

# 小型流化床钴基载氧体体积碳性能研究

钟程鹏, 金晶, 王永贞, 刘磊

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 利用小型流化床, 研究了不同温度(650、750、850和950℃)、不同反应气氛下(CO和H<sub>2</sub>混合气氛、CH<sub>4</sub>气氛)钴基载氧体的积碳性能及在还原反应中添加水蒸气或CO<sub>2</sub>对载氧体积碳特性的影响。研究表明: 在CO和H<sub>2</sub>混合气氛中, 反应温度越高, 钴基载氧体积碳就越少; 与CH<sub>4</sub>气氛相比, CO和H<sub>2</sub>混合气氛可有效减少载氧体表面积碳; 添加水蒸气或CO<sub>2</sub>均可抑制载氧体发生积碳反应, 且添加水蒸气可基本消除钴基载氧体的表面积碳现象。

**关键词:** 钴基载氧体; 积碳特性; 小型流化床; 水蒸气; CO<sub>2</sub>

中图分类号: TK224.9

文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.rndlge.2016.04.014

## 引言

随着全球温室效应不断加剧, CO<sub>2</sub>排放已经成为当前环境保护工作的焦点<sup>[1]</sup>。由此产生了低碳燃烧技术和碳捕集技术, 其中化学链燃烧就是一项可以实现低CO<sub>2</sub>排放的清洁燃烧技术。化学链燃烧最早由Richer和Knoche于1983年提出<sup>[2]</sup>。90年代温室气体排放日益受到关注, 由于化学链燃烧技术可以低能耗分离回收CO<sub>2</sub>, 因而得到快速发展。同时化学链燃烧技术还可以提高燃料燃烧效率减少NO<sub>x</sub>排放<sup>[3-4]</sup>。

当前化学链燃烧方面的研究主要集中在载氧体性能和反应器设计两方面<sup>[5]</sup>。载氧体性能是化学链燃烧系统中最重要的因素, 其主要包括: 氧传递能力、氧化还原反应速率、力学性能和抗积碳特性等。载氧体在实际使用过程中如果表面产生积碳将会降低载氧体反应活性, 影响其对CO<sub>2</sub>捕集效率, 因此, 抗积碳性能是一项重要指标。

国内外研究者针对载氧体抗积碳特性进行了大量研究。董振等人在小型流化床上研究了铜基载氧体反应特性和积碳特性<sup>[6]</sup>, 结果发现铜基载氧体最佳反应温度为750和850℃, 而且CO和H<sub>2</sub>混合气氛下抗积碳特性优于CH<sub>4</sub>气氛; 张号等人在流化床上研究了镍基载氧体积碳特性<sup>[7]</sup>, 发现CH<sub>4</sub>气氛下积碳比CO和H<sub>2</sub>混合气氛下严重。同时通过对比研究发现镍基载氧体比铜基载氧体更容易产生积碳; 文圆圆等人分别在热重分析仪和流化床上研究了钴基载氧体吸氧释氧特性<sup>[8]</sup>, 发现钴基载氧体对氧气的适宜吸收温度为680~860℃; T. Mattisson等人研究了镍基载氧体在CH<sub>4</sub>气氛下的积碳特性<sup>[9]</sup>, 发现积碳与镍基载氧体供应量、反应温度和反应压力有关; Cho等人在流化床实验台上研究了镍基、铜基和铁基载氧体积碳特性<sup>[10]</sup>, 结果发现: 对于镍基和铜基载氧体, 在还原反应后期载氧体中活性氧数量减少, 积碳现象加剧。而对于铁基载氧体, 即使反应后期活性氧数量减少, 积碳量依然很少; Teresa Mendiari等人利用热重分析仪和固定床研究了镍基、锰基和铁基载氧体<sup>[11]</sup>, 实验发现反应温度、还原反应时间以及添加水蒸气都会对积碳特性产生影响。随着水蒸气添加比例增加, 载氧体抗积碳性能提高; Hui Song等人利用热重分析仪研究了铜基、锰基和钴基载氧体<sup>[12]</sup>, 结果发现3种载氧体仅表现出很好的反应性, 但铜基和钴基热稳定性最好。其中钴基载氧体在41次连续循环后氧输运能力仅损失22.3%。综上, 钴基载氧体具有良好的吸氧释氧特性、热稳定性和氧输运能力, 所以很适合用于化学链燃烧。但是当前对于钴基载氧体积碳特性的研究还较少, 因此本研究选择进行深入研究。

收稿日期: 2015-04-09; 修订日期: 2015-05-28

基金项目: 上海市基础研究重点基金资助项目(14JC1404800)

作者简介: 钟程鹏(1991-), 男, 浙江温州人, 上海理工大学硕士研究生。

通讯作者: 金晶(1963-), 女, 上海理工大学博士生导师。

## 1 实验装置及工况

### 1.1 实验装置

图 1 为实验所采用的小型流化床实验系统示意图, 主要装置包括供气装置、反应器、加热装置和气体分析系统等。流化床反应器长度为 1 200 mm、内径为 24 mm, 炉膛反应温度由热电偶控制, 反应器出口气体成分由红外煤气分析仪进行测定。

实际化学链燃烧过程需要燃料和空气两个反应

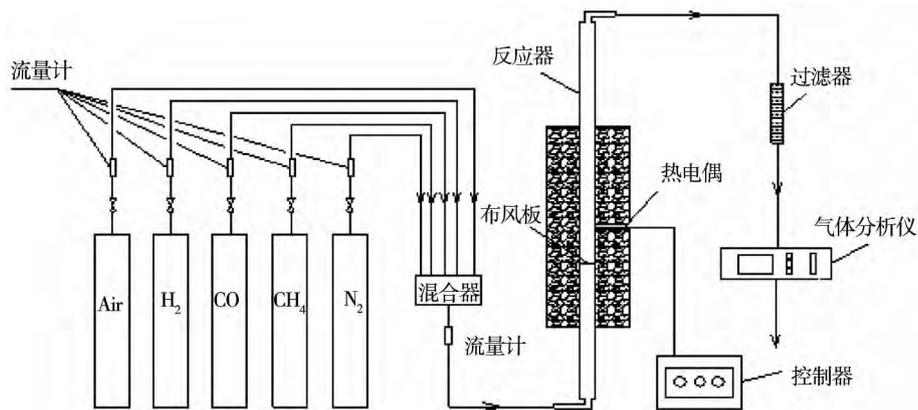


图 1 流化床实验台系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed experimental system

### 1.2 金属载氧体制备

首先将 CoO 以及分析纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按照质量比 3:2 混合。然后在烘干箱内 120 °C 干燥 8 h。再将干燥后的样品在马弗炉内 950 °C 煅烧 6 h, 最后研磨并筛分出平均粒径 45 ~ 75 μm 的颗粒状载氧体。

### 1.3 实验工况

根据实验中所用红外煤气分析仪的具体量程, 将两种高纯还原性气体 (CH<sub>4</sub>、CO + H<sub>2</sub>) 与高纯 N<sub>2</sub> 配制成适宜的浓度: 25% CH<sub>4</sub>/75% N<sub>2</sub>; 12.5% CO + 12.5% H<sub>2</sub>/75% N<sub>2</sub>。实验过程中将反应后气体经过滤器后通入气体分析仪; 以便实时记录在氧化反应过程中生成的 CO<sub>2</sub>; 进而表示钴基载氧体在还原反应过程中产生的积碳量。本实验采用武汉四方光电科技有限公司制造的 GASBOARD 3100 系列红外煤气成分分析仪, 它可以自动记录 CO<sub>2</sub> 气体的体积浓度, 对于 CO<sub>2</sub>, 分辨率可达 0.01%, 精度 ≤ 2%。具体实验工况如表 1 所示。其中还原反应的时间为

器, 但由于条件所限, 本实验所用的流化床实验台为单床布置。为了模拟实际化学链燃烧过程, 在实验中采用气体切换的方式, 保持流化床反应器中的温度不变, 仅通过改变反应气氛来完成载氧体还原和氧化两个过程的实验研究, 即还原反应结束后, 关闭气体燃料阀门, 并通入 N<sub>2</sub> 以排出反应器内残留气体。吹扫 5 min 后关闭 N<sub>2</sub>, 并同时打开压缩空气, 使其进入反应器与载氧体发生氧化反应。

2 300 s, 氮气吹扫时间为 300 s, 氧化反应时间为 1 700 s。

表 1 实验工况

Tab. 1 Experimental conditions

名称	参数
反应方式	小型流化床恒温反应
反应温度/°C	650、750、850、950
反应压力/MPa	0.1
惰性载气	高纯 N <sub>2</sub> (99.999%)
还原气氛	12.5% CO + 12.5% H <sub>2</sub> / 75% N <sub>2</sub> ; 25% CH <sub>4</sub> / 75% N <sub>2</sub> ; 25% CO / 75% N <sub>2</sub>
氧化气氛	压缩空气
还原气体流量/ml · min <sup>-1</sup>	1 000
氧化气体流量/ml · min <sup>-1</sup>	1 000
吹扫气体流量/ml · min <sup>-1</sup>	600
载氧体质量/g	20
载氧体粒径/μm	45 ~ 90

## 2 实验结果及分析

### 2.1 温度对钴基载氧体体积碳特性的影响

为了研究温度对钴基载氧体体积碳特性的影响,本实验选择在 CO 和 H<sub>2</sub> 混合气氛下比较 650、750、850 和 950 °C 下氧化反应 CO<sub>2</sub> 生成量。因为每组实验所用载氧体质量均为 20 g,所以氧化反应过程中 CO<sub>2</sub> 生成量可以衡量钴基载氧体体积碳特性。在氧化反应中生成 CO<sub>2</sub> 越多,说明还原反应过程中积碳越多。图 2 表示了不同反应温度下钴基载氧体体积碳量,图中柱状图上方数据表示 CO<sub>2</sub> 生成量。由图可以看出,随着反应温度升高,钴基载氧体表面积碳量减少。由此可以得出结论,在 CO 和 H<sub>2</sub> 混合气氛下,高温有利于抑制钴基载氧体表面积碳,即而可以改善其在化学链燃烧中的表现。出现这一现象的原因可能是由于高温下钴基载氧体表面活性氧活性增强,从而促进 CO 与载氧体反应,同时减少 CO 在载氧体表面发生积碳反应。所以工程应用中应将还原反应温度设置在 850 ~ 950 °C,以尽可能减少积碳。

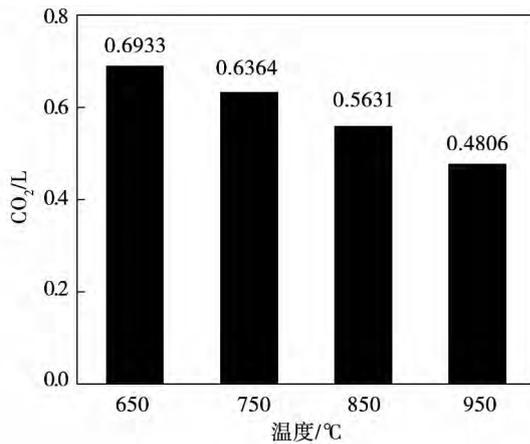


图 2 不同反应温度对钴基载氧体体积碳量的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature in the carbon deposition on the CoO

### 2.2 反应气氛对钴基载氧体体积碳特性的影响

在实际工程应用中,金属载氧体会在不同反应气氛下工作,所以本实验研究了两种常用工作气氛,它们分别是 CO + H<sub>2</sub> 混合气氛和 CH<sub>4</sub> 气氛。图 3 是从烟气分析仪测得的氧化反应过程中 CO<sub>2</sub> 体积百分数随反应时间变化关系。两种气氛的反应温度均为

850 °C。在反应开始阶段,两种反应气氛下都检测到有 CO<sub>2</sub> 快速生成,说明两种气氛下还原反应过程中都有积碳产生。随着反应进行,两种反应气氛下 CO<sub>2</sub> 都会出现一个峰值,然后浓度下降,最后反应终止,CO<sub>2</sub> 浓度变为零。不同的是,CH<sub>4</sub> 气氛下 CO<sub>2</sub> 浓度峰值出现在 100 s 左右,最大值为 22%。而 CO 和 H<sub>2</sub> 混合气氛下 CO<sub>2</sub> 最大值只有 10%,且峰值出现在 200 s 左右。通过计算图中曲线的面积,可以计算出 CO 和 H<sub>2</sub> 气氛下 CO<sub>2</sub> 生成量为 0.693 9 L,明显小于 CH<sub>4</sub> 气氛下 CO<sub>2</sub> 的生成量 0.929 0 L,如表 2 所示。

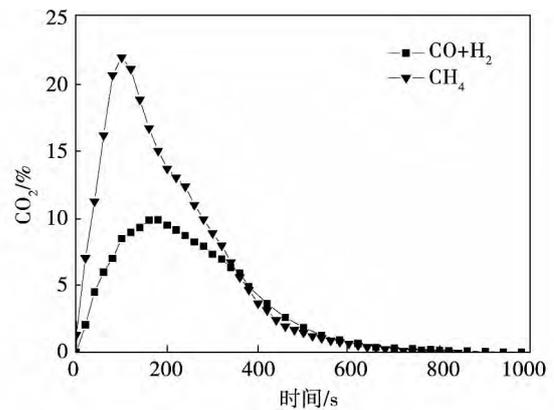


图 3 不同反应气氛对钴基载氧体体积碳影响

Fig. 3 Effect of reaction atmosphere in the carbon deposition on the CoO

### 2.3 CO 气氛下添加水蒸气和 CO<sub>2</sub> 对钴基载氧体体积碳特性的影响

通过在还原反应气中加入氧化性气体可以有效减少金属载氧体表面积碳。在本实验中,分别在 CO 气氛和 CH<sub>4</sub> 气氛下添加水蒸气和 CO<sub>2</sub> 来研究钴基载氧体在有氧化性气体存在时抗积碳特性改善的情况。研究中采用 CO 作为还原反应气氛,而不是 CO 和 H<sub>2</sub> 混合气氛,因为 H<sub>2</sub> 可能与钴基载氧体反应生成水蒸气,从而干扰实验结果。

图 4 对比了 CO 气氛下还原反应过程中无添加气体、添加水蒸气和添加 CO<sub>2</sub> 3 种工况下 CO<sub>2</sub> 生成量。与无添加相比,添加 CO<sub>2</sub> 可以显著降低积碳量。而添加水蒸气时 CO<sub>2</sub> 浓度很小,使用烟气分析仪无法检测到,故认为还原反应中没有发生积碳。推测可能是由于载氧体表面生成的积碳会与水蒸气或者 CO<sub>2</sub> 反应。反应方程式如下:

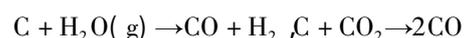


表 2 列出了钴基载氧体在无添加、添加水蒸气和添加 CO<sub>2</sub> 3 种工况下积碳情况。通过添加 CO<sub>2</sub> 和水蒸气可以将氧化反应中 CO<sub>2</sub> 生成量由 0.693 9 L 分别降低到 0.283 8 L 和 0。综上,添加 CO<sub>2</sub> 和水蒸气可以有效改善钴基载氧体体积碳特性,尤其是水蒸气基本可以消除积碳反应。

表 2 CO 和 CH<sub>4</sub> 两种气氛下无添加、添加水蒸气和添加 CO<sub>2</sub> 时钴基载氧体在氧化反应中的 CO<sub>2</sub> 生成量(L)

Tab.2 Amount of CO<sub>2</sub> generated from CoO during the oxygen reaction without H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, with H<sub>2</sub>O and with CO<sub>2</sub> under the CO atmosphere and under the CH<sub>4</sub> atmosphere, respectively(L)

CO 气氛			CH <sub>4</sub> 气氛		
无添加	添加 H <sub>2</sub> O	添加 CO <sub>2</sub>	无添加	添加 H <sub>2</sub> O	添加 CO <sub>2</sub>
0.693 9	0	0.283 8	0.929 0	0.143 8	0.253 5

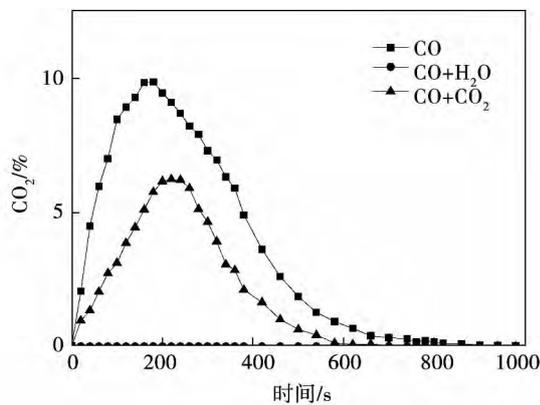


图 4 CO 气氛下添加水蒸气或者 CO<sub>2</sub> 对钴基载氧体体积碳特性的影响

Fig. 4 Effect of adding water vapor or CO<sub>2</sub> in the carbon deposition on the CoO under CO atmosphere

### 2.4 CH<sub>4</sub> 气氛下添加水蒸气和 CO<sub>2</sub> 对钴基载氧体积碳特性的影响

CH<sub>4</sub> 气氛,无添加、添加水蒸气和添加 CO<sub>2</sub> 3 种工况下载氧体氧化反应生成 CO<sub>2</sub> 量如表 2 所示。与 CO 气氛不同的是,在 CH<sub>4</sub> 气氛下添加水蒸气不能完全消除积碳反应,所以在氧化过程中仍然会有 CO<sub>2</sub> 生成。通过添加 CO<sub>2</sub> 或者水蒸气可以将积碳量由 0.929 0 L 分别降低到 0.253 5 和 0.143 8 L。与 CO 气氛下结论相似,添加水蒸气对钴基载氧体抗积碳特性改善更大。

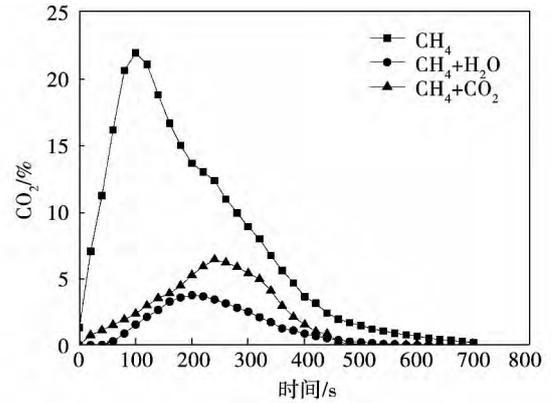


图 5 CH<sub>4</sub> 气氛下添加水蒸气或者 CO<sub>2</sub> 对钴基载氧体体积碳特性的影响

Fig. 5 Effect of adding water vapor or CO<sub>2</sub> in the carbon deposition on the CoO under CH<sub>4</sub> atmosphere

### 3 结 论

本研究使用小型流化床研究了不同温度、不同反应气氛和分别添加水蒸气与 CO<sub>2</sub> 条件下钴基载氧体体积碳特性。得出以下结论:

- (1) 在 CO 和 H<sub>2</sub> 混合气氛下,还原反应温度越高,载氧体表面积碳越少;
- (2) 使用 CO 和 H<sub>2</sub> 混合气作为反应气体可以有效减少钴基载氧体体积碳。因此从积碳特性角度考虑,对于钴基载氧体,CO 和 H<sub>2</sub> 混合气更适合作为化学链燃烧中的气体燃料;
- (3) 在还原反应中添加水蒸气和 CO<sub>2</sub>,钴基载氧体表面积碳均会减少。而且水蒸气对抗积碳特性改善均优于 CO<sub>2</sub>。尤其是在 CO 气氛下,添加水蒸气可以完全消除钴基载氧体表面积碳。

### 参考文献:

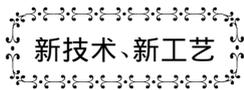
[1] 刘磊,金晶,赵庆庆,等.中国及世界一次能源消费结构现状分析[J].能源研究与信息,2014,115(1):7-11.  
LIU Lei, JIN Jing, ZHAO Qing-qing, et al. Study on the structure of China and world primary energy consumption[J]. Energy Research and Information, 2014, 115(1): 7-11.

[2] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of combustion processes [J]. ACS Symposium Series, 1983, 235(1): 71-85.

[3] 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.
- JIN Hong-guang ,WANG Bao-qun. Exploratory study of the mechanism governing the stepped utilization of chemical energy [J]. Journal of Engineering Thermodynamics 2004 25(2): 181 - 184.
- [4] Ishida M ,Jin H. A novel chemical-looping combustor without  $\text{NO}_x$  formation [J]. Ind. Eng. Chem. Res 1996 35(7): 2469 - 2472.
- [5] 刘黎明 ,赵海波 ,郝楚光. 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 Li-ming ,ZHAO Hai-bo ,ZHENG Chu-guang. Advances on oxygen carries of chemical-looping combustion [J]. Coal Conversion , 2006 29(3): 83 - 93.
- [6] 董 振 ,金 晶 ,高新勇 等. 流化床上铜基载氧体的反应特性和积碳特性研究 [J]. 热能动力工程 2014 29(1): 86 - 91.
- DONG Zhen ,JIN Jing ,GAO Xin-yong ,et al. Study of the reaction and carbon deposition characteristics of the cu-based oxygen carriers in a fluidized bed [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power 2014 29(1): 86 - 91.
- [7] 张 号 ,金 晶 ,刘 帅 等. 小型流化床实验台上镍基载氧体的积碳特性 [J]. 化工进展 2013 32(1): 104 - 107 ,113.
- ZHANG Hao ,JIN Jing ,LIU Chuai ,et al. Investigation on the carbon deposition of ni-based oxygen carriers in a small-scale fluidized bed [J]. Chemical Industry and Engineering Progress ,2013 ,32(1): 104 - 107 ,113.
- [8] 文圆圆 ,李振山 ,张 腾 等. 钴基载氧剂制取  $\text{O}_2 - \text{CO}_2$  混合气体的流化床实验 [J]. 工程热物理学报 ,2010 ,03: 527 - 530.
- WEN Yuan-yuan ,LI Zhen-shan ,ZHANG Teng ,et al. Experiments of  $\text{O}_2 - \text{CO}_2$  gas mixture production in a fluidized bed reactor with Co-based oxygen carrier [J]. Journal of Engineering Thermophysics 2010 03: 527 - 530.
- [9] Mattisson T ,Johansson M ,Lyngfelt A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Fuel ,2006 ,85(8): 736 - 747.
- [10] Cho P ,Mattisson T ,Lyngfelt A. Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research ,2005 ,44(4): 668 - 676.
- [11] Mendiara T ,Johansen J M ,Utrilla R ,et al. Evaluation of different oxygen carriers for biomass tar reforming( I ): Carbon Deposition in Experiments with Toluene [J]. Fuel ,2011 ,90(4): 1049 - 1060.

(姜雪梅 编辑)



## 澳大利亚新建联合循环电站

据《Diesel & Gas Turbine Worldwide》2015 年 3 月刊报道 ,澳大利亚现在具有一个最有效的工业电站。现在已完成了该电站的交工试运转 ,它是由二个联合循环动力装置组成 ,装置纯效率超过 52%。

该电站由二个 121 MW 的动力装置组成 ,装机容量为 242 MW。

Siemens 的供货范围包括二个动力岛 ,每个动力岛由 2 台 SGT - 800 燃气轮机、2 台由 NEM Energy b. V 供应的具有分流挡板的余热锅炉、1 台 SST - 400 汽轮机以及控制和电力系统。

SGT - 800 燃气轮机是由 2 个可倾瓦轴承支承的单轴结构;发电机布置是冷端驱动。发电机从压气机端被驱动 ,这三角方程涡轮排气直接排入余热锅炉。SGT - 800 装有 Siemens 的第三代 DLE(干式低排放)系统。

SGT - 800 燃气轮机具有 15 级压气机 ,前三级具有可转导叶。为了把通过叶片顶部的漏泄减到最少 ,可研磨密封件被应用于第 4 ~ 15 级。3 级涡轮被制造成 1 个模件并被螺栓连接到压气机轴 ,以方便维护。涡轮静子法兰被空气冷却 ,以便减小运转间隙并提高效率。

(吉桂明 摘译)

the self-desulfurization performance of blending the gangue coal of high calcium in 200MW CFB Boiler. The results show that the average desulfurization efficiency with the calcium gangue coal is 87.3% ,which is 39.1% higher compared to the normal levels 48.2% . The average desulfurization efficiency can reach more than 95% when the limestone system is put into operation ,which fundamentally meets the environmental requirements. The presented technology is believed to provide a guidance to achieve low-cost and efficient desulfurization. **Key words:** CFB boiler ,gangue coal of high calcium ,self-desulfurization performance

小型流化床钴基载氧体积碳性能研究 = **Experiments Study on Carbon Deposition on Co Oxygen Carrier in a Small Fluidized Bed** [刊 ,汉]ZHONG Cheng-peng ,JIN Jing ,WANG Yong-zhen ,LIU Lei ( School of Energy and Power Engineering ,University of Shanghai for Science and Technology ,Shanghai ,China ,Post Cod: 200093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 ,31( 4) . -87 ~ 88

The effects of reaction temperatures ( 650 ,750 ,850 and 950 °C ) and environments ( CO-H<sub>2</sub> mixture and CH<sub>4</sub> ) on the deposition of carbon over Co-based oxygen carrier were studied in a small fluidized bed ,and the influence of adding steam or CO<sub>2</sub> was also examined. The results indicate that in the environment of CO-H<sub>2</sub> mixture ,the amount of carbon deposition on Co-based oxygen carrier decreases as temperature increases ,and it reaches the minimum when the temperature increases to 950 °C . Compared to the environment of CH<sub>4</sub> ,the mixed gas of CO and H<sub>2</sub> reduces effectively the carbon deposition on the surface of Co-based oxygen carrier. Moreover ,the carbon deposition can be efficiently inhibited by adding water vapor or CO<sub>2</sub> . Especially ,adding water vapor to the Co-based oxygen carrier almost eliminates the carbon deposition on surfaces. **Key words:** Co oxygen carrier ,carbon deposition ,small fluidized bed ,steam ,carbon dioxide

神华煤富氧燃烧的结渣特性研究 = **Study on the Slagging Characteristics of Shenhua Coal under Oxygen-enriched Combustion** [刊 ,汉] WU Hai-bo ,WANG Peng ,LIAO Hai-yan( Shenhua Guohua Electric Power Research Institute( Bering) Co. ,Ltd. ,Beijing ,China ,Post Code: 100025) ,LIU Zhao-hui ( Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan ,China ,Post Code: 430074) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power.