

# 廉价钙基载氧体煤化学链燃烧试验研究

施文平, 肖睿, 杨一超, 张帅

(东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

**[摘要]** 化学链燃烧技术逐渐发展成为一项非常有前景的实现  $\text{CO}_2$  高效低能耗分离捕集技术. 在小型固定床上研究了廉价钙基载氧体的还原/氧化反应特性以及持续循环能力, 讨论了温度、压力、煤/载氧体质量比对钙基载氧体反应特性的影响. 试验结果表明, 温度和压力的升高能显著增强煤气化产物与  $\text{CaSO}_4$  之间的反应, 导致  $\text{CO}_2$  收率和碳转化率相应增加. 在煤/载氧体高质量比情况下, 由于实际反应过程中存在平行反应、载氧体颗粒内部传质阻力等因素, 造成载氧体的失活和载氧能力下降. 故为得到高的  $\text{CO}_2$  收率和碳转化率, 煤/载氧体质量比应控制在 0.14 以下.

**[关键词]**  $\text{CO}_2$  捕集, 煤化学链燃烧, 钙基载氧体, 固定床

**[中图分类号]** TK224.1+1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2012)01-0080-05

## Investigation of the Performance of Low-Cost Calcium-Based Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion of Coal

Shi Wenping, Xiao Rui, Yang Yichao, Zhang Shuai

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** Chemical-looping combustion (CLC) will be a very promising technology due to its high efficiency and low-cost for  $\text{CO}_2$  separation. In this paper, the reduction/oxidation characteristic as well as the cyclic performance of low-cost calcium-based oxygen carrier was investigated in a bench-scale fixed-bed reactor. The effect of temperature, operating pressure and coal/oxygen carrier mass ratio on the performance of calcium-based oxygen carrier were discussed. The results showed that increasing temperature and pressure can obviously enhance the reaction of calcium-based oxygen carrier with coal gasification products, which can lead to higher  $\text{CO}_2$  yield and carbon conversion. Such factors as the parallel reactions and the resistance of internal mass transfer in the oxygen carrier particles in practical reaction lead to inactivation of the oxygen carrier and the decrease of the oxygen carrying ability. The coal/oxygen carrier mass ratio should be limited to 0.14 to get higher  $\text{CO}_2$  yield and carbon conversion.

**Key words:**  $\text{CO}_2$  capture, chemical-looping combustion, calcium-based oxygen carrier, fixed-bed

近年来由于温室气体  $\text{CO}_2$  过量排放而导致的全球变暖, 已引起全球各界的广泛关注. 目前人类排放的温室气体  $\text{CO}_2$  主要来自于化石燃料的燃烧. 我国煤炭储量丰富并且以煤炭作为主要能源的国情, 决定了要大力减少  $\text{CO}_2$  气体排放必须要寻求一种符合我国国情的能源利用技术. 化学链燃烧技术是一项非常有前景的实现  $\text{CO}_2$  高效低能耗分离捕集技术<sup>[1-4]</sup>. 化学链燃烧技术中载氧体的性能是化学链燃烧系统性能的关键因素<sup>[5]</sup>. 钙基载氧体( $\text{CaSO}_4$ )是近年来研究较多的非金属载氧体, 由于金属载氧体的高昂价格和二次污染性, 钙基载氧体是金属载氧体的理想替代品,  $\text{CaSO}_4$  载氧体的载氧能力(0.47)是金属载氧体(0.05~0.21)的两倍以上<sup>[6,7]</sup>. 此外, 我国天然石膏矿储量丰富, 且石膏矿也是电厂烟气脱硫的副产品, 因此能够满足化学链燃烧技术中载氧体高载氧能力和低廉价格的要求. 本文在小型固定床反应器上研究了钙基载氧体在煤加压化学链燃烧中的还原/氧化特性和持续循环反应能力, 讨论总结了温度、压力、煤/载氧体质量比等因素对反应特性的影响.

收稿日期: 2011-12-15.

基金项目: 国家自然科学基金(51061130535).

通讯联系人: 肖睿, 教授, 博士生导师, 研究方向: 热能工程. E-mail: ruixiao@seu.edu.cn

## 1 试验部分

### 1.1 样品制备

试验所用  $\text{CaSO}_4$  载氧体为硬石膏矿石颗粒,原料经粉碎筛分后得到粒径为 0.3 ~ 0.5 mm 的颗粒,该硬石膏的化学组成如表 1 所示,主要成分为  $\text{CaSO}_4$ ,其他成分主要是  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等一些惰性组分。该硬石膏比重 2 960  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,松散密度为 1 500  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。

### 1.2 试验步骤和方法

本实验系统采用中压高温的小型固定床装置,系统结构流程如图 1 所示。

试验开始时,首先将 30 ml 粒径为 0.6 ~ 1.0 mm 的石英砂加至反应器中,然后加入 15 g 粒径范围为 0.3 ~ 0.45 mm 的  $\text{CaSO}_4$  载氧体放置于石英砂上。向反应器内通入流量为 1 000 mL/min 的  $\text{N}_2$ ,打开电加热炉,让反应器在该惰性氛围条件下进行加热至反应温度,保持温度稳定以后,切换  $\text{N}_2$  的流量为 130 mL/min,打开恒流泵,调节恒流泵的流量为 0.7 mL/min (热态 870 mL/min),在该进口的混合气体中水蒸汽的含量占 87.15%。当达到试验要求的反应压力且气流稳定后,通过反应器顶部加料装置加煤,加料时先打开上球阀,加入煤后关闭上球阀,通入  $\text{N}_2$  排掉管内混入的空气,并充入  $\text{N}_2$  使两球阀间的管内压力与反应器内压力相等,打开下球阀后,煤掉入反应区即实现加料成功。这种加料方式可以排除混入空气对实验结果的影响,并避免加料时反应器内压力的波动<sup>[8-9]</sup>。加煤同时开始计时收气,通过背压阀和质量流量计维持系统反应压力和气流量不变,试验时间一般为 120 min,直到反应生成的气体浓度低到超出煤气分析仪检测限为止。气体收集完毕后,将进气系统切换到流量为 1 000 mL/min  $\text{N}_2$  吹扫反应器内部的水蒸汽以及其他气体,连续吹扫 5 min。当试验完毕后,在  $\text{N}_2$  的流量为 1 000 mL/min 时,关闭电加热系统,让电炉自然冷却到室温,收集反应以后的载氧体,将该样品放置于密封罐保存分析。

图 1 加压固定床试验装置示意图

Fig.1 Schematic layout of the laboratory setup

## 2 试验结果分析

### 2.1 温度对反应产物气体浓度的影响

图 2(a)、(b)、(c) 分别表示还原阶段常压下 850℃、900℃ 和 950℃ 时的气体产物浓度随时间的变化关系。从 (a) 中可看出 850℃ 时  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  的峰值浓度都比较高,  $\text{H}_2$  最高达 6.87%。900℃ 时的  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  峰值浓度比 850℃ 时有所降低。950℃ 时  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  的峰值浓度下降幅度比较大,  $\text{H}_2$  的峰值浓度降至 1.41%。由于以  $\text{CaSO}_4$  为载氧体进行化学链燃烧尚处于理论研究阶段,对于其化学反应的可行性和进行方向通常采用 Gibbs 自由能变化来判断反应能否进行及反应进行的方向。对于 Gibbs 自由能变化的定义为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

其中  $\Delta G$  是系统的 Gibbs 自由能变化,  $\Delta H$  是系统的焓变,  $\Delta S$  是系统的熵变。系统反应 Gibbs 自由能值越小,系统反应进行的可行性越大。由 Aspen Plus 软件分析可知,随着温度的升高,载氧体与各气体产物反应的标准吉布斯自由能都逐渐减小。可见,随温度的增加,  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  与  $\text{CaSO}_4$  载氧体反应活性也随之增强,其相对浓度也随之降低,燃料利用率得到提高。

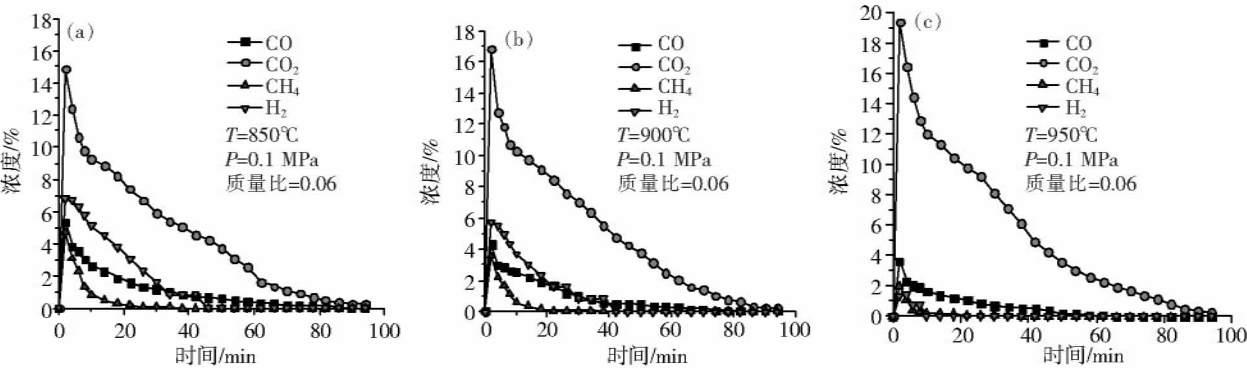


图 2 850℃、900℃和 950℃下气体产物浓度随时间的变化关系

Fig.2 Variation of gas concentrations versus time at the temperatures of 850℃, 900℃ and 950℃

2.2 温度对气体组分和碳转化率的影响

图 3 为 850℃、900℃、950℃时还原阶段气体累计浓度和碳转化率随温度的变化关系. 从 (a) 可以看出, CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 的相对浓度在 850℃时分别为 14.46%、59.90%、4.98% 和 20.65%, 在 900℃时是 12.55%、68.70%、3.75% 和 15.00%, 到 950℃时为 9.58%、86.85%、1.97% 和 1.60%, 说明升高反应温度能提高可燃成分尤其是 CO、H<sub>2</sub> 的反应性, 从而提高 CO<sub>2</sub> 收率. 从 (b) 可以看出, 燃料碳的转化率也随着温度的升高而增加, 从 850℃时的 70.35% 增加到 950℃时的 77.66%, 而残碳量则随之减少. 根据热力学的基本原理, 在一定压力温度下, 通常应用吉布斯( Gibbs) 自由能函数最小化方法确定给定体系的化学平衡状态. 由于化学链燃烧过程是在温度较高、化学反应和传质都较快的体系下进行, 其化学反应的过程主要由平衡过程来控制, 达到化学反应热力学平衡时的判断标准是体系的 Gibbs 自由能达到最小值. 载氧体与燃料反应的吉布斯自由能  $\Delta G$  越小, 反应向指定方向进行的可能性越大. 随着温度的升高, 载氧体与燃料反应的 Gibbs 自由能逐渐减小, 反应速率逐渐增大. 故提高 CaSO<sub>4</sub> 载氧体煤化学链燃烧的反应温度能提高燃料利用率以及 CO<sub>2</sub> 捕集率.

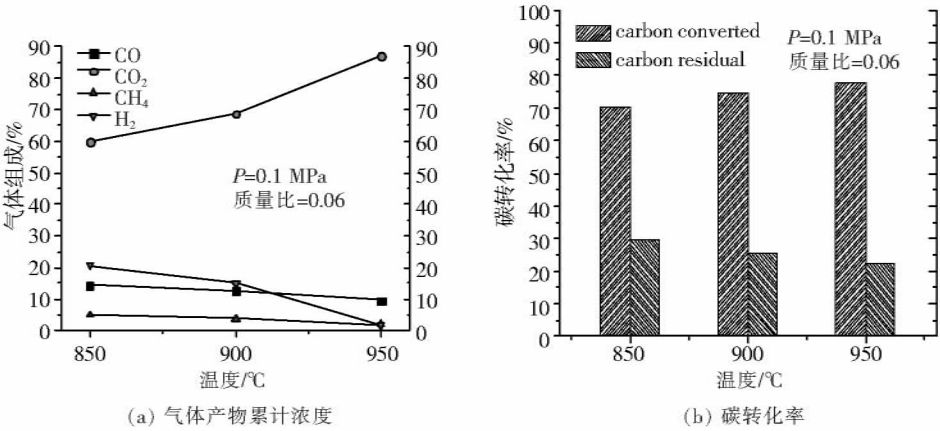


图 3 产物气体累计浓度和碳转化率随温度的变化关系

Fig.3 Variations of cumulative gas concentrations and carbon conversion as a function of temperature

2.3 压力对产物气体浓度的影响

图 4(a)、(b)、(c) 表示在温度为 950℃时 0.1、0.3 和 0.5 MPa 3 种压力下产物气体浓度随温度的变化关系. 从图中可知, CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 的峰值浓度随着压力的升高而降低, 从 0.1 MPa 下的 3.66%、2.01%、1.33% 减少到 0.5 MPa 下的 2.36%、0.61%、0. 而 CO<sub>2</sub> 的峰值浓度随着压力的升高而升高, 从 0.1 MPa 下的 19.39% 升高到 0.5 MPa 下的 22.28%. 说明在温度升高到 950℃后, 经过提高反应系统的压力, CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 等煤气化产物与载氧体的反应性又得到了加强, CO<sub>2</sub> 收率再一次得到提高.

2.4 压力对气体累计浓度和碳转化率的影响

图 5 为气体产物累计浓度随压力的变化关系. 从 (a) 中可以看出, 还原反应产物中 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>

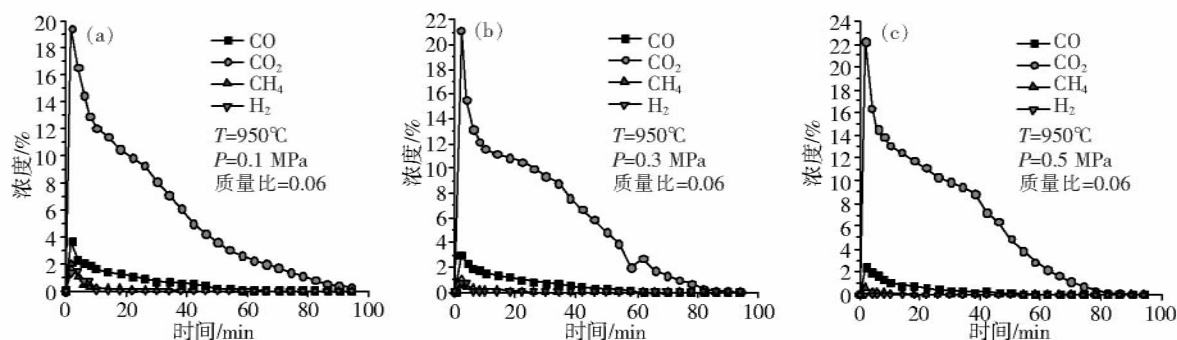


图 4 0.1、0.3 和 0.5 MPa 压力下气体产物浓度随时间的变化关系

Fig.4 Variation of gas concentrations versus time at the pressures of 0.1, 0.3 and 0.5 MPa

的相对浓度在 0.1 MPa 下时是 9.58%、86.85%、1.97%、1.60%, 0.3 MPa 下时是 8.62%、89.90%、0.96%、0.52%, 0.5 MPa 下时为 5.58%、93.94%、0.48%、0.说明提高反应器压力,能提高 CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 的反应性,提高反应器出口 CO<sub>2</sub> 的浓度,从而提高 CO<sub>2</sub> 收率。

上述现象的原因在于,提高反应压力后,CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 分压也相应提高,由化学平衡原理可知这些成分与载氧体的反应速率也随之提高,且提高反应压力后,能延长气体在反应器内的停留时间,从而加强了燃料碳转化和气体产物的反应。从 (b) 中可以看出,煤中所含碳的转化率随着压力的升高而增加,从压力为 0.1 MPa 时的 77.66% 逐步增加到 0.5 MPa 时的 82.86%,而残碳量则随之减少,说明提高 CaSO<sub>4</sub> 载氧体煤化学链燃烧的反应压力,能提高煤炭的利用率,减少燃料的浪费。

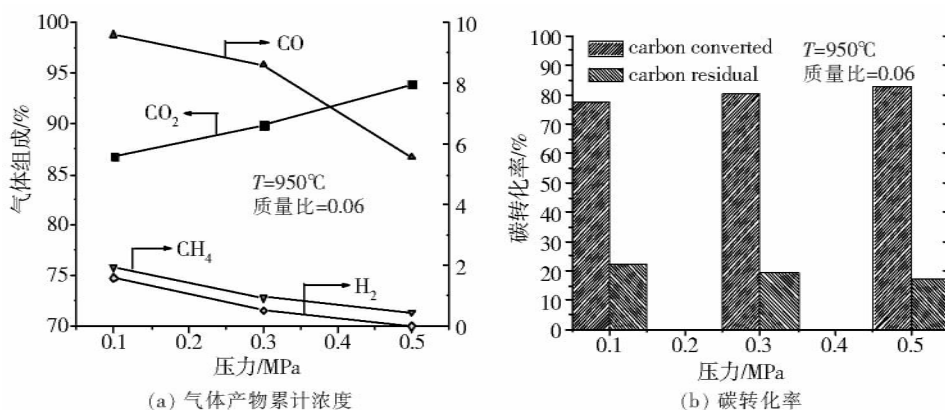
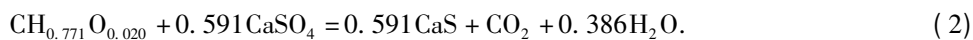


图 5 气体产物累计浓度和碳转化率随时间的变化关系

Fig.5 Variations of cumulative gas concentrations and carbon conversion as a function of pressure

## 2.5 煤/CaSO<sub>4</sub> 载氧体质量比对反应的影响

煤气化产物 CO 和 H<sub>2</sub> 与载氧体发生反应,最终总反应可表示为焦炭与载氧体的反应。煤的化学式可以表示为 CH<sub>0.771</sub>O<sub>0.020</sub>,若燃料正好将载氧体中的 CaSO<sub>4</sub> 完全还原为 CaS,则反应式可表达为:



经计算,相当于 18.530 g 徐州煤与 85.162 g 硬石膏颗粒反应,当量质量比为 0.218。在温度为 950°C,压力为 0.5 MPa 的条件下,分别以 0.9、1.5、2.1、2.7 g 徐州煤与 15 g CaSO<sub>4</sub> 载氧体在反应器内进行试验,对应煤/载氧体质量比分别为 0.06、0.1、0.14、0.18,此时不同质量比情况下还原反应产物气体组成与碳转化率如图 6 所示。

当煤质量为 0.9 g,即质量比为 0.06 时,此时煤气化产物的反应相当好,反应器出口气体组分中 CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 的体积分数分别为 5.58%、0.48%、0.这时可燃组分基本反应完全,碳转化率为 82.86%。当煤质量为 1.5 g,即质量比为 0.1 时,此时上述 3 种气体的体积分数分别为 12.28%、2.54%、4.59%,碳转化率为 77.74%,此时反应效果尚可。当煤质量为 2.1 g,即煤与载氧体质量比为 0.14 时,上述 3 种气体的体积分数分别为 17.35%、6.90%、8.96%,碳转化率为 71.32%。当煤质量为 2.7 g,即质量比为 0.18 时,上述 3 种气体成分的体积分数分别为 24.69%、8.95%、15.30%,碳转化率为 64.89%。

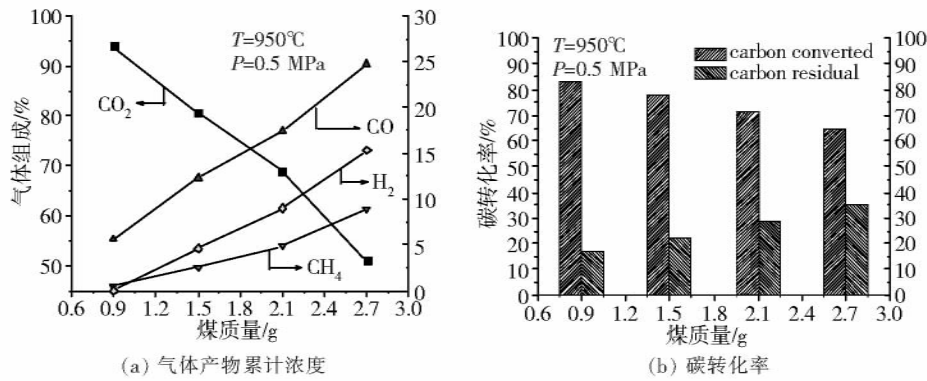


图 6 气体产物累计浓度和碳转化率随煤/载氧体质量比的变化

Fig.6 Variations of cumulative gas concentrations and carbon conversion as a function of coal/oxygen carrier mass ratio

上述试验数据表明,虽然煤与  $\text{CaSO}_4$  载氧体化学当量质量比可达 0.218,但在  $950^{\circ}\text{C}$  实际反应条件下,还会存在平行反应影响和载氧体颗粒内部传质阻力等因素,这些平行反应一方面造成载氧体的失活和载氧能力的下降,另一方面造成污染物  $\text{SO}_2$  的排放,引起二次污染。煤气化产物反应特性将会随之下降,碳转化率也随之降低,所以实际运行中煤与载氧体的质量比应控制在 0.14 以下。

### 3 结语

(1) 在以  $\text{CaSO}_4$  为载氧体煤化学链燃烧试验中,反应温度对还原反应气体产物组分和碳转化率有重要影响,升高温度能增强煤气化产物尤其是  $\text{H}_2$  与  $\text{CaSO}_4$  载氧体的反应性,并能增强燃料煤中碳的转化率。

(2) 在以  $\text{CaSO}_4$  为载氧体煤化学链燃烧试验中,反应器的压力对还原反应特性也有较大影响,提高  $\text{CaSO}_4$  载氧体煤化学链燃烧的反应压力,能进一步提高煤气化产物与  $\text{CaSO}_4$  载氧体的反应性,并进一步增强煤中碳的转化,提高煤炭的利用率,减少燃料的浪费。

(3) 在温度为  $950^{\circ}\text{C}$ 、压力为 0.5 MPa 的条件下,试验结果显示,当煤/ $\text{CaSO}_4$  载氧体质量比过于接近当量质量比时,煤气化产物的反应性变得很差,碳转化率也比较低,因此煤/ $\text{CaSO}_4$  载氧体质量比不宜大于 0.14。

### [参考文献](References)

- [1] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent  $\text{CO}_2$  separation; application of chemical-looping combustion[J]. Chem Eng Sci 2001, 56(10): 3101-3113.
- [2] Adnez J, de Diego L F, Garca-Labiano F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical looping combustion[J]. Energy Fuels, 2004, 18(2): 371-377.
- [3] de Diego L F, Gayn P, Garca-Labiano F, et al.  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carriers for chemical-looping combustion: Avoiding fluidized bed agglomeration[J]. Energy Fuels 2005, 19(5): 1850-1856.
- [4] Ishida M, Jin H, Okamoto T. A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion[J]. Energy Fuels, 1996, 10(4): 958-963.
- [5] Hossain M M, de Lasa H I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent  $\text{CO}_2$  separations-a review[J]. Chem Eng Sci, 2008, 63(18): 4433-4451.
- [6] 卢玲玲,王树众,姜峰,等. 化学链燃烧技术的研究现状及进展[J]. 现代化工, 2007, 27(8): 17-22.  
Lu Lingling, Wang Shuzhong, Jiang Feng, et al. Research status and advances in chemical-looping combustion[J]. Modern Chemical Industry 2007, 27(8): 17-22. (in Chinese)
- [7] 刘黎明,赵海波,郑楚光. 化学链燃烧方式中氧载体的研究进展[J]. 煤炭转化, 2006, 29(3): 83-93.  
Liu Liming, Zhao Haibo, Zheng Chuguang. Advances on oxygen carriers of chemical-looping combustion[J]. Coal Conversion, 2006, 29(3): 83-93. (in Chinese)
- [8] Song Qilei, Xiao Rui, Deng Zhongyi, et al. Effect of temperature on reduction of  $\text{CaSO}_4$  oxygen carrier in chemical-looping combustion of simulated coal gas in a fluidized bed reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(21): 8148-8159.
- [9] Song Qilei, Xiao Rui, Deng Zhongyi, et al. Reactivity of a  $\text{CaSO}_4$ -oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane in a fixed bed reactor[J]. Korean J Chem Eng, 2009, 26(2): 598-608.

[责任编辑: 严海琳]