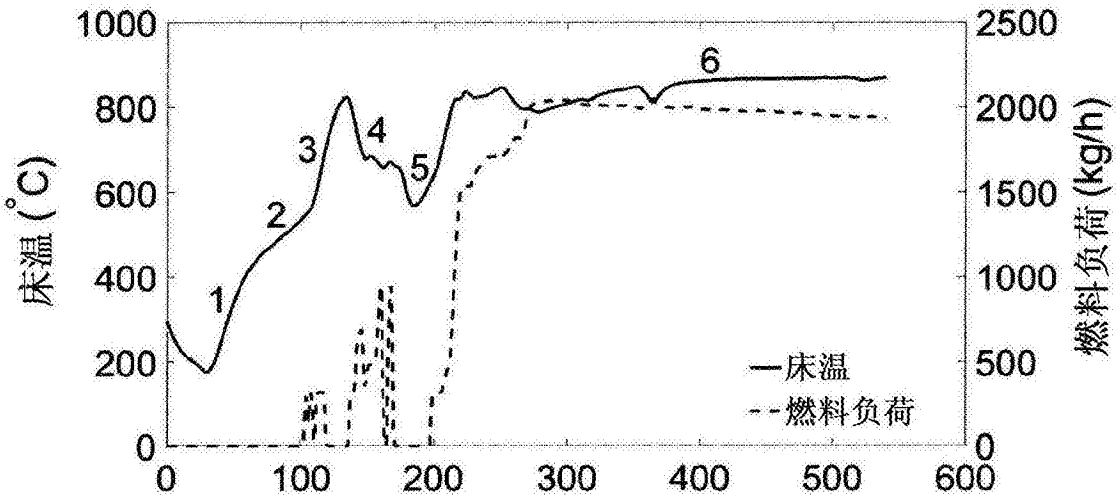

1000
800
600
400
200
0
2500
2000
1500
1000
500
0
床温 (°C)
燃料负荷 (kg/h)
0
100
200
300
400
500
600
1
2
3
4
5
6
—床温
--燃料负荷

图3

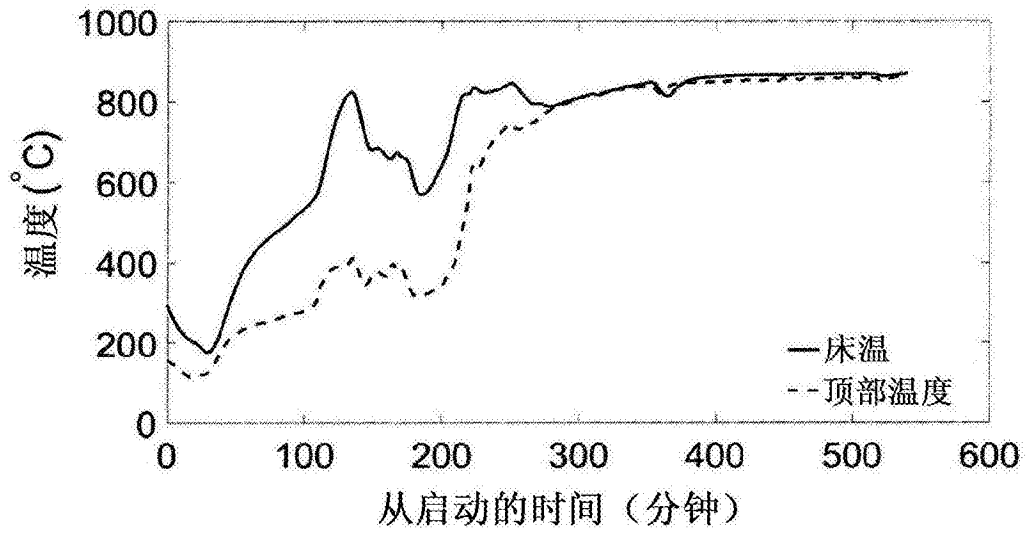

1000
800
600
400
200
0
温度(°C)
0
100
200
300
400
500
600
从启动的时间（分钟）
—床温
--顶部温度

图4

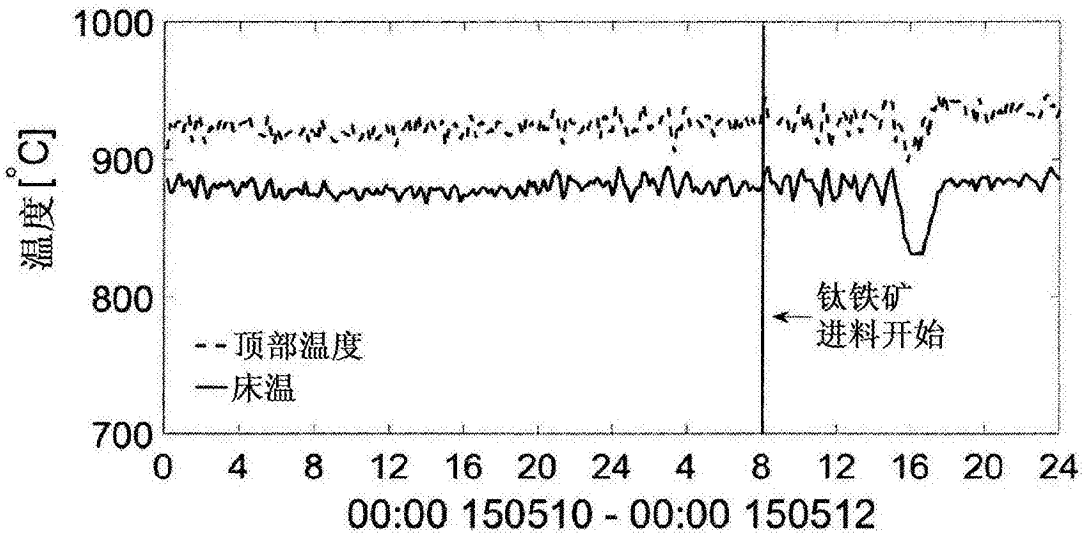

1000
900
800
700
温度[°C]
0
4
8
12
16
20
24
4
8
12
16
20
24
00:00 150510 - 00:00 150512
--顶部温度
—床温
钛铁矿
进料开始

图5

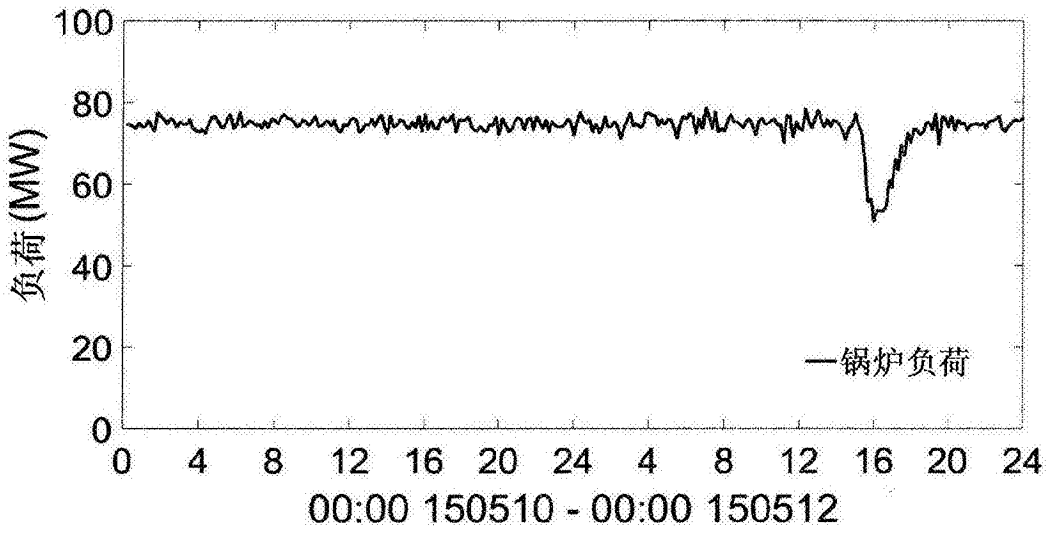

100
80
60
40
20
0
负荷(MW)
—锅炉负荷
0 4 8 12 16 20 24 4 8 12 16 20 24
00:00 150510 - 00:00 150512

图6