文章编号: CN 31- 1508(2008)05- 0064- 10

化学链燃烧技术的研究进展

秦翠娟, 沈来宏, 肖 军, 高正平

(东南大学 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

关键词: 化学链燃烧;载氧体;反应器;固体燃料

摘 要: 化学链燃烧技术是一种高效、清洁、经济的新型无火焰燃烧技术。介绍了化学链燃烧的基本概念 及特点,总结了载氧体、化学链燃烧反应器及化学链燃烧系统分析的研究进展,并指出了化学链燃烧技术仍 存在且亟待解决的问题。非金属载氧体、固体燃料化学链燃烧是该技术的最新研究热点,其中固体燃料化学 链燃烧是未来研究的重要趋势。

中图分类号: TQ534 文献标识码: A

1 前 言

温室气体排放带来的全球变暖问题正在引起人们的重视。CO2作为最主要的温室气体,研究CO2减排技术迫在眉睫。烟气中的CO2常常被大量氮气稀释,CO2的分离与回收成本很高。 在燃烧过程中生成高浓度的CO2或便于CO2分离的气相混合物,同时消除其他污染物的生成、排放是一条有效途径。化学链燃烧(Chemical-Looping Combustion,简称CLC)正是具有上述特性的一种新型燃烧方式,已经受到了较多的关注。

2 化学链燃烧的基本概念及特点

化学链燃烧技术于 1983 年首次由 Ritcher 等提出,基本原理是将传统的燃料与空气直接接 触反应的燃烧借助于载氧体的作用分解为 2 个 气固反应,燃料与空气无需接触,由载氧体将空 气中的氧传递到燃料中。

如图1 所示,系统包括2 个反应器:空气反应器(即氧化反应器)、燃料反应器(即还原反应器)。载氧体是参与反应传递氧的物质,以下以金属氧化物载氧体(Mex Oy)为例。在燃料反应器内金属氧化物(Mex Oy)与燃料气体发生还原反应:

$$(2n+m) \operatorname{Mex} \operatorname{O}_{y} + C_{n} H_{2m} \xrightarrow{\rightarrow}$$

$$(2n+m)$$
 M ex Oy + mH 2 O + nCO 2 (1)

在燃料反应器内被还原的金属颗粒(Mea Oy-1) 回到空气反应器并与空气中的氧气发生氧化 反应:

$$2M e_x O_{y-1} + O_2 \xrightarrow{\rightarrow} 2M e_x O_y$$
(2)

式(1)与式(2)相加即为传统燃烧反应: $C_nH_{2m} + (n + m/2)O_2 \rightarrow mH_2O_1 + nCO_2 + H_c$ (3)



载氧体的还原反应是放热还是吸热,取决于 载氧体及燃料的种类;载氧体的氧化反应是放热 反应。反应式(1)和(2)的反应热总和就是反应 式(3)的反应热,即燃料进行传统燃烧时的放 热量。

由热力学分析知,化学链燃烧方式把直接燃

收稿日期: 2008-04-22

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规划基金项目(2006CB20030201,2006CB705806); 国家863 高技术基金项目(2006AA05Z318)

作者简介:秦翠娟(1983-),女,硕士研究生,主要从事化学链燃烧分离二氧化碳的研究。

烧分解为两步反应的间接燃烧,实现了能量的递级利用,提高了能源利用率^[1]。燃料反应器中生成的 CO₂ 避免了与过量空气或氮气的混合,能够保证相当高的浓度。燃料反应器中的主要气体成分为 CO₂ 和 H₂O,分离 CO₂ 只需要将 H₂O 进行冷凝、去除,不需要能量的消耗与分离装置的布置。在燃烧过程中,空气与燃料分别经过 2 个不同的反应器,避免了燃料型 NO₄ 的产生。与常规燃烧温度相比,燃烧反应器和空气燃料反应器运行温度较低,有效控制了热力型 NO₄ 的产生。

研究者对化学链燃烧进行了大量研究,研究 重点集中在以下 3 个方面:(1) 载氧体的选择与 性能研究;(2) 化学链燃烧反应器的设计与优化; (3) 化学链燃烧反应系统分析以及与其它技术的 耦合。

3 载氧体

载氧体在 2 个反应器中循环,通过在空气反 应器的氧化反应为燃料反应器还原反应提供了 所需要的氧;将空气反应器的氧化反应产生的热 量传递给燃烧反应器。因此,载氧体的化学及物 理性能直接影响着整个化学链燃烧系统的运行。

2006 年刘黎明等^[2] 对载氧体的研究方法、制 备方法及性能指标进行总结,本文在此只做简单 概述。化学链燃烧反应过程中,评价载氧体的指 标主要有:反应性(即进行还原反应、氧化反应中 的反应能力)、机械强度(抗破碎能力、磨损能力 等)、载氧能力、持续循环能力(即寿命)、能承受 的最高反应温度、抗烧结和团聚能力、抗积炭能 力等。载氧体的制备方法主要有:溶胶 – 凝胶 法、机械混合法、喷雾干燥法、共沉淀法、表面活 性剂法、冷冻颗粒化法、浸渍法。研究表明:选择 不同的金属氧化物与不同的载体混合以及选用 不同的混合比例、不同的制备方法都会对载氧体 的性能产生较大影响。

主要研究的载氧体有 Fe、Ni、Co、Cu、Mn、 Cd。在化学链燃烧中金属氧化物在高温下表现 出来的特性较差,为提高载氧体的反应特性、使 用寿命、抗烧结能力等,载氧体可与其他化合物 混合使用。这些化合物作为惰性载体并不参与 反应,一方面可提高颗粒的比表面积,增加颗粒 的机械强度;另一方面在空气反应器和燃料反应 器之间储存并传递热量。常用的惰性载体:Al2O3、 SiO2、NiAbO4、海 泡 石 (sepiolite)、MgAl2O4、 NiAl2O4、TiO2、ZrO2、Y2O3 + ZrO2(YSZ)。

研究最多的 4 种载氧体按反应性排序为: NiO> CuO> Fe2O₃> Mn2O₃,载氧体的反应性与 惰性载体种类有关。NiO 与 CH4 反应时积炭现 象较严重,通过加入水蒸气、采用碱性或弱酸性 载氧体(如复合载氧体 CoO-NiO/YSZ)均可有效 控制积炭;CuO 存在颗粒团聚现象,在较低氧压 力、较高温度时CuO 会分解生成稳定的Cu2O,降 低了还原能力;Fe2O₃ 载氧能力较差,Mattisson 等通过热重试验表明虽然铁有多种不同价态的 氧化物,只有 Fe2O₃/Fe3O₄ 之间的转化可应用于 化学链燃烧过程。

载氧体的研究从最初的 T GA, 发展到固定 床、流化床, 目前进入了串行流化床试验阶段。 2004 年李振山等^[3] 对国内外对化学链燃烧中金 属载氧体的研究情况做了全面总结, 本文将对近 几年的最新发展做以下总结(见表 1)。总结可 得出:

研究者(年份)	载氧剂/ 载体	反应气体	试验设备	主要研究内容
(瑞典) Lyngfelt 等 (2004, 2007)	NiO/ Al ₂ O ₃	天然气 空气	10 kW 化学链 燃烧系统	连续运行100 h、160 h,研究载氧体的 反应特性、抗破损能力等。
(瑞典) Mattisson (2005)	NiO 载体 NiAl ₂ O4, MgAl ₂ O ₄ , TiO ₂ , ZrO ₂	CH ₄ + H ₂ O/O ₂ + N ₂	流化床	针对镍基载氧体, 寻找合适的载体, 研 究不同温度与压力下的反应特性
(瑞典) Johansson (2006) ^[6]	NiO / $MgAl_2O_4$	天然气 空气	300 W 串行 流化床反应器	证明了该载氧体的可行性,研究气体 泄漏问题
(瑞典)Abad (2006)	$M n_3 O_4 / M g - ZrO_2$	天然气, 合成气/ 空气	300 W 串行 流化床反应器	连续运行中载氧体的反应特性、温度、 气体速率对燃料转化率的影响
(瑞典)Leion (2006)	$Fe_{2}O_{3}/MgAl_{2}O_{4}$	石油焦炭, O ₂ + N ₂	流化床	温度、水蒸气及 SO $_2$ 浓度对反应速率 的影响

表 1 国内外对化学链燃烧中载氧体的最新研究情况

		终衣」	L	
研究者(年份)	载氧剂/ 载体	反应气体	试验设备	主要研究内容
(瑞典) Johansson (2007)	N iO/ N iA l ₂ O ₄ , N iO/ M g A l ₂ O ₄	CH ₄ + H ₂ O/O ₂ + N ₂	流化床	对比 2 种载氧体,选择更适合的载氧 体,对比连续与间歇性试验 2 种不同 的试验方法
(瑞典) Leion (2007)	Fe ₂ O ₃ /MgAl ₂ O ₄ , 铁钛矿(主要成分为 Fe ₂ TiO ₅)	固体燃料 (石油焦炭、 几个国家的煤)	流化床	温度、水蒸气量、燃料挥发份对碳转化 率、反应速率的影响,载氧体对燃料气 化的影响。
(瑞典) Berguerand (2007)	铁钛矿	南美煤,石油焦炭	10 kW 化学链 燃烧装置	连续运行 22 h/11h, CO2 的捕集率、燃 料转化率、颗粒循环率
(西班牙) GaroŁ Labiano(2005)	NiO, CuO, Fe ₂ O ₃ 载体 Al ₂ O ₃	H ₂ + N ₂ , CO+ CO ₂ + N ₂ , O ₂ + N ₂	TGA PTGA	分析反应动力学,温度及压力对反应 速率的影响
(西班牙)Abad (2006)	CuO, Fe ₂ O ₃ , NiO 载体 Al ₂ O ₃	CH ₄ , H ₂ , CO/空气	流化床	物料的质量平行关系,循环率,床料量 与载氧体的反应特性及载氧能力的 关系
(西班牙)Corbella (2006)	Ni O/ TiO 2, Fe ₂ O ₃ / TiO	CH ₄ + N ₂ /空气	固定床,流化床	循环时间对载氧体反应特性、积碳特 性、机械强度的影响
(西班牙)Diego (2006)	CuO/Al_2O_3	CH₄/空气	10 kW 化学链 燃烧装置	燃料转化率、运行过程中载氧体性能 变化
(美国) Cao (2005)	CuO	固体燃 (煤,生物质等)	TGA	理论分析及试验证明 CuO 作为固体燃 料载氧体的可行性
(韩国) Ryu (2004) ^[5]	NiO/bentonite	CH 4	50 kW 化学链 燃烧反应系统	完成 3.5 h 的连续运行
(韩国) Son (2006)	NiO, Fe2O3 载体: 海泡石, TiO2, Al2O3	CH₄/空气	环形循环流化床 反应器	比较载氧体及载体种类对反应特性的 影响,寻找最佳的反应温度及反应气 体流速
(中)郑瑛等 (2006)	非金属 CaSO4	CH 4	TGA	系统的反应动力学, SO_2 排放问题 存在
(中)周树理等 (2007) ^[4]	非金属 CaSO ₄	$\mathrm{CH}_4,\mathrm{H}_2$	TGA, 固定床	反应特性研究,不同载体对载氧体性 能的影响

(1) 为使化学链燃烧技术能够更好地与其 它发电系统进行耦合,应将提高载氧体的操作温 度作为研究的重点。选取环境性良好、无毒、廉 价的载氧体以及对现有的载氧体制备方法的改 进和创新,也成为今后化学链燃烧技术发展的重 点与难点。

(2) 研究中所用燃料由单一成分气体向合成 气发展,由气体燃料向固体燃料发展。目前研究较 多的为气体燃料(如天然气),从我国的能源结构来 看,煤炭占主导地位,应大力发展煤的化学链燃烧 技术,找到适合固体燃料煤的高性能载氧体。

(3) 寻求反应性能优良、价格低廉并且无二 次污染的非金属载氧剂。

金属载氧体具有高反应速率、耐高温等优 点,但也存在着一些固有的缺陷,如价格高、重金 属二次污染等问题。另外,金属载氧体的制备需 要采用一些工艺,实际运行中存在着颗粒磨损、

烧结等耗费,整体费用增加。如果能找到一种价 格低廉、储量丰富的物质代替金属载氢体,不仅 能解决经济问题,还能避免环境污染问题,将是 载氧体研究的重大突破。

目前研究较多的非金属载氧体是 CaSO₄, 郑 瑛等通过对 CaSO4 和 CH4 反应系统的热力学和 动力学分析,对 CaSO4 作为载氧体的可行性进行 研究.指出 SO2 排放是 CaSO4 作为载氧体时需考 虑的问题。浙江大学肖海平等通过 T GA 实验研 究了不同气氛下 $CaSO_4$ 的分解特性、 $CaSO_4$ 和 CaS在 N2 气氛下的反应特性、CaS 的氧化特性 等。中国科学院韩翔宇等对 CaSO4 和 H2 反应 系统进行热重研究, Li 等对添加 N+Fe 化合物的 $CaSO_4$ 与CO反应系统进行研究. 周树理等^[4]采 用TGA、固定床实验装置对添加不同惰性载体 及活性助剂的 CaSO4 载氧体与各种气体燃料的 反应特性进行研究。以上研究表明: CaSO4 被还

原的直接产物是 CaS, 不会有大量的 SO₂ 产生; 温度升高有利于提高 CaSO₄ 的反应活性, 但是会存在 CaSO₄ 与 CaS 的固- 固反应; 惰性载体与活性助剂的加入可改善 CaSO₄ 的反应活性; CaSO₄ 循环反应时存在还原反应速率不够快及氧化过程中重新载氧能力下降的问题; 但是 CaSO₄ 原料存储丰富、价格低廉、载氧能力强、无二次污染等优点, 将其用作载氧体具有很大的吸引力。

东南大学沈来宏等提出了基于 CaSO4 载氧 体的串行流化床煤化学链燃烧分离 CO2 技术, 对 燃料反应器的反应进行热力学分析, 证明 CaSO4 可作为煤化学链燃烧反应理想的载氧体。CaSO4 用作载氧体的研究还需深入研究, 如何提高其反 应活性、循环特性是今后研究的重点, 与固体燃 料化学链燃烧相结合也是值得开展的研究方向。

4 化学链燃烧反应器

化学链燃烧技术研究初期,多采用热重分析 仪(TGA),以研究载氧体的反应动力学为主,之 后出现固定床和小型流化床,目前已发展到串行 循环流化床试验阶段。

为研究流化态下载氧体的综合性能,2000年 Copeland 等搭建小型流化床。Lyngfelt^[5]设计了 化学链燃烧反应器:串行流化床系统(见图 2),系 统由两串联的流化床组成:快速床作为空气反应 器,鼓泡床作为燃料反应器。此后化学链燃烧反 应器的设计有了显著发展,表2总结了化学链燃 烧反应器的研究情况。



图 2 化学链燃烧串行流化床系统示意图

表 2 化学链燃烧反应器的研究情况

研究者(年份)	研究内容
(瑞典) Lyngfelt(2001) ^[6]	首次设计了基于串行流化床反应器化学链燃烧系统
(瑞典) Johansson, Lyngfelt	串行流化床的冷态试验,气体泄漏问题严重,可通过向反应器间密封回路喷入水蒸气预以
(2003) ^[7]	解决
(奥地利)Kronberger	建立双室流化床系统,冷态试验,对颗粒循环量、气体泄漏等问题进行研究,优化试验系
(瑞典) Johansson(2004)	统,为建立热态试验系统做准备
(瑞典) Lyngfelt, Thunman (2004) ^[8]	搭建 10 kW 化学链燃烧反应系统(a), NiO 为载氧体, 热态试验连续运行 100 h, 燃料转化 $x = 99.5 \%$
(瑞典) Linderholm, Abad (2007)	10 kW 化学链燃烧反应系统(a),改进 NiO 载氧体制备方法,试验连续 160 h,燃料转化率可达 99 %
(瑞典) Wolf (2004)	分析了热功率为 800 M W 的增压的化学链燃烧反应器的可行性
(奥地利)Kronberger, (瑞典)Lyngfelt (2005)	设计并搭建了一个热功率 5~ 10 kW 的化学链燃烧系统
(瑞典) Abad, Johansson (2005)	设计并建立了热功率为 300 W 化学链燃烧系统, 并进行连续运行试验
(西班牙)AdÀnez (2003)	燃料反应器运行的最优模型
(西班牙)Diego, Garc a Labiano(2006) ^[9]	设计并建立了 10 kW 的化学链燃烧系统(b), 基于 CuO 载氧体进行了连续试验运行 200 h
(韩国) Ryu (2004) ^[10]	建造了 50 kW 的化学链燃烧反应系统,连续运行 3.5 h
(韩国) Son, Kim(2006) ^[11]	设计了循环流化床反应器系统,两鼓泡流化床呈环形布置,实现两床的热传递
(瑞典) Moller 等 (2005)	对 CLC+ GT 系统中化学链燃烧反应器类型进行了研究,数值模拟表明固定床的稳定性与可行性
(荷兰) Noorman 等(2007)	基于固定床思想的化学链燃烧反应器系统的探索与研究
(瑞典) Berguerand 等	改进的 10 kW 化学链燃烧反应系统(固体燃料)中以煤、以石油焦碳为燃料,实现连续运行
(2008) [12-13]	22 h,11 h

化学链燃烧反应器系统的设计原则由瑞典 Lyngfelt 提出, 在以后更多研究中得到讨论。(1) 2个反应器内的床料量充足,为了能研究多种载 氧体的反应特性、床料量对系统的影响等,所设 计系统具有在一定范围内改变床料量的能力。 (2)2个反应器间的颗粒循环量要能传送足够氧, 使得燃料完全燃烧,并满足2个反应器间热平衡 的要求。(3)避免反应器间的气体泄漏。

2007年卢玲玲等^[6]对化学链燃烧反应器的 研究进展做了总结。联系最新研究动态,本文依 据反应器设计的两大思想(即基于串行流化床、 固定床思想) 对目前出现的不同反应器系统进行 分类总结,并对用于固体燃料化学链燃烧反应器 的研究情况进行介绍。

化学链燃烧系统的设计与建立一般以冷态 试验流动特性研究为基础,然后建立热态试验系 统并进行测试研究。Johansson 等建立串行流化 床冷态试验台,结果表明气体泄漏问题较严重, 通过喷入水蒸气可得到有效解决。在此基础 Lyngfelt 等^[7] 搭建了世界上第一台连续运行的 10 kW 化学链燃烧系统(见图 3), 完成了 100h 连 续运行试验,载氧体采用 N iO/Al2O3, 燃料天然 气的转化率达99.5%,无气体泄漏现象,载氧体 活性基本不变,载氧体磨损率也很低。该试验的 完成标志着化学链燃烧研究的重要进展。最近 Linderholm 等在改进载氧体制备方法的基础上, 实现 160 h 连续运行试验。

0

Kronberger 等建立了双室流化床系统, 冷态 试验结果表明气体泄漏问题的存在,通过对溢流 槽的改进设计可明显减少气体泄漏量。基于此 冷态试验 Kronberger 等设计 5~ 10 kW 的化学 链燃烧系统。颗粒通过溢流竖直管由燃料反应 器进入了空气反应器。为减少气体泄漏,在溢流 槽区域通入惰性气体进行流化。颗粒分离装置 采用了帽子形的分离器,优点在于减少循环过程 能耗量,缺点在于分离效果差。

Diego 等^[8] 建立 10 kW 的化学链燃烧装置 (见图 4),系统由 2 个鼓泡流化床、2 个密封回 路、1 个旋风分离器组成。在该装置, 以 CH₄ 为 燃料气体,选用了2种不同粒径范围的CuO/ Al_2O_3 颗粒为载氧体、分别连续运行 100 h。 Ryu 等^[9] 建造 50 kW 化学链燃烧装置(见图 5), 实现连续运行 3.5 h。同时, 建立可连续运 行的小型化学链燃烧装置也很有现实意义,可 在较少费用的基础上对不同燃料、更多载氧体 进行研究。Abad 等基于 Kronberger 的冷态试 验数据,建立300 W化学链燃烧反应装置,以合 成气、天然气为燃料,对基于镍基、锰基的载氧 体进行研究。Son 等^[10] 搭建了化学链燃烧的循 环流化床反应器(见图 6),系统由两鼓泡流化床 构成,两床呈环形设计,空气反应器布置于燃料 反应器的中间,实现空气反应器与燃料反应器 的热量传递。







+空气反应器; 2 上升管; 3 旋风分离器; 4 燃料反应器 图 5 50 kW 的化学链燃烧装置



+空气反应器; 2 上升管; 3 旋风分离器; 4 燃料反应器 图 6 循环流化床反应器

基于串行流化床这一主流思想,研究者在2个床设计形式(典型为快速床为空气反应器,鼓泡床为燃料反应器)、颗粒循环的实现与控制装置、循环动力装置、气体泄漏问题解决方式有所不同。串行流化床的问题有:实现载氧体循环传送过程需大量能耗;实现高温高压气流中载氧体颗粒的有效分离,并且未分离细微颗粒对下一级燃气轮机有不利影响。MLIer等提出了固定床化学燃烧反应器应用于 CLC+ GT 系统,数值模拟表明固定床反应器更易得到稳定高温的气流,而受燃气流量、载氧体反应性能影响很小。Nooman 等提出基于固定床思想的化学链燃烧反应器系统,载氧体置于固定床,依次改变反应器的进气气流实现化学链燃烧过程。固定床可避免串行流化床的上述 2 个问题,也可更好地实现载氧体利用。通过并联布置多个反

应器可保证得到高温稳定气流进入下级燃气轮机, 但燃料气体会存在不完全燃烧的问题,系统也需要 布置耐高温的高速气流切换装置。

随着固体燃料化学链燃烧技术越来越成为研究的重点,对适合固体燃料反应器的设计与建立也将成为研究内容,反应器的设计对固体燃料实现高的转化率及高的 CO₂ 捕集率等产生重要影响^[11]。研究固体燃料化学链燃料在 TGA、小型流化床都有进行,最大的试验规模为基于图3系统改进后的10 kW 化学链燃烧装置(见图 7),主要对燃料反应器进行改进,并增添1个颗粒循环回路,燃烧反应器分为3部分:低速鼓泡流化区(燃料挥发分析出,燃料气化,产气与载氧体反应);分离未反应碳区(未反应碳从载氧体颗粒中分离);高速流化区(载氧体进入空气反应器,未反应1 h。



上述化学链燃烧装置的连续运行说明了化 学链燃烧技术应用于工业的可行性,反应器的优 化设计、长期连续运行的实现是仍需要研究的问 题。化学链燃烧反应器的设计多以天然气为燃 料,以合成气、煤等为燃料的反应器系统更需研 究与建立。分析表明增压化学链燃烧反应系统 有更好的系统效率,但在现阶段,增压系统的研 究条件还并不成熟。

5 化学链燃烧系统分析

化学链燃烧系统设计与分析方面的研究主 要分为 3 个方向: 化学链燃烧系统的建模与分 析; 化学链燃烧系统与现有的一些发电系统如燃 气轮机、燃料电池等相结合; 寻找与其它技术相 耦合的途径。

在所有系统分析中,由于缺少化学链燃烧长 期运行的数据,使得在系统建模分析中必须基于 一定假设,计算结果具有一定误差。但通过对系 统进行分析,有助于了解系统效率以及一些参数 对效率的影响,对化学链燃烧技术应用具有指导 意义^[3]。

Richter 对化学链燃烧系统采用 分析方法得 出:化学链燃烧过程与传统燃烧过程相比,效率 提高。金红光针对 CH4 的传统直接燃烧与化学 链燃烧方式,对燃料的化学能梯级利用机理进行 探讨,分析表明化学链燃烧方式对燃料化学能的 梯级利用是非常重要的。无论是对化学链燃烧 本身,还是对化学链燃烧与其它系统相结合后的 整体系统,分析结果均表明:与传统的直接燃烧 相比,由于化学链燃烧大大降低了燃烧过程的损 失,同时 CO2的分离过程基本不需额外能耗,所 以能达到较高的系统效率。

研究者寻找化学链燃烧技术与一些发电系统的途径,并对整体系统进行分析,总结如表 3,与化学链燃烧技术相结合的发电系统主要有燃 气轮机(GT)、固体氧化物燃料电池(SOFC)。

表 3 化学链燃烧技术与一些发电系统相结合的研究情况

研究者(年份)	系统名称	主要结果
(日) Ishida 等(1987)	CLC+ GT	系统效率达 50. 2 %
(日) Ishida(1994)	CLSA	系统效率达 55. 1%, CLC 过程 _畑 损失减少
(瑞典)Anheben 等 (1998)	(CH ₄ -NiO)CLC+GT,(合成气 - NiO/Fe ₂ O ₃)CLC+GT	第一个系统效率高于传统方式,第二个系统效率同于传统方式。 优势在于 CO_2 易分离
(中) 金红光 (日) Ishida (2000)	CLC+ GT(以H2 为燃料)	系统热效率在 GT 进口温度1 200 ℃ 时可达到 63.5 %,比传统方 式高出了 12 %, 无 NO _x
(中)金红光(2000)	CLSA	该系统与传统的燃气 - 蒸气联合循环(GT 进口气体温度为 1 200 ℃,有 CO ₂ 分离装置)相比,系统效率提高了 17 %
(中)王逊(1999)	CLC+ SOFC	提高换热效率, 污染物排放减少
(中)王逊(2000)	CLC+ SOFC	将该系统与燃气轮机构成加顶循环,提高了系统效率,并对整体 系统的运行参数及流程进行优化
(瑞典)Wolf 等 (2004)	CLC+ NGCC	高温条件下(GT 气体进口温度1 200 ℃时)系统效率 53%,温度降低,效率降低,CLC 应用于 NGCC 受到限制
(挪威) Kvamsdal 等 (2005)	天然气为燃料的 9种不同系统	CLC+ GT 系统具有一定的优势
(挪威)Naqvi (瑞典)Wolf (2005)	CLC+ GT 应用于 CC	研究负荷变化对系统效率的影响,系统效率在全负荷下,可达到 52.2%,60%负荷时下降了2.6%,与常规联合循环相比,具有 优势。问题在于启停、变负荷时难以实现运行参数的控制
(中)洪慧,金红光 (2006)	甲醇-Fe ₂ O ₃ 化学链+ 低温太阳能	指出燃烧 _洲 损失减少和低温太阳能品位提升的机理, 与具有分离 CO ₂ 的联合循环系统相比, 系统的 _洲 效率提高了约 14.2 %
(挪威)Naqvi等 (2007)	CLC+ NGCC	GT 进口气体温度1 200 ℃时,系统效率可达 52 %;空气透平采用 再热后,可提高到 53 %,1 000 ℃时可达到 51 %

化学链燃烧技术与燃气轮机结合系统(CLC + GT)的研究较多,实际上就是用化学链燃烧反

应器代替燃气轮的常规燃烧室, CLC+ GT 系统 进一步应用于联合循环系统, 使系统的效率有所

提高,同时又能根除 NO_{x} 和有效分离 CO_{2} ,具有 很大的发展前景。较典型系统如: Naqvi 提出的 联合循环系统,该联合循环系统有包括空气燃气 轮机、CO₂-涡轮机、蒸汽轮机3部分。金红光提 出了高效、低污染的新颖的化学链燃烧与空气湿 化燃气轮机联合循环(CLSA),系统热效率大幅 提高。Anheben 对不同燃料的CLC+ GT 系统进 行研究, 以 CH4 为燃料, 系统效率有显著提高, 而 以合成气为燃料,系统效率并无提高。Naqvi指 出当燃气轮机进口温度为1 200 ℃,系统效率可达 到 53 %, 但温度降为1 000 ℃时, 效率降为 48 %~ 49%, CLC+ GT 系统失去竞争力。受载氧体性 能与反应器材料的限制,反应器温度可能会更 低,系统效率会更低。通过对空气透平采用再热 方式,可有效提高系统效率,解决低温条件下较 低系统效率的问题。

王逊通过化学链燃烧反应器与固体氧化物 燃料电池的结合,提出一种新型的以氢为燃料的 燃料电池联合循环(CLC+SOFC),计算表明系 统热效率有所提高,污染物排放较少。CLC+ SOFC系统进一步与燃气轮机系统构成附加顶循 环,对整体系统进行优化,提高了系统效率。

洪慧、金红光提出 CO₂ 分离的低温太阳能与 清洁合成燃料甲醇 – 三氧化二铁化学链相结合 的新颖能源动力系统。基于图像分析方法,指出 甲醇化学链燃烧能量释放过程燃烧 损失减少和 低温太阳能品位提升的机理。模拟结果表明系 统的 效率及低温太阳能发电效率均有显著提高。

化学链燃烧技术可以与其它技术相耦合,从 而提高系统效率、降低系统成本。GE-EER 公司 将化学链燃烧与传统的天然气、柴油、煤或生物 质水蒸气重整制氢结合起来,有效的解决了重整 过程热量来源问题^[3]。李振山、蔡宁生提出了吸 收增强式化学链重整制氢或合成气过程。基于 化学链燃烧的吸收增强式甲烷水蒸气重整制氢 系统中甲烷水蒸气重整反应、水气变换反应以及 CO₂ 的吸收过程在同一个反应器内完成,提高了 甲烷的转化率和系统效率,并简化了系统设备。 Ryd n 将化学链燃烧与传统的天然气水蒸气重 整结合起来,对反应器系统进行了初步设计,建 立模型对系统参数及性能进行计算分析,验证了 系统的可行性,该系统可实现比传统的水蒸气重 整反应器具有更好的制氢效果,原因是较低的反 应温度及良好的热传递条件。

6 固体燃料的 CLC 技术

化学链燃烧技术提出以后,大部分研究的燃料为气体燃料,对固体燃料的化学链燃烧技术研究很少。在中国,天然气等气体燃料远远不能作为满足国家能源的要求,由于固体燃料的丰富储量,研究固体燃料如煤、生物质等的化学链燃烧技术的实现,将有利于实现固体燃料特别是煤资源的经济、高效、清洁的利用。

实现固体燃料 CLC 技术有 2 种方案^[11-16]。 一种方案需要设计单独的固体燃料气化反应器. 固体燃烧在 O_2 或 O_2 + H_2O 气氛下发生气化反 应,生成合成气体(CH_{4} + CO+ H_{2}),这些气体通 入燃料反应器与载氧体发生反应。该方案问题 在于:高纯氧气的制备需额外能耗,气化反应器 的布置使系统成本增加。另一种方案是将固体 燃料直接引入CLC系统的燃料反应器中.燃料的 气化与氧化都在燃料反应器进行。这一方案又 有2种不同的实现途径:固体燃料与载氧体进行 直接接触反应,固体燃料气化后的气体产物与载 氧体进行反应。第一种途径的问题是固体-固 体混合不充分,反应速率受到限制。第二种途径 的问题是固体燃料较低的气化速率限制了燃料 的燃烧过程。第二种途径在越来越多的研究中 得到应用,并证明其可行性与优势。

近些年来,国内外研究者开始了对固体燃料 化学链燃烧技术的研究,研究进展及状况总结如 表 4。

表 4 固体燃料化学链燃烧技术的研究情况

研究者(年份)	研究内容
(美国) Cao, Pan (2006) ^[13]	提出了固体燃料化学链燃烧系统的概念, 分析选择适合于固体燃料化学链燃烧技术的载氧 体, T GA 试验对固体燃料(煤、生物质等), CuO 载氧体进行试验研究
(加拿大) Wang, Anthony (2007)	A spen Plus 软件模拟固体燃料石油焦炭, 载氧体 CaSO₄, 气化剂 CO₂ 的化学链燃烧系 统, 敖 力学分析 CaS 的氧化反应

研究者(年份)	研究内容
(瑞典) Leion,	小型流化床试验研究,几种固体燃料采用 CLC 的可行性, 2 种载氧体($Fe_2O_3/MgAl_2O_4$ 、铁
M att is son(2007) ^[14-15]	钛矿)的反应性能研究,反应参数对结果的影响,同时分析了载氧体对燃料气化的影响
(中)沈来宏(2007) ^[16]	提出燃煤串行流化床置换燃烧分离 ${ m CO}_2$ 方法,研究系统反应机理和热力学特性
(中)沈来宏 (2007)	提出基于 CaSO4 载氧体的煤化学链化学燃料系统,分析水煤气反应、CaSO4 还原反应热力 学特性, A spen Plus 软件研究反应参数对结果的影响
(瑞典) Berguerand, Lyngfelt(2007) ^[11-12]	改进了 10 kW 化学链燃烧反应系统以适合于固体燃料,铁钛矿为载氧体,分别以南美煤、石油焦炭为燃料,连续试验 22 h、11 h

续表4

固体燃料化学链燃烧技术的关键问题^[11]:固 体燃料的转化率、燃料反应器内气体转化率、CO2 收集率以及载氧体特性(长期运行中的反应活 性、抗磨损能力、抗团聚能力等)。优化与设计适 合固体燃料的反应器、寻找高性能载氧体、实现 长期运行试验都是重要的研究内容。

美国西肯塔基大学的 Cao 等 $^{[13]}$ 以煤为燃料, CuO 为载氧体, 通过热重试验发现: 煤既有与载 氧体的直接固- 固反应,又有先气化后与载氧体 的间接气- 固反应. 这些研究只是对反应机理的 初步探索,并未考虑煤燃烧副产物对反应的影 响。Leion等^[14-15]在小型流化床上以石油焦炭、 煤等固体燃料进行试验,研究了温度、水蒸气(作 为气化剂)及SO2浓度对反应速率的影响,载氧 体对燃料气化的影响。Berguerand 等在 10 kW 化学链燃烧反应系统(见图4),以石油焦炭为燃 料连续试验 11 $h^{[12]}$,结果表明 CO₂ 收集率较低 60 %~75 %, 主要原因是固体燃料反应性较差; 固体燃料转化率较 66 %~ 78 %, 主要原因是燃 料反应器部分的旋风分离器对未燃烧碳的分离 效果较差: 以南美煤为燃料连续试验 22 $h^{[11]}$. CO2 收集率 82.5 %~96 %,固体燃料转化率较 低 50 %~79 %,原因是与上同。2次试验过程 中载氧体反应性良好, 磨损率很低。以上均证明 了固体燃料化学链燃料技术的可行性,有着光明 的发展前景。

东南大学沈来宏等^[16] 根据置换燃烧(即化学 链燃烧)原理,提出了燃煤串行流化床置换燃烧 分离 CO² 方法(原理见图 8),整个反应装置由循 环流化床(空气反应器)、旋风分离器以及鼓泡流 化床(燃料反应器)串联组成;循环流化床的床料 为金属氧化物颗粒,流化介质为空气;鼓泡流化 床的床料为金属/金属氧化物颗粒,采用水蒸气 流化。从2个反应器之间的质量和能量平衡关 系角度,对煤置换燃烧的反应机理和热力学特性 以及技术参数展开研究,为煤置换燃烧试验研究 提供理论指导。



图 8 燃煤串行流化床置换燃烧分离 CO₂ 示意图

7 结 语

近些年研究者开展大量研究工作,化学链燃 烧技术的研究从最初的TGA、固定床、小型流化 床,发展到现阶段的串行流化床试验,在 300~50 kW 化学链燃烧装置系统实现连续运行试验。需 继续研究的问题有:

(1)制备综合性能更加优良的载氧体,这是 化学链燃烧技术研究的一个重点。开发出具有较 高反应活性、持续循环能力强、机械强度好,并且 价格低廉、环境友好的载氧体。为使化学链燃料 技术更好地与其它系统相结合,以及实现固体燃 料的化学链燃烧技术,需要寻找到更耐高温高压、 可长期运行的高性能载氧体。非金属载氧体的研 究需扩展,对 CaSO4 载氧体的研究需进一步深化。

(2)反应器设计与优化仍需大量研究工作,获得化学链燃烧反应系统的长期试验运行数据,对系统进行准确、合理的分析,从而验证化学链燃烧技术的优势。串行流化床长期试验运行中颗粒循环量的实现与控制、颗粒的有效分离是研

73

究重点, 增压反应器系统的实现更有待发展。对 适合固体燃料的反应器设计与改进, 也是实现固 体燃料化学链燃料的重要内容。

(3)继续探索研究化学链燃烧技术与其它 系统、技术相耦合的途径,拓宽化学链燃料技术 的应用范围,提高整体的系统效率。

(4) 固体燃料化学链燃烧是今后研究的重 要趋势,固体燃料先气化再氧化(同一反应器进 行)证明是可行且有优势的方案,其反应机理的 研究需要进行,在大规模的长期连续试验运行中 实现高的燃料转化率及高的 CO² 收集率将是试 验研究的重点。非金属载氧体应用于固体燃料 化学链燃烧具有很大吸引力,值得展开大量 研究。

参考文献:

- [1] 金红光,王宝群.化学能梯级利用机理探讨[J].工程热物理
 学报,2004,25(2):181-184.
- [2] 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.
- [3] 李振山,韩海锦,蔡宁生.化学链燃烧的研究现状及进展[J].动力工程,2006,26(4):538-543.
- [4] 周树理. 非混合燃料中 CaSO₄ 载氧体的研究[D]. 北京:中 国科学院工程热物理研究所, 2007.
- [5] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation: Application of chemical-looping combustion [J]. Chem Eng Science, 2001, 56 (10): 3101-3113.
- [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.
- [7] Lyngfelt A, Thunman H. Construction and 100 h operational experience of a 10-kW chemical looping combustor[A]. Thomas D. The CO₂ capture and storage project (CCP) for

carbon dioxide storage in deep geologic formations for climate change mitigation. Capture and separation of carbon dioxide from combustion sources [C]. Oxford: Elsevier Science, 2005(36): 625-46.

- [8] Diego L F, Garcia-Labiano F, Gayan P, et al. Operation of a 10 kW th chemical looping combustor during 200 h with CuO/ Al₂O₃ oxygen carrier [J]. Fuel, 2007(86): 1036-1045.
- [9] Ryu HJ, Jin GT, Yi CK, et al. Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment[A]. Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies [C]. London: Pergamon Press, 2004.
- [10] Son SR, Kim SD. Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops [J]. Ind Eng Chem Res, 2006 (45): 268 - 2696.
- [11] Berguerand N, Lyngfelt A. Design and operation of a 10 kW th chemical-looping combustor for solid fuels Testing with South African coal[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2713-2726.
- [12] Berguerand N, Lyngfelt A. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, (2): 169-179.
- [13] Cao Yan, Casenas B, Pan Weiping. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels: 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(5): 1845-1854.
- [14] Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Solid fuels in chemicallooping combustion[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, (2): 180-193.
- [15] Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2007(86): 1947-1958.
- [16] 沈来宏, 肖军, 张辉, 等. 燃煤串行流化床置换燃烧分离 CO₂
 机理研究[J]. 中国科学, 2007, 37(3): 422-430.

Research Development of Chemical looping Combustion

QIN Cui juan, SHEN Lai long, XIAO Jun, GAO Zheng-pin

(Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology of Ministry

of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Key words: chemical-looping combustion; oxygen carrier; reactor; solid fuels Abstract: Chemical-Looping Combustion (CLC) is a new type of flameless combustion technology with high efficiency, low pollution and economical feature. The basic concept and features of CLC were introduced. The research process of oxygen carriers, reactors and system analysis was summarized. And the still existing and urgently settled problems were also presented. Nonmetal oxygen carriers and solid fuels CLC were the newest research focus, and solid fuels CLC would be the important tendency of the future research.