双流化床生物质气化及CO2捕获的发展现状

韩昌文

（青海省科学技术信息研究所有限公司，青海西宁810008）

摘要：我国具有丰富的生物质资源，生物质是重要的清洁可再生能源，双流化床生物质气化技术通过将生物质气化和燃烧的过程分开进行，提高了产品合成气的品质。在床料中添加氧化钙吸收二氧化碳，可以进一步提升合成气品质，并为实现CO_2富集和捕获提供了条件。

1背景和意义

生物质包括农林废弃物、城市和工业有机废气物、动物粪便、植物等。生物质能具有可再生性、资源丰富，清洁、低污染性、CO_2零排放特性，资源分布广、产量大，低单位质量热值、低能量密度的优势，具有很大的发展潜能。

双流化床技术的研发利用，解决了生物质燃气热值的难题，并且可以实现生物质循环利用和热量循环，从而降低了运行和投资成本并提高了燃气品质。

2双流化床生物质气化及CO_2捕获的发展现状

2.1双流化床生物质气化的发展状况

生物质气化技术始于1918年Axel Swedlund设计的第一台上吸式木炭气化炉，并在二十世纪七十年代的石油危机后蓬勃发展。

2003年，浙江大学热能工程研究所开始着手对双流化床装置进行了初步研究，经过相关人员的大力参与并进行了一系列反复试验，最终成功建成了1kW的双流化床实验装置。Stefan Koppatz等研究对比了循环床料（石英砂、橄榄石和方解石）对气化结果的影响，橄榄石和方解石等对焦油具有催化作用，产生的燃气品质更高。

日本IHI公司Xu等于2007年提出了两段式双流化床气化炉，将气化装置的气化室分成上下两段进行试验，结果显示，两段式双流化床中燃料在气化室停留时间比一般双流化床短了很多。

针对部分生物质水分含量高的特点，中国科学院过程工程所的许光文等提出了能将水含量高的生物质直接气化的解耦式双流化床。解耦式双流化床的设计在一定程度上提高了燃料在气化室中的停留时间，但是因为只是从低速区到高速区的单向流动，对提高燃料停留时间和燃气品质的效果有待进一步加强。

总的来看，双流化床比鼓泡流化床和循环流化床在结构上复杂的多，从而引起了其启动和操作的难度。由于需要实现燃烧炉向气化炉传热，因此两个反应装置之间必须维持较为稳定的物料传递量。

2.2钙基吸收剂循环吸收CO_2的发展状况

FengB等研究了多种金属氧化物对CO_2的吸收过程，对MgO、CaO、Na_2O、K_2O、FeO等做了大量的实验，经过对比，发现目前CaO的吸收效率和经济效益是最好的；金属氧化物Na_2O和K_2O在962.85°C时能完全吸收CO_2，但再生成程度困难，且它在962.85°C时为气体；而FeO在高温情况下容易变为Fe_3O_4，对运行成本和循环利用带来了一定的困难。

1999年，日本新泻大学提出在双流化床装置可以添加CaO，可以对烟气中的CO_2进行分离的设想，引起了许多相关研究人员对此

技术的关注；西班牙国家煤炭研究所在基于钙基循环吸收CO_2过程的实现等方面做出了巨大的贡献。

AbanadesJC等通过实验总结出一公式来表述CaO循环吸收CO_2的性能。研究经过多次循环实验后，发现$CaCO_3$在反应过程中填充了CaO中间生成的大量空隙，限制了反应的进行；但是随着循环次数的增多，CaO表面会产生烧结现象，厚度加大，因此该公式对于多次循环吸收具有一定的局限性。

ChenZX等对白云石和石灰石做了相关研究，对钙基吸收剂吸收CO_2的性能做了相关实验，在进行了许多次数的循环，并且做了大量的前期处理工作，即在高温下分别做6h~24h不等的热处理。结果显示随着循环次数的增加，白云石和石灰石吸收CO_2的性能明显衰减，白云石吸收CO_2的效果比石灰石显著，因此对反应特性做前处理更有利于CO_2的吸收，但是对试剂的磨损程度较为严重。

ShimizuT等提出了双流化床循环吸收CO_2，对CaO进行了循环利用，从而节省了运行成本和原料。但该技术采用分离空气得到纯氧后再与煤粉混合，然后通入燃烧炉发生燃烧并释放出热量，以此捕获到的CO_2的浓度相对比较高，煅烧炉是在高温下反应才能完全，因此要使分解反应彻底化则需加入要额外的能量，这样显著增大了能耗。

近几年来，各国大力提倡节约能源，以减少CO_2的排放量，已经取得了一定的成果。双流化床反应器以钙基吸收剂法对CO_2的捕获技术作为一种便捷的、高效率的有效补充措施应用而生。

3双流化床技术及钙基吸收CO_2的原理和特点

3.1双流化床生物质气化技术原理

生物质气化是气化剂在高温条件下通过热化学反应将生物质燃料转化为可燃气（CO、H_2、CH_4等）的过程。

生物质气化技术产生的可燃气体，应用广泛；目前可直接用于炊事、取暖，用于液体燃料或化工产品的合成，还可以用于锅炉、内燃机等动力装置的燃料，产生热量并输出电力，从而提高了生物质的品质和利用效率。其气化原理示意图如图1所示：

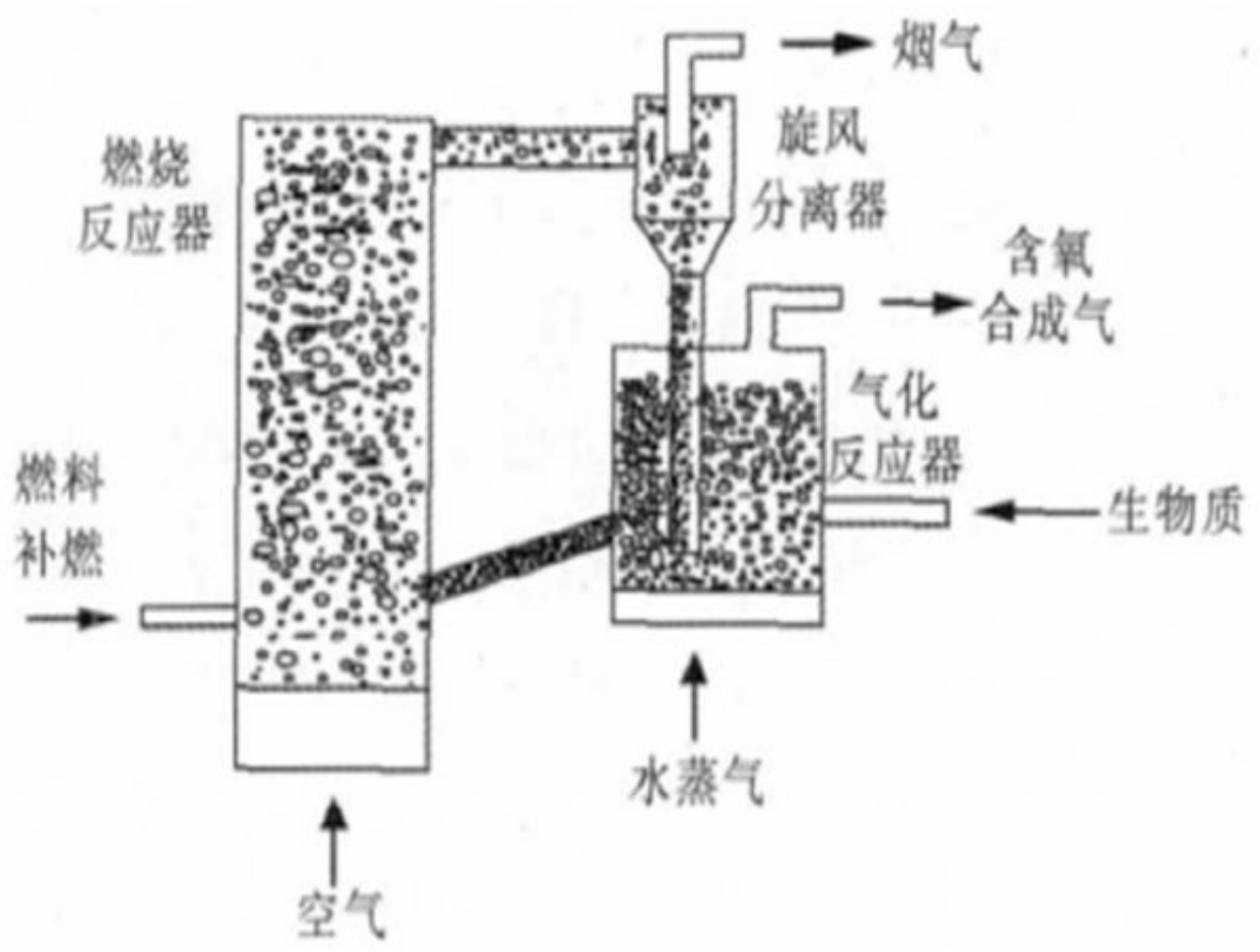

图 1 双流化床生物质气化原理

目前，生物质气化装置主要有固定床气化炉、流化床气化炉和气流床气化炉。双流化床装置由气化炉和燃烧炉组成，从气化炉中添加生物质，原料将发生热解反应并释放出热量，生成的合成气经过高温旋风分离器进行气固分离并有净化装置经过一系列净化作用可通入锅炉燃烧，此过程中生成的焦油和流化介质循环进入燃烧炉燃烧放出热量，从而实现了热量的循环利用。

3.2双流化床技术的特点

双流化床气化炉装置将生物质燃烧和气化过程分开进行，且两个过程之间不会互相影响，挥发分通过裂解后产生合成气，经过高温旋风分离器进行气固分离，提高了系统运行的可靠性。

4钙基循环吸收剂循环吸收CO_2的原理

钙基吸收剂是一种经济、适用的CO_2吸收剂，CaO吸收CO_2生成$CaCO_3$，且在高温下$CaCO_3$可以分解生成CaO；且此反应过程中无其他物质产生，固体CaO之间有很多的空隙，将其加入反应器时，CaO中大量的小孔吸收CO_2并生成$CaCO_3$，从而达到了循环吸收CO_2的目的。

4.1 CaO吸收CO_2的特点

高温循环的煅烧，将CaO的内部结构造成了一定程度的改变，因此其吸收CO_2的性能产生影响；随着反应的进行，CaO结构的改变程度趋于稳定，从而对吸收CO_2的能力造成的影响缓慢减弱；产生的烧结开始凝聚，聚集成大颗粒，阻碍对CO_2的吸收，效果大大降低。

4.2钙基吸收CO_2的性能

CO_2捕获技术是朝着降低运行费用和投资成本发展的，Ca/B对CaO吸收CO_2的效率有很大的影响，CaO转化率对CO_2的吸收性能也有较大影响。当选取合理的CaO粒径范围，若其粒径对气化反应造成的影响可忽略不计，此时碳化炉的床存量将以飞灰和炉渣为主。

钙基吸收剂的循环使用，减少了吸收剂的成本，有效降低了投资运行费用。气化反应器内的CaO吸收CO_2生成$CaCO_3$，生成的$CaCO_3$经其分离器分离后进入燃烧反应器；在燃烧反应器内$CaCO_3$煅烧放出CO_2并生成CaO，经其分离器分离后又返回到气化反应器。

5结束语

总的来看，双流化床比鼓泡流化床和循环流化床在结构上复杂的多，从而引起了其启动和操作的难度。双流化床气化技术产生的可燃气浓度高、热值较高、含氮量低和焦油含量低等优点，已成为国内外研究的热点之一。如果操作不当，温度过高，则易发生结焦；此外，双流化床技术和成本要求高，技术的成熟性和经济可行性都需要在以后的发展中进一步解决。

参考文献：

[1]刘琦.双流化床中煤热解——气化工艺试验研究[D].中国科学院，2009.

[2]孙立，张晓东.生物质发电产业化技术[M].北京：化学工业出版社，2011.

[3]米铁，刘武标，陈汉平，等.流化床生物质气化过程的中试研究[J].环境污染治理技术与设备，2002，3(2)：41–45.

[4]夏小宝，解东来，叶根银.双流化床生物质气化及 CO_2 捕获的模拟[J].可再生能源期，2012，29(6)：77–85.

[5]Abanades J C，Grasa G，Alonso M，et al.Cost structure of a postcombustion CO_2 capture system using CaO [J].Environmental Science & Technology，2007，41(15)：5523–5527.

[6]Ajay R，Bidwe，Craig Hawthorne，Heiko Dieter.Cold model hydrodynamic studies of a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant of calcium looping process for CO_2 Capture [J].Powder Technology，2014，253：116–128.

[7]Son Ich Ngo，Young–Il Lim，Byung–Ho Song. Hydrodynamics of cold–rig biomass gasifier using semi–dual fluidized–bed [J].Powder Technology，2013，25(234)：97–106.

[8]Aldo Bischi，øyvind Langørgen，Olav Bolland. Double loop circulating fluidized bed reactor system for two reaction processes，based on pneumatically controlled divided loop–seals and bottom extraction/lift，2013，246：51–62.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/181168.html