DOI 10.11715/rskxjs.R201503062

CH4化学链燃烧串行流化床连续实验研究

马琎晨,赵海波,田 鑫,魏义杰,张永亮,郑楚光 (华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,武汉 430074)

摘 要:在新设计的串行流化床反应器系统中,采用天然赤铁矿作为氧载体进行了连续 CH₄ 化学链燃烧实验.研究 了在不同反应温度(900 ℃、950 ℃、1 000 ℃)、不同热功率(1.00 kW_{th}、1.25 kW_{th}、1.50 kW_{th})时燃料反应器对 CH₄ 转化率及 CO₂气产率的影响.对新鲜和反应后的赤铁矿氧载体的比表面积(BET)、扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线 衍射仪(XRD)的表征测试表明:表面轻微的烧结和磨损导致使用过的氧载体比表面积有所下降;氧载体仍保持多孔 结构,有利于其与燃料气体之间的充分接触和反应;氧载体颗粒之间没有团聚现象.对新鲜样品和连续运行 100 h 后的样品在 TGA 上进行载氧能力测试,结果表明,连续运行 100 h 后的氧载体载氧能力保持良好. CH₄ 化学链燃烧 串行流化床连续运行实验验证了反应器设计和运行的可行性,同时也证明该种赤铁矿是实现化学链燃烧比较理想的 氧载体.

关键词:化学链燃烧;串行流化床;赤铁矿;CH₄;CO₂捕集 中图分类号:TK12 文献标志码:A 文章编号:1006-8740(2015)06-0530-07

Continuous Operation of Interconnected Fluidized Bed Reactor for Chemical Looping Combustion of CH₄

Ma Jinchen, Zhao Haibo, Tian Xin, Wei Yijie, Zhang Yongliang, Zheng Chuguang (State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Chemical looping combustion (CLC) is a novel technology for CO_2 capture with low energy cost and high efficiency. In the newly-designed interconnected fluidized bed reactors, natural hematite was continuously tested as oxygen carrier and CH_4 as fuel. The effects of operational parameters, such as operational temperature (900 °C, 950 °C and 1 000 °C), and thermal power (1.00 kW_{th}, 1.25 kW_{th} and 1.50 kW_{th}), on CH_4 conversion and CO_2 yield were investigated. Fresh and used oxygen carriers were observed by specific surface area (BET), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD), which showed that the BET surface of used sample decreased due to slight sintering and attrition on the surface. However, the porous structure on the oxygen carrier ensures a sufficient contact between oxygen carrier and CH_4 . No agglomeration of used particles was observed. The thermogravimetric analysis results of used samples showed that the oxygen carrier maintained good reactivity. The feasibility of reactor design and operation was verified by the continuous operation of interconnected fluidized bed. At last, the hematite was proved to be a good choice as oxygen carrier.

Keywords: chemical looping combustion; interconnected fluidized bed; hematite; CH4; CO2 capture

 CO_2 捕集技术 CCS (carbon capture storage)可以 实现燃料燃烧过程中大部分 CO₂ 气体的捕集,有效 降低大气环境中 CO₂的含量. 目前的 CO₂ 捕集技术, 包括燃烧前 CO₂ 回收、富氧燃烧、燃烧后 CO₂ 分离, 会使得整个系统的发电效率降低 8%~13%^[1]. 化学 链燃烧 (chemical looping combustion, CLC) 系统是一 种利用氧载体在两个气氛隔绝的反应器 (空气反应器 (air reactor, AR) 和燃料反应器 (fuel reactor, FR))之

收稿日期: 2015-03-06.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51390494);国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2011CB707300).

作者简介:马琎晨(1988—),男,博士研究生, majinchen01@126.com.

通讯作者:赵海波,男,博士,教授,klinsmannzhb@163.com.

间循环来传递活性氧的燃烧系统.氧载体首先在空 气反应器中被空气氧化,然后通过气力输送至燃料反 应器中与燃料或其气化产物进行反应,被还原后的氧 载体再次被传送至空气反应器中氧化再生,从而构成 一个循环.与其他 CCS 技术不同,化学链燃烧技术中 燃料不直接与空气接触,而是通过循环于空气反应器 和燃料反应器之间的氧载体进行氧的传递,从而实现 燃料的氧化燃烧.空气反应器排放的尾气主要为欠 氧高温空气;燃料反应器的尾气主要为 CO₂ 和水蒸 气,通过冷凝去除水蒸气即可得到较高纯度 CO₂.另 外,由于燃料反应器和空气反应器的运行温度相对较 低,在空气反应器内几乎无热力型NO_x 和快速型NO_x 的生成.而且,化学链燃烧把常规的直接燃烧反应分 解为两步反应,实现了化学能的梯级利用.

氧载体是影响化学链燃烧的主要因素之一. 它 通常为金属氧化物、钙钛矿、石膏(CaSO4)等,要求具 有较高的循环反应性、载氧能力、抗烧结团聚、抗碳 沉积、价格低廉、无二次污染等特点^[2]. Jin 等^[3]采用 分散法制备了 NiO/NiAl₂O₄ 氧载体,并在 TGA 和小 型固定床上研究了其与 H2 的反应性能. 实验结果表 明,NiO/NiAl₂O₄氧载体能够大幅提高H₂的氧化速率 和转化率,同时 NiO/NiAl₂O₄ 氧载体在实验过程中表 现出良好的循环可再生性. Song 等^[4]采用 CaSO₄ 质 量分数为 94.38% 的天然石膏矿石作为氧载体,在固 定床反应器上研究了该种石膏矿石与 CH4 的化学链 反应特性,重点分析了反应温度、流化气速、氧载体 质量及其颗粒粒径对还原反应过程的影响,并对运行 工况进行了优化. 韩国的 Son 等^[5]在小型流化床上研 究了负载于斑脱土上的 NiO 和 Fe₂O₃ 两种氧载体与 CH4 的化学链燃烧反应特性,考虑了在连续和半连续 两种工况下的 CH₄ 燃烧效率. 结果表明: 在半连续工 况下,两种氧载体的 CH4 燃烧效率均达到了 99% 以 上;而在连续工况下,NiO和 Fe2O3 氧载体的 CH4燃 烧效率分别为 97% 和 72%. 目前已经发展了近 1 000 余种氧载体,大多通过循环切换氧化气氛和还原气氛 在模拟化学链反应条件的热重分析仪、小型固定床和 流化床上进行测试.

为了更好地模拟化学链燃烧过程,有必要建立能 够让氧载体连续不断地在空气反应器和燃料反应器 中循环氧化还原的反应器系统.瑞典查尔姆斯理工 大学的 Lyngfelt 团队^[6-7]率先成功设计并运行了 300 kW_{th}、10 kW_{th}级串行流化床反应器系统,采用 NiO/MgAl₂O₄、NiO/NiAl₂O₄等合成颗粒作为氧载体, 成功实现了天然气的化学链燃烧.此后,世界上很多

研究单位开始了串行流化床反应器的设计与优化运 行. 西班牙 CSIC 实验室^[8]设计并建立了 10 kWth 级 串行鼓泡床反应器,研究了浸渍法制备的 CuO/Al₂O₃ 氧载体与 CH4 的化学链燃烧性能,重点研究了燃气 流量、氧载体颗粒大小、燃料反应器温度以及氧载体/ 燃料比对 CH4转化率的影响,结果表明,氧载体/燃料 比对 CH4 转化率的影响作用最大;东南大学 Shen 等^[9]在 10 kWth 级反应器上进行了铁矿石氧载体与生 物质燃料的化学链燃烧反应研究,重点讨论了不同燃 料反应器温度对空气反应器和燃料反应器出口尾气 成分、生物质炭转化率、CO2 气产率的影响.结果表 明,与 CO 和铁矿石的氧化过程相比,生物质炭与 CO2气化产 CO 的过程受温度的影响更大;奥地利维 也纳工业大学^[10]在 120 kWth 级双连通流化床反应器 上研究了不同氧载体与不同气体燃料的化学链燃烧 反应特性,研究发现,钛铁矿氧载体对燃烧富 H2 燃 料(如水煤气化产物)具有很大的潜力,Ni 基氧载体 对 H₂、CO、CH₄ 都具有很高的转化率;挪威科技大 学^[11]的 150 kWth 反应器主要研究气体燃料与廉价矿 石氧载体的化学链反应特性,重点放在反应器的加压 与商业化应用方面的研究;清华大学建立了 1kWth 级串行流化床反应器^[12],研究了以钛铁矿作为氧载 体的 CO 化学链燃烧反应,结果表明,该钛铁矿与 CO 具有相对较低的反应性,向钛铁矿中添加 K⁺可 有效提高 CO 转化率, 但运行过程中存在 K⁺挥发, 导 致钛铁矿氧载体反应性能下降. 总之, 对于化学链燃 烧的大规模应用,氧载体不仅要性能优良,还应该廉 价易得,以降低运行成本.

目前,连续运行的串行流化床反应器大都是采用 如下反应器设计:空气反应器包括一个鼓泡床和一个 提升管,提供整个反应器内颗粒循环的驱动力,颗粒 通过循环分离器之后,经流动密封阀送入燃料反应 器,而燃料反应器为慢速鼓泡床,氧载体颗粒通过溢 流孔进入另外一个流动密封阀返回到空气反应 器. 氧载体在反应器内的循环流量受空气反应器快 速床携带能力和燃料反应器溢流孔的限制,这种配置 难以在功率较大而需要较大颗粒循环流量的化学链 系统中采用. 在奥地利 120 kWth 化学链系统中,燃料 反应器采用流化速度更高的湍动床,有利于流体和颗 粒的充分接触,可有效减小反应器尺寸、床料量及提 供所需的颗粒循环流量^[13].本项研究中,燃料反应器 也采取循环流化床配置,底部设计为鼓泡床,上部设 计为快速床(提升管),实现物料携带和循环;空气反 应器设计为湍动床(底部)和快速床(提升管,上部)

配置.

本文的主要工作是在新型串行流化床反应器上, 选取天然赤铁矿作为氧载体,研究以 CH₄ 为燃料的 化学链燃烧特性,并考察燃料反应器温度、热功率对 化学链燃烧性能的影响,同时也验证赤铁矿氧载体在 串行流化床反应器中的长期循环稳定性、破碎磨损特 性、反应性变化等.

1 实验部分

1.1 氧载体

实验用氧载体原料为天然赤铁矿,于空气气氛下 350 ℃干燥 10 h,筛选粒径范围为 150~250 μm,平 均粒径 180 μm,颗粒堆积密度为 3 742 kg/m³,20 次 破碎强度测试的平均值为 2.83 N. X 射线荧光探针 (XRF)分析表明,该赤铁矿氧载体主要成分为质量分 数 63.7% 的 Fe₂O₃和质量分数 34.4% 的 SiO₂. X 射线 衍射(XRD)分析结果显示,其晶相组成主要为 Fe₂O₃ 和 SiO₂,以及少量的 Fe₃O₄.

1.2 实验系统及启停

本实验串行流化床反应器系统如图 1 所示. 该 系统主要由燃料反应器(鼓泡床+提升管)、空气反应 器(湍动床+提升管)、旋风分离器、下降管和流动密 封阀(返料阀)串联而成. 空气反应器内径 45 mm,高 度 550 mm;提升管内径 22 mm,高度为 700 mm. 燃 料反应器内径 55 mm,高度 1 000 mm;提升管内径 22 mm,高度为 250 mm.



图 1 串行流化床反应器系统示意

提升管的作用是为固体颗粒提供循环动力,流动 密封阀的作用是输送从旋风分离器分离出来的固体 颗粒,并实现两个反应器的气氛隔绝.在空气反应器 中,被还原的氧载体在空气气氛下被氧化,经提升管 进入旋风分离器进行气固分离,尾气通过冷凝和除尘 处理后,引入在线气体分析仪进行组分浓度的分析, 氧载体颗粒经下降管进入流动密封阀 LS1,然后经返 料管进入燃料反应器,并在其中与燃料发生还原反 应.被还原后的氧载体从燃料反应器返回到空气反 应器的过程也基本类似,只是流化气体种类和表观气 速有差别.系统运行过程中,物料的循环通过布置在 各测点的压力传感器进行测量,并通过控制系统进行 实时采集监测.整个反应器系统采用外置电加热器 进行加热控温,系统内部的温度通过各测点的 K 型 热电偶测量并得到实时监控.

在连续实验过程中,氧载体的补充通过布置在空 气反应器上的螺旋进料机实现.在启动阶段(不开加 热器),空气反应器和燃料反应器流化风为空气,两 个流动密封阀中的松动风与流化风均通 N₂,缓慢调 节各风量,实现室温下稳定的固料循环.然后逐渐升 温至反应温度并恒温运行,在升温过程中不断调整各 风量,当温度恒定而且固体颗粒稳定循环时,切换燃 料反应器气氛为 N₂/CO₂.当在线烟气分析仪上显示 燃料反应器出口尾气 CO₂体积分数稳定时,切换燃 料反应器流化气氛为 CH₄/N₂(CO₂)的燃料气,微调至 循环稳定并连续运行.在停机过程中,燃料反应器改 用空气作为流化气,并且逐步减小所有的风量至鼓泡 床状态,直至反应器冷却.整个系统可实现 2.5 h 内 启动和 2 h 内停机,并易于实现稳定运行.

表 1 给出了实验过程中各组操作工况下的不同运行参数.其中工况 1~工况 12 为带燃料热态运行实验工况.实验过程中,空气反应器流化气为空气,为固体颗粒的循环提供动力,同时为氧载体的氧化再生提供足够的氧气,其流量用 F_{AR} 表示;燃料反应器流化气为 N_2 ,其流量用 F_{FR} 表示; T_{FR} 为燃料反应器内反应温度,介于 900~1000 °C之间; F_{CH} 为通入

表1 串行流化床反应器运行工况

| | 空气反应器 | 燃料反应器 | 操作 | 热功率 | CH4流量 | | |
|----|----------------------|----------------------|------------------------------|------------------|-----------------------|--|--|
| 工况 | 流量 F_{AR} / | 流量 F _{FR} / | 温度 | $P_{\rm CH_4}$ / | F_{CH_4} / | | |
| | $(L \cdot min^{-1})$ | $(L \cdot min^{-1})$ | $T_{\rm FR}/^{\circ}{\rm C}$ | kW _{th} | $(L \cdot min^{-1})$ | | |
| 1 | 30 | 25 | 900 | 1.00 | 1.67 | | |
| 2 | 30 | 27 | 900 | 1.00 | 1.67 | | |
| 3 | 30 | 27 | 900 | 1.25 | 2.09 | | |
| 4 | 30 | 25 | 950 | 1.00 | 1.67 | | |
| 5 | 30 | 20 | 950 | 1.00 | 1.67 | | |
| 6 | 30 | 20 | 1 000 | 1.00 | 1.67 | | |
| 7 | 30 | 25 | 1 000 | 1.00 | 1.67 | | |
| 8 | 30 | 25 | 950 | 1.00 | 1.67 | | |
| 9 | 30 | 25 | 950 | 1.25 | 2.09 | | |
| 10 | 30 | 25 | 1 000 | 1.50 | 2.50 | | |
| 11 | 30 | 25 | 1 000 | 1.25 | 2.09 | | |
| 12 | 30 | 25 | 1 000 | 1.00 | 1.67 | | |

燃料反应器中的燃料气 CH₄ 流量,介于 1.67~2.50 L/min 之间; P_{CH4} 是根据 CH₄ 低位发热量计算得 到的反应器热功率,介于 1.0~1.5 kW_{th}之间. 运行过 程中,燃料反应器中的床料量约为 2.5 kg,整个反应 器系统床料量为 7.5 kg.

1.3 数据处理

在连续运行实验中,燃料气体 CH₄转化率反映 了燃料的转化利用程度,定义为

$$X_{\rm C} = 1 - \frac{\chi_{\rm CH_4}}{\chi_{\rm CO} + \chi_{\rm CH_4} + \chi_{\rm CO_2}} \tag{1}$$

CO₂ 捕集效率和 CO₂ 气产率是衡量串行流化床 化学链燃烧效果的关键指标, CO₂ 捕集效率和 CO₂ 气 产率分别定义为

$$\eta_{\rm CO_2} = F_{\rm FR,out} (\chi_{\rm CO_2,FR} + \chi_{\rm CO,FR} + \chi_{\rm CH_4,FR}) / \left[F_{\rm AR,out} \chi_{\rm CO_2,AR} + F_{\rm FR,out} (\chi_{\rm CO_2,FR} + \chi_{\rm CO,FR} + \chi_{\rm CH_4,FR}) \right]$$

$$(2)$$

$$\gamma_{\rm CO_2} = \frac{\chi_{\rm CO_2}}{\chi_{\rm CO} + \chi_{\rm CH_4} + \chi_{\rm CO_2}} \tag{3}$$

式中: $\chi_{CH_4,FR}$ 、 $\chi_{CO,FR}$ 、 $\chi_{CO_2,FR}$ 分别为燃料反应器出口 经除尘冷凝后的烟气中 CH₄、CO 和 CO₂ 的体积分 数; $\chi_{CO_2,AR}$ 为空气反应器出口经除尘冷凝后的烟气中 CO₂ 的体积分数; $F_{AR,out}$, $F_{FR,out}$ 分别为空气反应器和 燃料反应器尾气出口流量.

2 实验部分

2.1 连续运行实验结果

赤铁矿氧载体在串行流化床反应器中连续运行 超过 300 h,其中包括冷态运行、加热升温运行、带燃 料运行和降温停机运行.在 300 h 连续运行期间,赤 铁矿氧载体表现出长期稳定的反应活性,且未出现明 显的烧结或团聚现象,如扫描电子显微镜(SEM)图 所示.

4 个典型工况(工况1、工况8、工况11、工况12) 运行期间,燃料反应器温度和总压降、燃料反应器和 空气反应器出口尾气体积分数以及 CH4 转化率等燃 烧性能指标随时间的变化分别在图2、图3 和图4 中 给出.图2 展示了各实验工况稳定运行阶段燃料反 应器内的温度区间(900℃、950℃、1000℃)和总压 降.可以看到,在这4 个实验工况下,燃料反应器内 总压降有轻微的波动.燃料反应器总压降与燃料反应 器内床料量相关,总压降的波动意味着床料量的变 化. 燃料反应器总压降的波动主要归因于: ①床层内 流化气体气泡的生长与破灭;②运行过程中变工况对 整个反应器物料分布造成的影响. 图 3 给出了燃料 反应器和空气反应器出口尾气体积分数随时间的变 化. 可以看出,在 900 ℃工况下,燃料反应器出口尾 气中, CO2体积分数偏低, 而 CH4和 CO 体积分数偏 高. 但是,在这一期间,燃料反应器内总压降是维持 在一个较高的压力范围内的,所以燃料反应器床料量 较高,因此可以判定,较低的 CH4 转化率主要是由燃 料反应器反应温度过低导致赤铁矿氧载体活性不高 引起的. 随着温度升高到 950 ℃, CO₂ 体积分数由 65.2% 升高到 77.3%, CO 和 CH4 体积分数均有所降 低. 温度继续升高到 1000 ℃(如工况 12 所示)对燃 料反应器出口尾气中 CO2、CH4 和 CO 的体积分数影 响不大. 至于工况 11 中出现 CO2体积分数下降的现 象,主要原因有两点:①变工况使得 1000 ℃工况下 前段时间燃料反应器内总压降减小(后续阶段又有所 恢复升高,如工况 12 所示),导致 CH4 转化率降低; ②从工况 8 到工况 11, 增加了燃料反应器入口燃料 气 CH₄ 的流量, 较高的 CH₄ 体积分数和较短的停留 时间导致 CH4 转化不充分,从而降低了 CH4 转化 率. 但在整个过程中, 空气反应器出口尾气中 CO2 和 O2 体积分数相对保持稳定: O2 体积分数维持在 16.8% 左右, CO2体积分数维持在 0.2% 左右. 图 4 显 示了连续运行过程中 CO2 捕集效率、CH4转化率以及



图 2 连续运行过程中燃料反应器反应温度以及总压降 随时间的变化

CO₂ 气产率随时间的变化关系.可以看到,工况 8 表现出最好的碳捕集效率和 CH₄转化率,工况 12、工况 11 和工况 1 分列其后,关于不同实验参数对燃烧效 果的影响将在后面进行说明与解释.



(b) 空气反应器

图 3 连续运行过程中燃料反应器、空气反应器出口尾 气体积分数随时间的变化



(b) CH₄转化率和 CO₂气产率

图 4 连续运行过程中 CO₂ 捕集效率、CH₄ 转化率、 CO₂ 气产率随时间的变化

2.2 燃料反应器温度和热功率的影响

图 5 和图 6 分别给出了燃料反应器不同反应温 度(900 ℃、950 ℃、1000 ℃)和不同热功率 (1.00 kWth、1.25 kWth、1.50 kWth) 对 CH4 转化率和 CO2 气产率的影响. 对比图 5 和图 6 可以看到, 燃料 反应器温度和热功率对 CH4 燃烧效率、CH4 转化率和 CO2 气产率呈现出近乎相同的影响. 以图 5 为例, 对 比燃料反应器不同反应温度对 CH4 转化率的影响可 以看到,在热功率一定的情况下,温度从 900 ℃升高 到 950 ℃, CH₄ 转化率近乎成倍增加; 但温度继续升 高到 1000 ℃, CH₄ 转化率并没有明显增加, 甚至会 有 CH4 转化率降低的现象发生, 如在 1.25 kWu 功率 下. 出现这种现象可以解释为 CH₄ 和赤铁矿氧载体 的反应存在一个最适宜的温度范围,较低的反应温度 影响氧载体的活性;较高的反应温度虽然氧载体活性 增加,但同时甲烷裂解的速率也在增加(CH₄→C+ $2H_2$), 生成的积碳并不容易被气化(CO₂ + C→2CO), 所以也会影响 CH4 转化率以及 CO2 气产率. 对比不 同热功率的影响发现,在所有温度工况下,提高热功 率(也即增加燃料气 CH4 的流量)都会导致 CH4 转化 率的降低. 这是因为燃料量与床料量之比下降导 致. 所以,限于反应器内的氧载体床料量以及 CH₄停 留时间,过多的燃料气 CH4 输入导致其不完全燃烧, 从而降低 CH4 转化率.







图 6 燃料反应器不同反应温度和不同热功率对 CO₂ 气 产率的影响

2.3 氧载体的表征与性能分析

对新鲜和反应后的赤铁矿氧载体分别进行了比 表面积(BET)、SEM和 XRD 表征测试,并在 TGA上 对反应前后的氧载体颗粒进行了氧化还原性能测试.

与新鲜的氧载体相比,反应后氧载体的比表面积 有所下降.反应前后氧载体的比表面积分别为 3.390 m²/g 和 1.768 m²/g,这主要是因为筛分后的氧 载体颗粒表面吸附着很多细小颗粒,如新鲜样品的 SEM 图像所示.随着氧载体在反应器中的循环,颗粒 与反应器壁以及颗粒之间的磨损和碰撞,导致表面吸 附的小颗粒脱离,并被旋风分离器分离出来.虽然氧 载体颗粒比表面积减小,但并没有对氧载体的反应活 性造成太大影响.

图 7 给出了反应前后氧载体 SEM 图像的微观形 貌结构分析. 新鲜氧载体表面附着很多细微颗粒,并 且存在着很多细孔结构,这种结构增加了气-固间反 应的接触面积,有利于燃料气和氧载体的充分接触反 应. 在热力作用和机械磨耗的影响下,反应后氧载体 表面的细微颗粒结构减少,表面变得疏松,不规则突 起结构稍显光滑.



图 7 氧载体的 SEM 照片

反应前后氧载体的 XRD 分析结果说明,新鲜氧 载体主要由 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 两种物相组成,仅含有极 少量的 Fe₃O₄;连续运行后,氧化再生的氧载体(运行 时空气反应器中取样)物相组成没有发生改变,其中 发现未被氧化的 Fe₃O₄ 相. 在被还原的氧载体(燃料 反应器中取样)中检测到未被还原的 Fe₂O₃ 物相,但 不存在 FeO 或 Fe 物相. 说明燃料反应器中氧载体主 要通过把 Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄ 来提供活性氧,氧化燃 料气 CH₄,但在空气反应器和燃料反应器中氧载体并 没有达到完全的氧化和还原,这可能与氧载体的停留 时间较短等因素有关.

表 2 给出了反应前后的氧载体颗粒在 TGA 上的 5 次氧化还原过程中,单位质量氧载体传输能力的比 较.从表中可以明显看到,经过长时间反应后的赤铁 矿氧载体在氧化阶段的载氧能力有些许下降,这是因 为氧载体的比表面积减少所致.但是在还原阶段载 氧能力保持良好.

表 2 新鲜氧载体和反应后氧载体载氧能力随循环次数 的变化

| 循环 | 氧化反应(新鲜氧载体质 | | 还原反应(新鲜氧载体质 | | |
|----|-------------|----------|-------------|----------|--|
| 次数 | 量/反应后氧载体质量) | | 量/反应后氧载体质量) | | |
| 1 | 0.049 69 | 0.046 64 | 0.048 24 | 0.048 45 | |
| 2 | 0.049 58 | 0.046 89 | 0.046 38 | 0.045 88 | |
| 3 | 0.049 43 | 0.047 32 | 0.045 78 | 0.045 16 | |
| 4 | 0.049 65 | 0.047 96 | 0.045 63 | 0.045 09 | |
| 5 | 0.049 78 | 0.048 17 | 0.045 45 | 0.045 02 | |

3 结 论

(1) 成功设计、建造和运行了串行流化床作为化 学链燃烧反应器,在连续 100 h 的带燃料热态运行过 程中,以赤铁矿作为氧载体,实现了 CH₄ 的化学链燃 烧反应,稳定的运行结果表明,该实验台架能够很好 地实现长时间连续化学链燃烧反应.

(2)研究了燃料反应器不同反应温度、不同热功 率以及不同表观气速对 CH4 燃烧效率的影响,实验 结果表明,优化操作条件可以得到更高的 CH4 燃烧 效率,当燃料反应器温度为 950 ℃,表观气速为 0.88 m/s,反应器热功率为 1.00 kWth 时,CH4 转化率 最高,为 81.4%.

(3) 连续运行实验过程中,赤铁矿氧载体表现出 良好的反应活性和持续循环能力,没有发现团聚现 象;天然赤铁矿氧载体具有良好的机械强度,不存在 严重的破碎磨耗问题.

(4) TGA 测试表明,连续运行后的赤铁矿氧载 体载氧能力保持良好.

参考文献:

Bolland O, Undrum H. A novel methodology for comparing CO₂ capture options for natural gas-fired combined cycle plants [J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(4): 901-911.

- [2] Mattisson T, Garcia-Labiano F, Kronberger B, et al. Chemical-looping combustion using syngas as fuel [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, 1(2): 158-169.
- [3] Jin Hongguang, Ishida M. Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical-looping combustion [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(8): 889-894.
- [4] Song Qilei, Xiao Rui, Deng Zhongyi, et al. Chemicallooping combustion of methane with CaSO₄ oxygen carrier in a fixed bed reactor [J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(11): 3178-3187.
- [5] Son S R, Kim S D, Lee J-K. Continuous and semicontinuous operations of chemical-looping combustion in an annular fluidized bed reactor with solids circulation [C]//The 12 th International Conference on Fluidization-New Horizons in Fluidization Engineering. 2007: 118-128.
- [6] Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A, et al. A 300 W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation [J]. *Fuel*, 2006, 85(10/11): 1428-1438.
- Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW_{th} chemical-looping combustor [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (17): 5911-5919.
- [8] Adanez J, Gayan P, Celaya J, et al. Chemical looping combustion in a 10 kW_{th} prototype using a CuO/Al₂O₃

oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (17): 6075-6080.

- [9] Shen Laihong, Wu Jiahua, Xiao Jun, et al. Chemicallooping combustion of biomass in a 10 kW_{th} reactor with iron oxide as an oxygen carrier [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2498-2505.
- [10] Kolbitsch P, Bolhar-Nordenkampf J, Proll T, et al. Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW_{th} dual circulating fluidized bed (DCFB) unit
 [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(2): 180-185.
- [11] Bischi A, Langorgen O, Saanum I, et al. Design study of a 150 kW_{th} double loop circulating fluidized bed reactor system for chemical looping combustion with focus on industrial applicability and pressurization [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(3): 467-474.
- [12] Bao Jinhua, Li Zhenshan, Sun Hongming, et al. Continuous test of ilmenite-based oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual fluidized bed reactor system
 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (42): 14817-14827.
- [13] Bolhar-Nordenkampf J, Proll T, Kolbitsch P, et al. Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW_{th} unit
 [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 19-25.