

研究论文

# 10 kW<sub>th</sub> 级串行流化床中木屑化学链燃烧试验

吴家桦, 沈来宏, 肖 军, 王 雷, 郝建刚

(东南大学热能工程研究所, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 设计并建立了 10 kW<sub>th</sub> 级串行流化床化学链燃烧反应器系统, 以 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载氧体, 在该系统上进行生物质 (松木木屑) 化学链燃烧分离 CO<sub>2</sub> 的试验研究, 探讨了燃料反应器温度 *T*、水蒸气/生物质比率 *S/B* 对两个反应器 (空气反应器和燃料反应器) 气体产物组成以及燃烧效率的影响。试验结果表明, 燃料反应器温度是影响生物质化学链燃烧过程的重要因素, 随着温度的升高, 燃料反应器气体产物中 CO<sub>2</sub> 浓度不断上升, CH<sub>4</sub> 浓度显著降低, CO 浓度先升高而后迅速下降; 较高的反应器温度有助于燃烧效率的提高。随着 *S/B* 的增加, 燃料反应器气体产物中 CO 和 CH<sub>4</sub> 浓度均会增大, CO<sub>2</sub> 浓度以及燃烧效率有所降低。在 100 h 的连续试验过程中, 采用共沉淀法制备的 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧体展现出良好的氧化-还原性能和较强的持续循环能力, 是生物质化学链燃烧理想的载氧体。

**关键词:** 化学链燃烧; 串行流化床; 载氧体; 生物质; CO<sub>2</sub> 分离

**中图分类号:** TQ 546

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (2009) 08-2080-09

## Chemical looping combustion of sawdust in a 10 kW<sub>th</sub> interconnected fluidized bed

WU Jiahua, SHEN Laihong, XIAO Jun, WANG Lei, HAO Jiangang

(Institute of Thermal Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China)

**Abstract:** A 10 kW<sub>th</sub> interconnected fluidized bed reactor (air reactor and fuel reactor) for chemical looping combustion was designed and built. The experiments on chemical looping combustion of biomass (sawdust) with NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier were performed in this reactor. The effects of fuel reactor temperature and steam/biomass ratio (*S/B*) on the gas composition of both fuel reactor and air reactor, combustion efficiency, *etc.*, were discussed. The results indicated that the fuel reactor temperature was an important factor which affected the process of chemical looping combustion. With the increase of fuel reactor temperature, CO<sub>2</sub> content increased, and CH<sub>4</sub> content decreased evidently. CO content increased remarkably with increasing fuel reactor temperature in the temperature range 720—820 °C, and reached its maximum at the temperature 820 °C, and then decreased remarkably after the fuel reactor temperature exceeded 820 °C. A higher fuel reactor temperature would contribute to increasing combustion efficiency. With the increase of steam/biomass ratio, CO and CH<sub>4</sub> content increased, CO<sub>2</sub> content and combustion efficiency decreased accordingly. In a total continuous operation time of 100 h, the oxygen

2008-12-04 收到初稿, 2009-04-28 收到修改稿。

**联系人:** 沈来宏。第一作者: 吴家桦 (1983—), 男, 博士研究生。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (20590367, 90610016); 国家重点基础研究发展计划项目 (2006CB20030201, 2007CB210208); 国家高技术研究发展计划项目 (2006AA05Z318)。

**Received date:** 2008-12-04.

**Corresponding author:** Dr. SHEN Laihong, lhshen@seu.edu.cn

**Foundation item:** supported by the National Natural Science Foundation of China (20590367, 90610016), the National Basic Research Program of China (2006CB20030201, 2007CB210208) and the High-tech Research and Development Program of China (2006AA05Z318).

carrier which was prepared by using impregnation exhibited extremely good oxidation-reduction reactivity and strong recycling ability. It was an ideal oxygen carrier for chemical looping combustion of biomass.

**Key words:** chemical looping combustion; interconnected fluidized beds; oxygen carriers; biomass; CO<sub>2</sub> separation

## 引 言

化学链燃烧是具有 CO<sub>2</sub> 内分离性质的新型燃烧方式, 燃料不直接与空气接触燃烧, 而是以载氧体在两个反应器 (空气反应器和燃料反应器) 之间的循环交替反应来实现燃料的燃烧过程; 载氧体在空气中进行氧化反应, 将空气中的氧分离出来, 然后与燃料接触, 将氧传递到燃料中, 进行燃料的无火焰燃烧, 燃料的反应产物只有 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O (汽), 凝结出水, 得到高纯 CO<sub>2</sub>。与传统燃烧方式相比, 化学链燃烧能以较低的能耗实现 CO<sub>2</sub> 的高浓度捕集, 并同时消除其他污染物的生成排放, 是一种绿色燃烧方式<sup>[1]</sup>。串行流化床是在循环流化床技术基础上发展起来的一种新型的气固反应装置, 它具有气固之间传热传质效率高、气固反应快速充分以及固体颗粒混合迅速等优点, 是目前世界上公认的实施化学链燃烧的理想反应器<sup>[2-3]</sup>。

载氧体是制约整个化学链燃烧系统的关键因素, 是连接两个反应器的纽带, 它既从空气反应器向燃料反应器送入燃料燃烧所需的氧量, 又提供维持燃料反应器内反应的热量。载氧体除应具有足够高的氧化-还原速率外, 还应具有足够的机械强度; 另外, 还应考虑其价廉物美, 且对环境无害。目前主流载氧体包括 Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Mn 等金属的氧化物以及这些金属氧化物与不同比例的团聚剂 (又称为惰性载体) 混合制成的颗粒。欧美日等发达国家研究机构以天然气 (CH<sub>4</sub>)、氢气 (H<sub>2</sub>) 以及煤气化合成气 (CO + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>) 为气体燃料, 对上述各种类型的金属载氧体的氧化-还原性开展了大量的研究工作<sup>[4-9]</sup>。结果表明, Ni 基载氧体反应活性最好, 且载氧能力最高, 是化学链燃烧反应理想的载氧体。

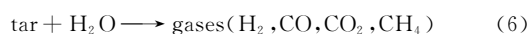
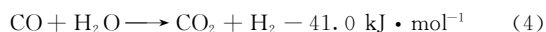
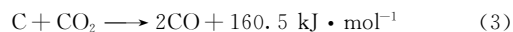
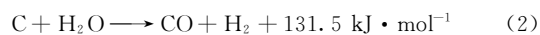
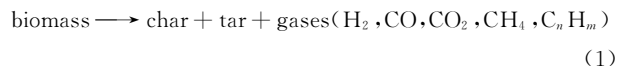
自 1983 年德国科学家 Richter 等<sup>[10]</sup> 提出化学链燃烧的概念以来, 国内外对该技术的研究主要集中在气体燃料上。与气体燃料相比, 固体燃料储量丰富, 且价格相对低廉, 尤其对于生物质, 它具有可再生、低污染、分布广泛等优点, 故将化学链燃

烧技术应用在生物质燃料上, 是一种非常有前景的生物质利用方式。然而由于技术原因 (例如高性能载氧体的制备, 载氧体与固体燃料残渣的分离, 未反应燃料的循环利用以及燃料中污染物与载氧体的复杂反应等), 固体燃料化学链燃烧技术仅处于初步研究阶段<sup>[11-16]</sup>。此外, 目前的研究工作多在热重分析仪、小型固定床和流化床上进行, 这只能在一定程度上模拟化学链燃烧过程。因此, 有必要建立化学链燃烧反应器系统 (即串行流化床), 一方面对固体燃料化学链燃烧技术的工业可行性进行验证; 另一方面, 对长时间连续运行条件下载氧体的各种物理性能和化学性能进行研究。

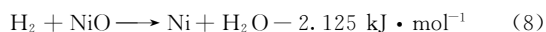
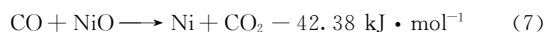
本文建立了 10 kW<sub>th</sub> 级串行流化床化学链燃烧反应器系统, 以 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载氧体, 就燃料反应器温度 (*T*)、水蒸气/生物质比率 (*S/B*) 对生物质化学链燃烧过程的影响进行了分析和讨论, 其成果对固体燃料化学链燃烧技术的研究与发展具有重要意义。

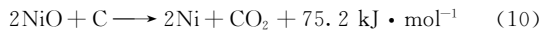
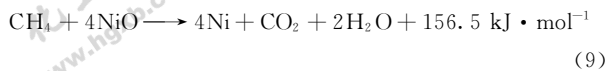
## 1 生物质化学链燃烧技术

生物质化学链燃烧分离 CO<sub>2</sub> 原理如图 1 所示。从燃料反应器底部加入床内的生物质原料与经空气反应器内生成的高温 NiO 颗粒剧烈混合, 发生强烈的热量交换, 使得刚进入反应器的生物质颗粒瞬间加热到床内温度, 发生热解、挥发分析出, 进行生物质气化反应:



在气化反应进行的同时, 反应器内 NiO 颗粒与气化产物 (CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等) 以及焦炭颗粒进行反应:





反应气相产物主要为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  (汽), 其中的一部分又会被引回至反应器底部, 以作为反应器的流化介质、生物质的气化介质以及输送介质。还原反应的存在既维持了燃料反应器中气化介质  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  (汽) 的较高分压, 同时又降低了气化产物的浓度, 有利于气化过程向正反应方向移动, 被还原的单质金属 Ni 还可作为催化剂来加快气化反应速率。此外, 与金属载氧体相比, 生物质中的灰分很轻, 漂浮在床层上面, 可直接被气流携带出燃料反应器。

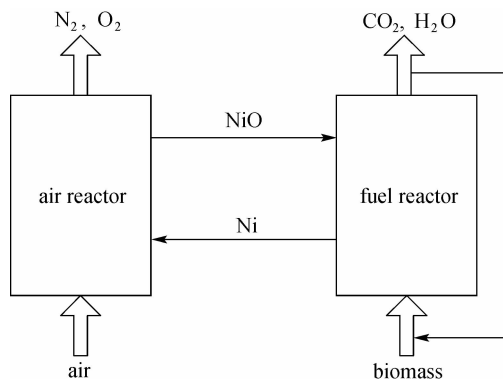
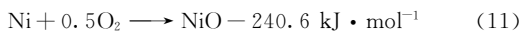


图 1 Ni 基载氧体生物质化学链燃烧原理图

Fig. 1 Chemical-looping combustion of biomass with NiO based oxygen carriers

燃料反应器内被还原后的单质金属 Ni 经返料管返回空气反应器。空气反应器采用空气流化, 单质金属 Ni 和空气进行氧化反应, 完成 NiO 的再生



反应释放出的热量被 NiO 颗粒吸收, 高温 NiO 颗粒被气流携带进入旋风分离器, 经旋风分离器分离下来的 NiO 通过下料管再进入燃料反应器内, 为生物质气化反应以及载氧体还原反应提供热源。

## 2 试验部分

### 2.1 试验装置

基于串行流化床气固流动特性的冷态试验结果<sup>[17]</sup>, 本文设计并建立了 10 kW<sub>th</sub> 级串行流化床化学链燃烧反应器系统, 见图 2。该系统由循环流化床 (空气反应器)、旋风分离器和喷动床 (燃料反应器) 串联组成, 其中循环流化床内径  $\phi 50 \text{ mm}$ , 高度 2000 mm; 喷动床横截面积 40 mm $\times$ 230 mm, 高度 1500 mm, 夹角 60°, 底部喷口内径  $\phi 20 \text{ mm}$ 。

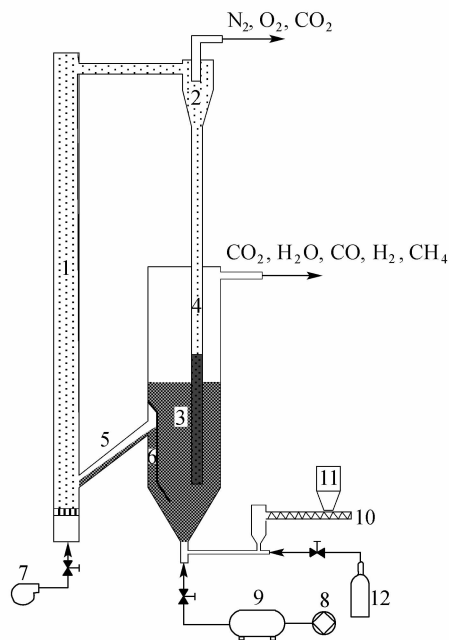


图 2 10 kW<sub>th</sub> 级串行流化床生物质化学链燃烧系统示意图

Fig. 2 Configuration for chemical looping combustion of biomass in interconnected fluidized beds

- 1—circulating fluidized bed (air reactor); 2—cyclone;
- 3—spouting bed (fuel reactor); 4—downcomer;
- 5—orifice pipe; 6—clapboard; 7—fan; 8—micro water pump;
- 9—stream generator; 10—feeder;
- 11—storage hopper; 12—CO<sub>2</sub> bottle

在国内现有串行流化床中, 燃料反应器均为鼓泡流化床, 固体燃料从反应器上部进入床内; 而本文是以喷动床 (实际流型为射流床, 详见文献 [17]) 作为燃料反应器, 固体燃料从喷动床底部喷口进入床内, 如此变化所带来的好处是: 固体燃料进入燃料反应器的方向与载氧体正好相反, 这有助于燃料颗粒与高温载氧体颗粒充分接触, 使得燃料一旦进入反应器, 瞬间即被加热到床内温度, 并立刻进行气化反应; 喷动床内颗粒内循环流场的存在使得燃料在床内有着更为合理的分布, 加之燃料是从床层底部进入床内的, 故燃料颗粒在床内有较长的停留时间, 这将有利于气化反应以及还原反应的充分进行; 喷动床底部高速射流的存在能有效防止鼓泡流化床中通常所出现的颗粒结块 (黏结) 问题。此外, 在喷动床物料循环溢流口处加装一隔板, 形成内置气体隔离器, 该隔离器能有效地阻止循环流化床内气体混入喷动床, 从而避免了燃料反应器气体产物被空气反应器中  $\text{N}_2$  稀释, 而下料管内料封的

存在也能阻止喷动床内气体由下料管混入循环流化床。隔板的加入还使得喷动床内密相床层高度不受物料循环溢流口高度的限制, 燃料反应器有较高的密相床层, 反应器内各项反应均能充分进行。

本文对循环流化床进行电加热保温, 对喷动床进行电加热控温, 以调节燃料反应器温度。生物质原料装在料斗里面, 采用 CO<sub>2</sub> 作为气力输送介质, 通过螺旋进料器将原料从喷动床底部喷口连续地送入床内, 进料器的给料速率可由调速器控制, CO<sub>2</sub> 流量由浮子流量计来控制。由微型水泵输送的纯净水进入蒸汽发生器, 所产生的蒸汽作为气化剂进入喷动床内, 蒸汽温度为 300℃, 压力为 0.3 MPa, 通过改变微型水泵的转子频率, 可精确调节蒸汽流量的大小。由罗兹风机提供的空气作为流化风, 在未经预热的情况下, 进入循环流化床底部风室, 从布风板上风帽小孔进入床内。循环流化床以及喷动床出口气体首先进入水冷凝器除去水, 然后进入过滤器进行飞灰捕集。每个试验工况在稳定运行 1 h 后, 从气体取样旁路抽取第一次气体样品, 随后每隔 30 min 取一次样, 共取样 5 次, 气样成分通过色谱分析仪 (氦气作载气) 来测定, 试验结果取平均值。另外, 在沿循环流化床和喷动床高度方向上各安装了 4 个测温、测压点, 通过计算机在线监测床内温度、压力的变化, 从而调控系统内的流化状态。

## 2.2 试验床料和原料

试验床料为 Ni 基载氧体, 质量组成为 35.0% 的 NiO 和 65.0% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。该载氧体采用共沉淀法制备, 为提高其机械强度, 在 1100℃ 下于马弗炉中煅烧 3 h 后, 进行破碎和筛分, 所选用的颗粒粒径为 200~400 μm, 堆积密度为 1368 kg·m<sup>-3</sup>, 常压下的临界流化风速为 0.28 m·s<sup>-1</sup> (空气), 属于 B 类 Geldart 颗粒。试验所用载氧体床料量为 11 kg。

试验原料为江苏省某地区的松木锯末, 粒度为 0.6~0.9 mm, 其工业分析和元素分析结果如表 1 所示。

表 1 生物质的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of biomass

Proximate analysis/%				Ultimate analysis/%					LHV /MJ·kg <sup>-1</sup>
W <sub>ar</sub>	FC <sub>ar</sub>	V <sub>ar</sub>	A <sub>ar</sub>	C <sub>ar</sub>	H <sub>ar</sub>	O <sub>ar</sub>	N <sub>ar</sub>	S <sub>ar</sub>	
7.89	14.77	75.78	1.56	40.06	5.61	43.88	0.90	0.10	14.47

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 燃料反应器温度的影响

在试验过程中, 保持下列参数不变: 生物质进料量为 1.15 kg·h<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> 量为 1.3 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, 水蒸气量为 0.6 kg·h<sup>-1</sup>, 空气量为 9.8 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, 考察燃料反应器温度对试验结果的影响。

燃料反应器温度对燃料反应器气体产物组成 (干气体) 的影响如图 3 所示。随着温度的提高, CO<sub>2</sub> 浓度开始变化不大, 当温度高于 820℃ 后, 开始增加, 从 820℃ 时的 95.5% 增加到 950℃ 的 98.0%; CH<sub>4</sub> 浓度显著下降; CO 浓度先增加, 当温度高于 820℃ 后, 开始迅速降低, 而当温度超过 920℃ 后, 基本保持不变。分析其原因: 燃料反应器气体产物中的 CH<sub>4</sub> 主要来自生物质挥发分热裂解的产物, 由于蒸汽重整反应式 (5) 以及还原反应式 (9) 均为吸热反应, 温度升高有利于反应的进行, 故随温度的提高, CH<sub>4</sub> 浓度逐渐减小。当燃料反应器温度较低时, 反应器内密相区下部生物质气化反应速率较慢, 热解产生的半焦颗粒多集中在密相区上部, 甚至在床层表面才进行气化反应, 受到下料管下料深度的影响, 在这些区域内, 没有足够的新鲜载氧体与半焦气化产物进行还原反应, 并且这些区域内的气化产物在反应器内停留时间也很短, 无法与载氧体充分接触。而半焦气化过程中的两个主要反应式 (2) 和式 (3) 均为吸热反应, 温度升高对气化过程有利。因此, 在升温初期, CO 浓度不断上升, 而 CH<sub>4</sub> 浓度逐步降低, 使得 CO<sub>2</sub> 浓度变化不大。当温度超过 820℃ 后, 生物质在反应器内密相区下部的反应速率会有明显的提升, 更多半焦颗粒在该区域内即能进行气化反应, 其产物立即与周围的新鲜载氧体进行还原反应, 相应地, 在密相区上部的进行气化半焦量就会减少。此时, 载氧体所提供的氧量能够满足还原反应的需求, 而气化产物在反应器内的停留时间也有所增加, 还原反应能够充分进行。故当温度超过 820℃ 后, CO 浓度随温度升高而迅速降低, CH<sub>4</sub> 浓度也会进一步地减小, 从而导致 CO<sub>2</sub> 浓度增大。此外, 在燃料反应器气体产物中只检测到极少量 H<sub>2</sub>, 其浓度在 0.01%~0.05%, 这表明 H<sub>2</sub> 与 NiO 的反应活性要高于 CO 以及 CH<sub>4</sub>。

图 4 给出燃料反应器温度对空气反应器气体产物组成的影响。随着温度的升高, O<sub>2</sub> 浓度不断降

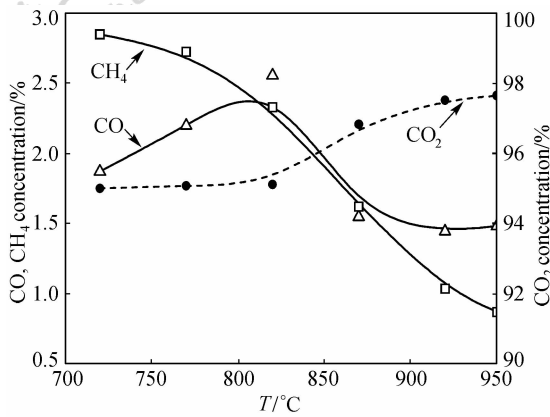


图 3 燃料反应器温度对燃料反应器气体产物组成的影响

Fig. 3 Effect of fuel reactor temperature on gas composition of fuel reactor

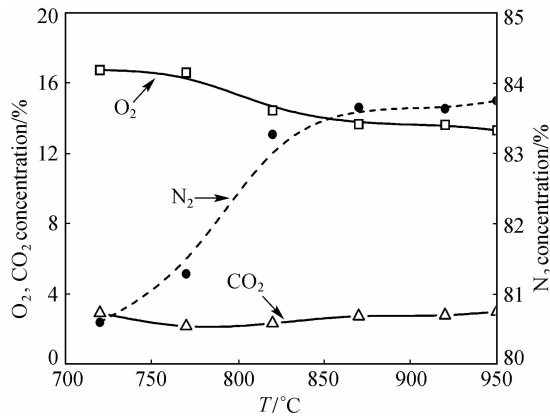


图 4 燃料反应器温度对空气反应器气体产物组成的影响

Fig. 4 Effect of fuel reactor temperature on gas composition of air reactor

低, N<sub>2</sub> 浓度不断上升; CO<sub>2</sub> 浓度先减小, 当温度高于 820 °C 后, 开始增大。空气反应器气体产物中的 CO<sub>2</sub> 由两部分组成: 从燃料反应器串混进入空气反应器的 CO<sub>2</sub> 以及燃料反应器内未完全气化的半焦被载氧体携带进入空气反应器进行燃烧反应所产生的 CO<sub>2</sub>。

燃烧效率是衡量化学链燃烧效果的重要指标, 其定义为

$$\eta_c = \left(1 - \frac{Q_g}{M_b} + \frac{Q_c}{q_b}\right) \times 100\% \quad (12)$$

$$Q_g = M_g q_g \quad (13)$$

$$Q_c = M_f F_c q_c \quad (14)$$

式中  $\eta_c$  为燃烧效率, %;  $Q_g$  为燃料反应器出口可燃气体 (CO、CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>) 的未完全燃烧热损失, MJ · h<sup>-1</sup>;  $Q_c$  为燃料反应器出口飞灰中半焦的未完全燃烧热损失, MJ · h<sup>-1</sup>;  $M_b$  为生物质进料量, kg · h<sup>-1</sup>;  $q_b$  为生物质热值, MJ · kg<sup>-1</sup>;  $M_g$  为可

燃气体流量, m<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup>;  $q_g$  为可燃气体的热值, MJ · m<sup>-3</sup>;  $M_f$  为飞灰流量, kg · h<sup>-1</sup>;  $F_c$  为飞灰含碳量, %;  $q_c$  为半焦的热值, MJ · kg<sup>-1</sup>。

在生物质化学链燃烧过程中, 燃料反应器内生物质热解所产生的半焦一部分随载氧体进入空气反应器, 进行燃烧反应; 另一部分则留在燃料反应器内, 进行气化反应。反应产生的灰分以及少量未反应的半焦颗粒主要从燃料反应器排出。在试验结束后, 对燃料反应器出口飞灰进行了残碳分析, 所测得的飞灰含碳量很小 (5%~10%), 且飞灰流量也很低 (0.03 kg · h<sup>-1</sup> 左右)。这表明在整个化学链燃烧过程中, 未反应的半焦量很少, 绝大多数半焦转换为气体产物。在此情况下,  $Q_g$  成为影响燃烧效率的最主要因素。从图 5 中可以看到, 随着燃料反应器温度的提高, 燃烧效率逐渐增大, 从 720 °C 时的 86.0% 增加到 950 °C 的 95.2%, 这是因为较高的反应器温度有助于降低燃料反应器出口可燃气体的浓度。但是, 要让生物质气化产物完全转换为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 这是难以实现的, 燃料反应器出口气体中总会含有少量的 CO、CH<sub>4</sub> 等可燃成分。这是因为, 在任何工况条件下, 都会有部分半焦颗粒在反应器床层上部或表面进行气化反应, 其产物无法被充分转换, 燃烧效率受此限制, 也不可能达到 100%。此外, 对于某些金属载氧体 (如 NiO、CuO 等) 而言, 与气体燃料所进行的还原反应也有自身的热力学平衡限制<sup>[18]</sup>。

以上试验结果表明, 燃料反应器温度的提高使得反应器内生物质气化反应速率加快, 气化所耗时间缩短, 气化产物与载氧体的还原反应能够充分进

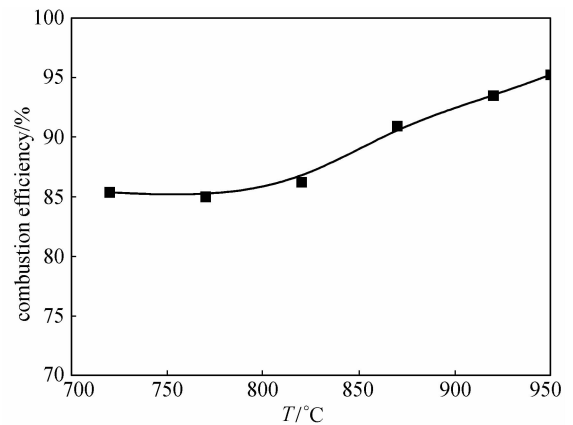


图 5 燃料反应器温度对燃烧效率的影响

Fig. 5 Effect of fuel reactor temperature on combustion efficiency of biomass

行。这将造成燃料反应器内载氧体的失氧量增多，相应地，空气反应器内载氧体用于再生的耗氧量也会增大，空气反应器内氧化反应将进行得更加剧烈，从而释放出更多的热量，最终导致空气反应器温度在没有任何辅助升温措施的情况下，自动升高，两个反应器温度对应关系如图 6 所示。空气反应器温度的提高会导致反应器内流化速度迅速增大，而空气反应器内流化风是系统内载氧体颗粒循环的驱动力<sup>[19]</sup>，载氧体循环速率随着流化风速的增加而逐渐加大，载氧体的载氧流量和载热流量也会相应提高，以维持燃料反应器内各项反应的正常进行。但是，载氧体循环速率的提高，一方面会使得从燃料反应器被载氧体带入空气反应器参与燃烧反应的半焦量增多，使得空气反应器气体产物中 CO<sub>2</sub> 浓度增加（见图 4）；另一方面，还将造成载

氧体在两个反应器内停留时间变短，载氧体的氧化-还原反应无法充分进行，从而抑制了燃料反应器气体产物中 CO 浓度的进一步降低。图 7 给出了燃料反应器温度对载氧体循环速率的影响，载氧体循环速率的大小可用 Berguerand 等<sup>[20]</sup> 给出的循环指数来表征

$$CI = \Delta P_{AR,out} F_{AR,out} \frac{T_{AR} + 273}{273} \quad (15)$$

式中 CI 为载氧体颗粒循环指数，kPa · L · min<sup>-1</sup>； $\Delta P_{AR,out}$  为空气反应器出口床层压差，kPa； $F_{AR,out}$  为空气反应器出口气体速度，L · min<sup>-1</sup>； $T_{AR}$  为空气反应器温度。

### 3.2 S/B 的影响

保持燃料反应器温度为 870℃，生物质进料量为 1.15 kg · h<sup>-1</sup>，CO<sub>2</sub> 量为 1.3 m<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup>，空气量为 9.8 m<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup>，改变蒸汽量，考察 S/B 对试验结果的影响。

S/B 对燃料反应器气体产物组成（干气体）的影响如图 8 所示。与燃料反应器温度相比，S/B 的影响较小：随着 S/B 的增加，燃料反应器气体产物中 CO 和 CH<sub>4</sub> 浓度开始变化不大，但当 S/B 超过 1.0 后，继续加大蒸汽量，CO 和 CH<sub>4</sub> 浓度均会有所增加，相应地，CO<sub>2</sub> 浓度就会降低。分析其原因，蒸汽量的增多使得燃料反应器内流化速度增大，这将导致气化产物在反应器内的停留时间变短，还原反应无法充分进行，尤其当 S/B 超过 1.0 以后，反应器内床层波动更加剧烈，不断有大气泡产生，有相当一部分 CO 和 CH<sub>4</sub> 存在于气泡内，不与周围的载氧体接触，气泡以较高的速度冲破床层，在床层表面破裂，释放出 CO 和 CH<sub>4</sub>。

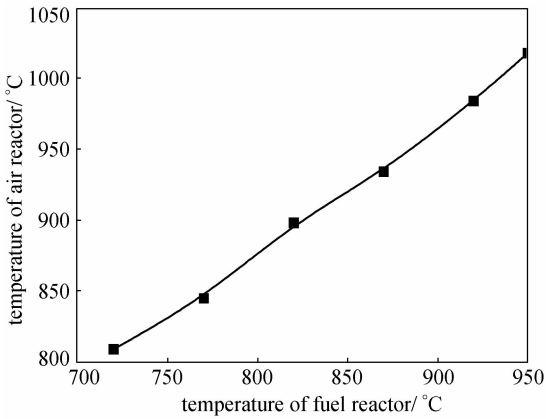


图 6 反应器温度对应关系曲线

Fig. 6 Fuel reactor temperature versus air reactor temperature

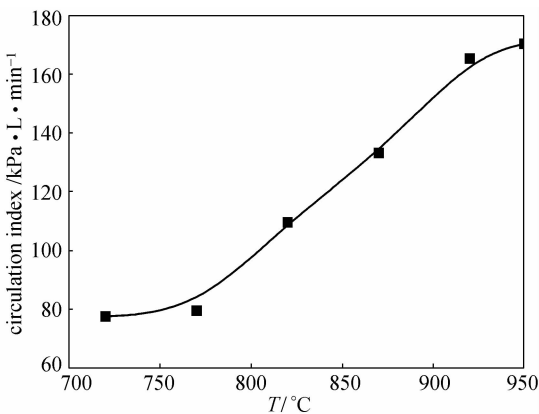


图 7 燃料反应器温度对载氧体循环速率的影响

Fig. 7 Effect of fuel reactor temperature on circulation rate of oxygen carriers

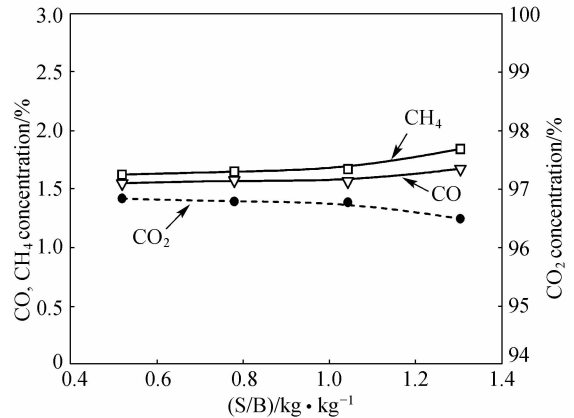


图 8 S/B 对燃料反应器气体产物组成的影响

Fig. 8 Effect of S/B on gas composition of fuel reactor

图 9 显示了 S/B 对空气反应器气体产物组成(干气体)的影响。随着 S/B 的增大,空气反应器气体产物中 CO<sub>2</sub> 浓度降低, O<sub>2</sub> 浓度上升。这是因为蒸汽量的增多有助于燃料反应器内气化反应平衡向正方向移动,使得更多半焦颗粒参与气化反应,相应地,进入空气反应器参与燃烧反应的半焦量就会减少,从而导致空气反应器气体产物中 CO<sub>2</sub> 浓度降低, O<sub>2</sub> 浓度增加。

S/B 的试验结果表明,尽管蒸汽量的增多有利于燃料反应器内气化过程的进行,但过多蒸汽的加入也会造成反应器操作气速过高,导致气化产物无法与载氧体充分接触,最终使得反应器出口可燃气体的浓度增加,燃烧效率降低(见图 10)。

析,结果分别见图 11 和表 2。对于反应后的载氧体,颗粒表面出现一定程度的烧结现象,导致其 BET 比表面积和孔容较反应前均有所减小,这将对载氧体的反应活性产生负面影响。但在 100 h 的连续试验过程中(载氧体的循环次数约为 4600 次),该载氧体一直保持着较高的反应活性,这是因为:一方面在循环反应热应力的作用下,载氧体颗粒发生裂解,使得颗粒表面的晶粒尺寸缩小,大晶粒(粒径在 1000 nm 左右)转变为小晶粒(粒径在 200~400 nm),而该粒径下的小晶粒可直接参与化学反应,从而提高了载氧体的反应活性;另一方面,反应后载氧体的比表面积、孔容仍然足够大,且平均孔径还有所增加,载氧体仍然表现为多孔结构。此外,在经过长时间循环流动、交替反应后,载氧体颗粒之间并未出现任何烧结现象。

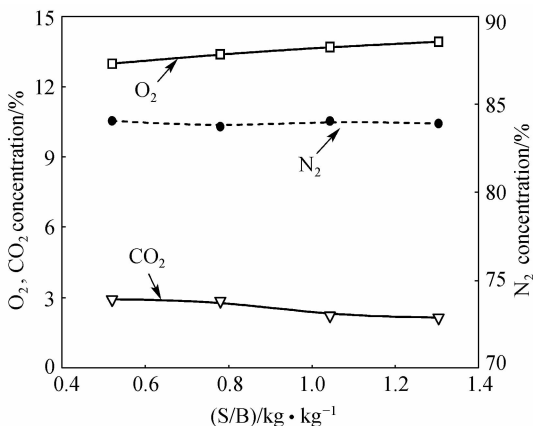


图 9 S/B 对空气反应器气体产物组成的影响  
Fig. 9 Effect of S/B on gas composition of air reactor

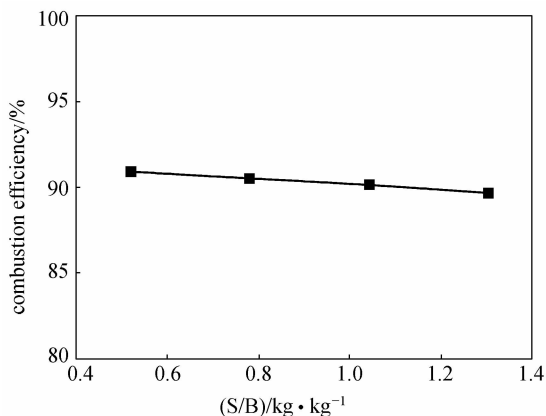
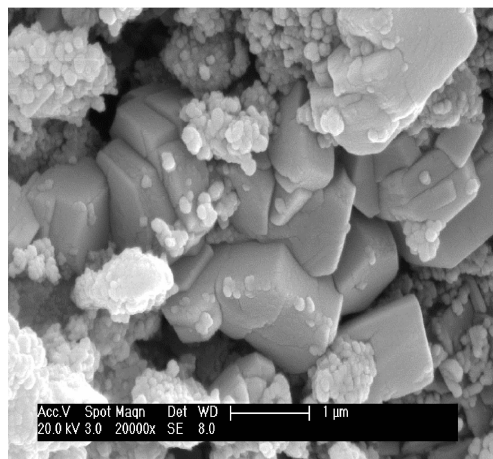


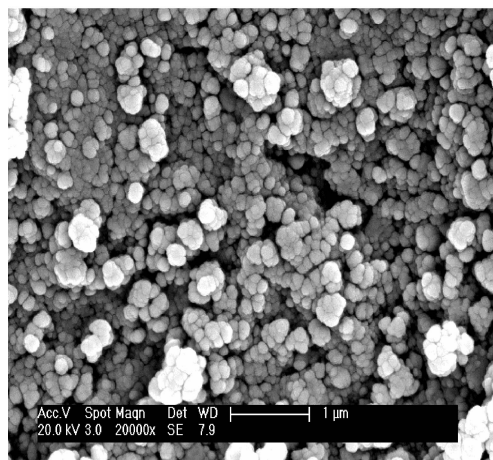
图 10 S/B 对燃烧效率的影响  
Fig. 10 Effect of S/B on combustion efficiency of biomass

### 3.3 载氧体反应前后性能分析

本文对 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧体在反应前后的样品分别做了 SEM (scanning electron microscope) 形貌和 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积分



(a) fresh oxygen carriers



(b) used oxygen carriers

图 11 载氧体反应前后的 SEM 照片  
Fig. 11 SEM image of fresh and used oxygen carriers

表 2 载氧体 BET 分析

Table 2 BET analysis of oxygen carriers

Oxygen carriers	Specific surface area/m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	Volume inside pore/cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>	Average pore size/nm
fresh sample	50.81	0.18	11.85
used sample	25.23	0.11	13.45

在试验过程中, 由于载氧体颗粒的磨损或破碎, 会产生部分细微颗粒, 而这些细小的载氧体颗粒有可能被流化风带出反应器, 尤其对于空气反应器而言, 反应器内流化风速较高, 且还存在旋风分离器的分离效率问题。因此, 本文在空气反应器出口装有过滤装置, 对离开系统的载氧体微粒进行捕集, 以防止其进入大气而造成环境污染。在试验结束后, 对过滤器中所捕集到的载氧体微粒 (粒径 < 90 μm) 进行了称重, 载氧体的损失量为 0.32 kg, 其损失率为 0.03% · h<sup>-1</sup>。

## 4 结 论

本文设计并建立了 10 kW<sub>th</sub> 级串行流化床化学链燃烧反应器系统, 以 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载氧体, 在该系统上进行生物质化学链燃烧分离 CO<sub>2</sub> 的试验研究, 探讨了燃料反应器温度 *T*、水蒸气/生物质比率 S/B 对两个反应器 (空气反应器和燃料反应器) 气体产物组成以及燃烧效率的影响, 得到如下结论。

(1) 与串行流化床中所进行的 Fe 基载氧体 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和钛铁矿) 固体燃料化学链燃烧试验结果<sup>[20-22]</sup> 相比, 采用共沉淀法制备的 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧体展现出良好的氧化-还原性能和较强的持续循环能力, 是较为适宜的生物质化学链燃烧的载氧体。

(2) 燃料反应器温度是影响生物质化学链燃烧过程的重要因素, 随着温度的提高, 燃料反应器气体产物中 CO<sub>2</sub> 浓度不断上升, CH<sub>4</sub> 浓度显著下降, CO 浓度先升高而后降低。较高的反应器温度有助于增大燃烧效率。

(3) 随着 S/B 的增加, 燃料反应器气体产物中 CO 和 CH<sub>4</sub> 浓度均会增大, CO<sub>2</sub> 浓度以及燃烧效率有所降低。

(4) 串行流化床生物质化学链燃烧系统可长时间安全稳定运行。空气反应器内气体不会串混至燃料反应器, 该技术能够稳定连续地从燃料反应器获得不含 N<sub>2</sub> 的高浓度 CO<sub>2</sub> 气体。在试验阶段获得的

最高燃烧效率为 95.2%, 载氧体的损失率为 0.03% · h<sup>-1</sup>。

## References

- [1] Anders Lyngfelt, Bo Leckner, Tobias Mattisson. A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation: application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**: 3101-3113
- [2] Snieders F F, Hoffmann A C, Chessman D, *et al.* The dynamics of large particles in a four-compartment interconnected fluidized bed. *Powder Technology*, 1999, **101** (3): 229-239
- [3] Johansson E, Lyngfelt A, Mattisson T, Johnsson F. Gas leakage measurements in a cold model of an interconnected fluidized bed for chemical-looping combustion. *Powder Technology*, 2003, **134**: 210-217
- [4] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*, 2004, **83**: 1215-1225
- [5] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO<sub>2</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Energy and Fuels*, 2006, **20**: 34-44
- [6] Alberto Abad, Juan Adanez, Francisco Garia-Labiano, *et al.* Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**: 533-549
- [7] Wolf J, Anheden M, Yan J Y. Comparison of nickel- and iron-based oxygen carrier in chemical-looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in power generation. *Fuel*, 2005, **84**: 993-1006
- [8] de Diego L F, Garcia-Labiano F, Adanez J, *et al.* Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*, 2004, **83**: 1749-1757
- [9] Lyngfelt A, Kronberger B, Adanez J, Morin J A, Hust P. Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion, design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor//Proceedings of 7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technology. Vancouver, 2004
- [10] Richter H, Knoche K. Reversibility of combustion process. *ACS Symp. Ser.*, 1983, **235**: 71-86
- [11] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO<sub>2</sub>. *Fuel*, 2001, **80**: 1953-1962
- [12] Tobias Mattisson, Francisco Garia-Labiano, Bernhard Kronberger, *et al.* Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *Greenhouse Gas Control*, 2007, **1**: 158-169
- [13] Cao Y, Pan W P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels ( I ): Process analysis. *Energy & Fuels*, 2006, **20** (5): 1836-1844



- [14] Cao Y., Casenas B., Pan W. P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels ( II ): Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier. *Energy & Fuels*, 2006, **20** (5): 1845-1854
- [15] Henrik Leion, Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt. Solids fuels in chemical-looping combustion. *Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**: 180-193
- [16] Gao Zhengping (高正平), Shen Laihong (沈来宏), Xiao Jun (肖军). Chemical looping combustion of coal based on NiO oxygen carrier. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, **59** (5): 1243-1250
- [17] Wu Jiahua (吴家桦), Shen Laihong (沈来宏), Xiao Jun (肖军), Lu Haiyong (卢海勇). Hydrodynamics of interconnected fluidized beds for chemical-looping combustion. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (11): 2754-2758
- [18] Qamar Zafar, Alberto Abad, Tobias Mattison, *et al.* Reaction kinetics of freeze-granulated NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels*, 2007, **21**: 610-618
- [19] Eva Johansson, Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt, Hilmer Thunman. A 300W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation. *Fuel*, 2006, **85** (10/11): 1428-1438
- [20] Nicolas Berguerand, Anders Lyngfelt. Design and operation of a 10 kW<sub>th</sub> chemical-looping combustor for solid fuels—testing with South African coal. *Fuel*, **87**: 2713-2726
- [21] Shen Laihong, Wu Jiahua, Xiao Jun, Song Qilei, Xiao Rui. Chemical-looping combustion of biomass in a 10 kW<sub>th</sub> reactor with iron oxide as an oxygen carrier. *Energy & Fuels*, 2009, in press
- [22] Nicolas Berguerand, Anders Lyngfelt. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kW<sub>th</sub> chemical-looping combustor. *Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**: 169-179