

化学链燃烧技术研究进展

张涛¹, 宋涛^{2*}

(1. 国家能源集团科学技术研究院有限公司, 江苏 南京 210023; 2. 南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 化学链燃烧是低成本的碳捕集技术, 以金属氧化物(载氧体)为介质, 依靠载氧体实现“携氧-释氧”, 根本改变了传统空气氧化模式。化学链燃烧技术快速发展近25 a, 从基础研究到MW_{th}级示范装置建立和自热运行, 基础理论得到验证, 逐步迈向工业示范进程。本文从化学链燃烧的基本原理出发, 聚焦载氧体、反应器和运行优化控制3个方面, 重点介绍了适合工业应用的载氧体以及载氧体规模化制备技术, 分析了串行流化床反应器压力分布特点和世界范围内MW_{th}级反应器设计、建设和运行情况。针对化学链燃烧运行优化控制, 阐述了影响CO₂纯度和碳捕集效率的因素及控制方法, 今后的发展需解决活性载氧体颗粒化学链反应过程中的热传导机制、载氧体-燃料灰化学反应机制、固体燃料化学链反应过程精准反应动力学模型构建、反应器的进一步放大和工业示范等一系列的问题, 为化学链燃烧技术的研究提供参考。

关键词: 化学链燃烧; 载氧体; 反应器; 运行优化

中图分类号: TK01

文章编号: 1674-8069(2024)06-0582-09

文献标志码: A

DOI编号: 10.19944/j.eptep.1674-8069.2024.06.003

[引用本文格式]张涛, 宋涛. 化学链燃烧技术研究进展[J]. 电力科技与环保, 2024, 40(6): 582-590.

ZHANG Tao, SONG Tao. Research progress of chemical looping combustion[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2024, 40(6):582-590.

Research progress of chemical looping combustion

ZHANG Tao¹, SONG Tao^{2*}

(1. China Energy Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210023, Jiangsu China; 2. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, Jiangsu China)

Abstract: Chemical Looping Combustion (CLC) is a low-cost carbon capture technology. It uses metal oxides as oxygen carrier to achieve 'oxygen carrying and releasing' and changes the traditional air oxidation mode. The technology has developed rapidly for nearly 25 years, from basic research to the establishment and self-heating operation of MW_{th} scale demonstration devices. The basic CLC theory has been verified, gradually moving towards industrial demonstration process. The work starts from the basic CLC principle, focusing on three aspects: oxygen carrier, reactor, and operational optimization control. The suitable oxygen carrier for industrial application and its large-scale production technologies are introduced. The pressure distribution characteristics of interconnected fluidized bed reactors and the design, construction, and operation of MW_{th} scale CLC reactors in worldwide are summarized. Finally, regarding the optimization control of CLC operation, the factors and control methods that affect CO₂ purity and carbon capture efficiency are elaborated, future development needs to address a series of issues such as the heat transfer mechanism in the chemical chain reaction process of activated oxygen carrier particles, the chemical reaction mechanism of oxygen carrier-fuel ash, the construction of accurate reaction kinetic modeling of the chemical chain reaction process of solid fuels, the further scaling up of the reactor and industrial demonstration, etc., in order to provide a reference for the research of chemical chain combustion technology.

Key words: chemical looping combustion; oxygen carrier; reactor; operational optimization

收稿日期: 2024-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(52276121)

0 引言

在全球CO₂减排时代背景下,CO₂捕集、利用和封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术研发的热潮始终伴随着燃烧技术的发展,多种燃烧新方法及新技术与CO₂捕集进行了结合。CCUS技术包含:以整体煤气化联合循环发电(integrated gasification combined cycle, IGCC)为代表的燃烧前碳捕集技术、以CO₂吸附为代表的燃烧后碳捕集技术和以富氧燃烧和化学链燃烧为代表的燃烧中碳捕集技术。作为CCUS的代表性技术之一,化学链燃烧技术从基础研究到MW_{th}示范装置建立和自热运行,快速发展近25 a,其工程化脚步和富氧燃烧技术相比稍慢,但是二十余年的化学链燃烧技术的基础研究,带动了材料学、流化床理论和技术、化学反应动力学等科学理论和知识的进步。

化学链燃烧技术发展若干具有重要意义的里程碑包含:

1) 1954年, Lewis和Gilliland^[1]提出以金属氧化物为载氧体可以和燃料反应制取纯CO₂,可以在双流化床实现,奠定了化学链燃烧技术的“源”。

2) 1983年, Richter和Knoche^[2]基于化学链燃烧的原理,提出采用氧化铜、氧化镍作为载氧体,将传统燃烧反应分割为2个反应过程,可提高火电站热效率,为化学链燃烧寻得了应用领域。

3) 1987年, Ishida^[3]提出化学链燃烧的术语; 1994年,同中国学者金红光共同提出利用化学链燃烧技术可实现CO₂捕集^[4-5],正式开启了化学链燃烧基础研究的热潮。

4) 2001年,瑞典查尔姆斯科技大学的Lyngfelt等^[6]提出基于串行流化床工艺的化学链燃烧实施方法,于2004年设计建造了热输入10 kW_{th}的化学链燃烧热态反应器^[7],获得了CH₄为燃料,氧化镍为载氧体的长达100 h的连续运行实验数据^[8],验证和确立了流化床化学链燃烧反应器设计方法。

5) 2008年,瑞典查尔姆斯科技大学的Lyngfelt等^[9-10]和中国东南大学沈来宏等^[11]同时报道了固体燃料化学链燃烧的实验结果,开启了以煤为主的固体燃料化学链燃烧技术研发热潮。

6) 4个MW_{th}级化学链燃烧中试示范装置的建立,如:德国达姆斯塔特工业大学建成的1 MW_{th}化

学链燃烧装置^[12]、阿尔斯通公司的3 MW_{th}装置^[13],以及中国3 MW_{th}和5 MW_{th}装置,标志着固体燃料化学链燃烧逐步向工业化进程的迈进。

7) 2024年3月,中国清华大学国际上首次成功实现了5 MW_{th}化学链燃烧系统系统自热连续运行^[14]。

本文从化学链燃烧原理出发,围绕化学链燃烧关键单元(载氧体和反应器),分析了当前适合工业应用的载氧体种类、载氧体规模化制备技术和化学链燃烧装置MW_{th}级运行情况,在此基础上综合分析了化学链燃烧技术发展趋势和关键问题。

1 化学链燃烧反应原理

如图1所示,化学链燃烧不再直接使用空气中的氧分子,采用循环金属氧化物作为载氧体为燃料供晶格氧,通过不同品位能的梯级利用,能够在燃烧过程中实现CO₂的高浓度富集,是具有良好应用前景的变革性燃烧技术。该技术的实施一般基于两个反应器,即:空气反应器和燃料反应器,载氧体在两个反应器内循环,将空气中的氧和热传递至燃料反应器,避免燃料与空气直接接触。燃料在燃料反应器内燃烧生成CO₂和H₂O,只需经过冷凝过程就能实现CO₂的高浓度富集。同燃烧前、燃烧后、富氧燃烧捕集CO₂技术相比,化学链燃烧可将电站效率损失控制在4%以内^[15],是低成本的CO₂捕集技术。

气体、液体和固体燃料的化学链燃烧基础研究均有所涉及,在双碳战略实施前,煤基CCUS是全球

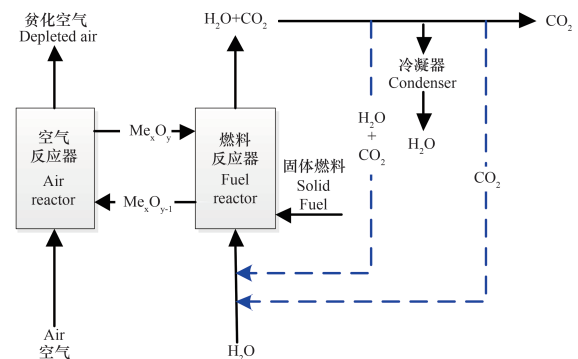


图1 化学链燃烧原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of chemical looping combustion principle

热点,以煤为燃料的化学链燃烧研究较多。如图2所示,在煤进入燃料反应器后,燃料与载氧体的固-固反应速率慢,载氧体被煤颗粒直接还原的机率低。因此,反应过程需引入气化介质,煤颗粒在高浓度 CO_2 或水蒸气条件下气化产生煤气,同时煤气再与载氧体进行气-固反应。此外,有些载氧体具有释氧功能,如 CuO 、 Mn_2O_3 等。Mattission等提出了化学链氧解耦燃烧技术理念(chemical-looping oxygen uncoupling, CLOU)^[16]。煤化学链氧解耦燃烧是煤化学链燃烧的一种创新,利用具有释氧功能的金属氧化物作为载氧体,载氧体在燃料反应器内分解,释放的氧气和煤颗粒进行燃烧反应生成 CO_2 和 H_2O ,燃料反应器出口的水经过冷凝之后,可获得高纯度的 CO_2 。燃料反应器煤气化需要的水蒸汽量大,燃料反应出口生成的高纯度 CO_2 需部分循环至燃料反应器内充当流化风和气化介质。

2 化学链燃烧关键材料和装备

载氧体和反应器是化学链燃烧技术的关键材料和装备。经历20多年的基础研究和中试放大,超3000余种载氧体材料被测试,鼓泡床、喷动床、移动床、循环流化床等多种流型反应器被应用于化学链燃烧装置设计中。

2.1 载氧体

2.1.1 适合工业应用的载氧体

载氧体是化学链燃烧技术实施的关键材料,也是制约化学链燃烧技术运行成本的关键之一。载氧体必须具有较高的反应活性;从系统运行的角度,它还应具有足够的机械强度,以防止其破碎和磨损;另外,还应考虑其经济成本和环境效益。载氧体主要有:Fe基、Mn基、Ni基、Ca基、Co基和Cu基等。Ca基载氧体,以 CaSO_4 为代表,其载氧能力最强,但存在如下问题:1)存在热力学限制,难以将燃料完全转化;2)机械性能较差、易磨损及破碎且循环稳定性差;3)热稳定性较差,高温下易分解生成含硫气体。Co基及Ni基载氧体虽然具有较高的反应活性,但具有毒性,易造成污染、危害人体。Mn基、Fe基及Cu基载氧体由于对环境友好及良好的反应活性,成为主流的金属载氧体。为了提高载氧体的机械强度、抗烧结能力及其使用寿命等,载氧体中需添加部分惰性载体,为载氧体提供较高的比表面积和适宜的孔隙结构以增进其反应活性。惰

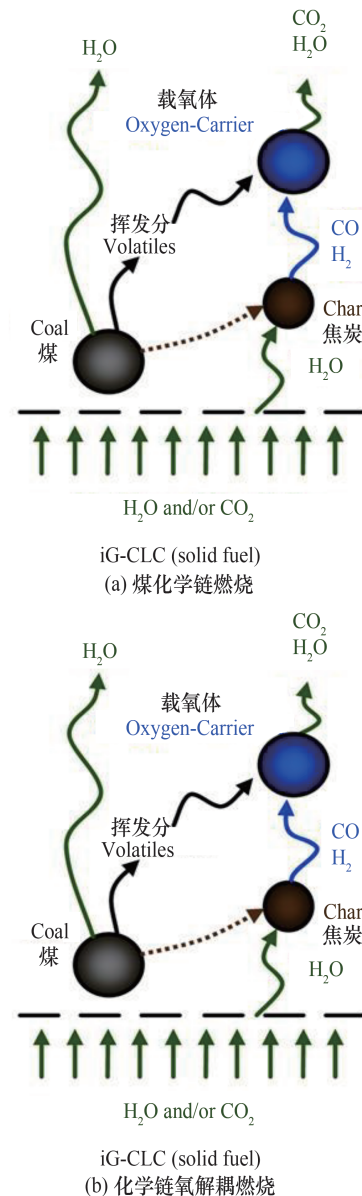


图2 燃料反应器内煤转化示意图^[17]

Fig.2 Schematic diagram of coal conversion in a fuel reactor^[17]

性载体种类、载氧体和惰性载体的比例、制备工艺等对载氧体的性能有明显影响。

人工制备的载氧体通常反应活性较高。自2008年起,钛铁矿、赤铁矿、铜矿、锰矿等,陆续被提出充当化学链燃烧技术中的载氧体^[18-19],即使载氧体失活后仍可继续恢复矿石属性。铁矿石内的活性相为 Fe_2O_3 。铁基金属氧化物的还原产物 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe 的熔点分别为 $1597\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1369\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1538\text{ }^\circ\text{C}$,可满足化学链燃烧/气化技术对金属高熔

点的要求。大量研究表明:铁矿石载氧体具有良好的载氧能力和机械性能^[20-21]。锰矿石主要成分为Mn和Fe的氧化物以及Al和Si等物质。锰基金属氧化物的还原产物MnO的熔点高达1945℃。针对锰矿石作为载氧体的研究较为充分,瑞典Chalmers University of Technology、西班牙CSIC等研究机构先后开展了基于锰矿石实施化学链燃烧技术的研究^[22-26]。研究表明:同铁矿石相比,锰矿石载氧体反应活性更高、内含Na、K等催化物质,可以显著加快焦炭的气化速率^[26]。除矿石外,Al₂O₃焙烧行业产生的大宗固废-赤泥,也被发现是良好的载氧体材料^[27-31],在化学链燃烧过程中展现了优异的反应活性。但是拜耳法或混合法产生的赤泥干燥后粒径小,呈粉末状,需通过二次成型才能应用于流化床化学链燃烧过程。

2.1.2 载氧体规模化制备技术

目前工业上常见的造粒装置,如:挤出滚圆、喷雾干燥和喷雾造粒,可满足规模化载氧体制备的需求。近期,华中科技大学赵海波团队提出了液压成型工艺用于制备廉价载氧体,以廉价赤泥、铜矿石和蒙脱土为原料,实现了一种复合铁铜氧载体批量生产制备,批量制备的复合铁铜氧载体具有优秀的循环稳定性和抗烧结能力,原料成本为1930元/t^[32]。原料均匀混合同时维持各组分在载氧体内优异的分散度是该技术的关键。

喷雾干燥(spray drying)涉及气液固三相反应过程,通过将原料溶液雾化,再与热空气接触,水分迅速汽化,最终得到颗粒状产物。喷雾干燥在食品、医药行业应用较广。瑞典查尔姆斯科技大学采用喷雾干燥制备了多种载氧体,制备的载氧体大多展现了优良的反应活性^[33]。清华大学李振山团队^[34]采用喷雾干燥制备了钙钛矿CaMn_{0.5}Ti_{0.375}Fe_{0.125}O_{3-δ}载氧体,展现了优良的反应活性,成本1.27万元/吨。喷雾干燥一般用来制备粉体,为满足载氧体粒径的要求,喷雾干燥设备需保证原料浆液在反应器内足够的停留时间。

喷雾造粒(spray granulation)同样涉及气液固三相反应过程,是浸渍法的工业过程,以惰性载体为原料,通过喷嘴将活性的金属硝酸盐雾化后喷入反应器内,最终得到负载活金属的载氧体。同喷雾干燥相比,喷雾造粒技术制备的载氧体的强度、载氧率主要依靠惰性载体材料自身性质,其造粒装置

尺寸和规模占地小,在市场上具有成熟的造粒设备。德国汉堡工业大学采用市场成熟的Glatt喷雾造粒工艺,规模化制备了大批量的CuO基载氧体^[35],开展了长期的运行实验研究,CuO基载氧体未出现任何团聚现象,反应性能优良,是载氧体工业化生产的重要路线之一。

市场上成熟的造粒设备为载氧体规模化制备提供了保障,通过优化配方设计提升载氧体反应性能,降低串行流化床运行过程中的反应器压降以节约能耗,是载氧体发展方向。但值得注意的是,载氧体在化学链燃烧过程中的功能不仅是载氧,还包含了载热功能,载氧体内活性载氧组分和惰性载热组分合理的配比,是降低载氧体制备成本需考虑的重要因素。

2.2 反应器

2.2.1 串行流化床反应器

基于流化床的优点,即:高效的传热传质效率,固体颗粒混合迅速,温度分布均匀等,2001年瑞典查尔姆斯科技大学的Lyngfelt教授提出了串行流化床反应器(interconnected fluidized beds),将化学链燃烧从概念转变为了具有工业应用前景的技术^[7]。此后,各国研究化学链燃烧的学者竞相开展了串行流化床反应器的设计和建造工作。串行流化床反应器作为一种交互式反应器,空气反应器一般采用快速流化床;燃料反应器则有鼓泡床、喷动流化床和循环流化床等形式;两反应器之间通过隔离器实现气氛隔离,高密度载氧体颗粒在反应器间循环。

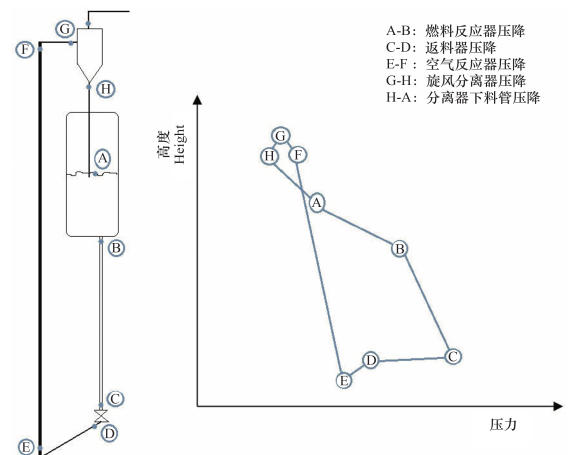


图3 串行流化床化学链燃烧装置和压降分布示意图^[36]

Fig.3 Schematic diagram of serial fluidized bed chemical looping combustion unit and pressure drop distribution

图3给出了常见串行流化床化学链燃烧反应器结构和反应压降示意图。同传统循环流化床相比,串行流化床增加了燃料反应器及多个返料器。旋风分离器出口和外连通,压力最低,随后压降从H-A-B-C逐渐升高。系统内压力平衡决定了串行流化床的载氧体颗粒循环量。反应器压降和循环量取决于反应器尺寸、直径等设计参数。

2.2.2 MW_{th} 级反应器

化学链燃烧反应器的放大设计是该技术向前迈进的关键之一。同传统循环流化床燃烧相比,化学链燃烧过程为维持反应器间的热平衡,载氧体循环率高,且反应器内伴随复杂的化学反应。在化学链反应器设计过程中,质量衡算、能量衡算、化学反应动力学和流态化计算之间的相互结合,是保证合理设计的关键。

一般而言,当热输入功率较小时,化学链燃烧

装置难以实现自热运行,阿尔斯通公司的 $3 MW_{th}$ 装置未实现自热运行,报道的数据较少^[14]。如图4所示,德国达姆斯塔特工业大学建成的 $1 MW_{th}$ 化学链燃烧装置^[13],其燃料反应器直径0.4 m、高度11.35 m,空气反应器直径0.59 m、高度8.66 m。最初的设计时,反应器间颗粒的循环采用了机械传送装置,后续改为了返料器,在两反应器间设计了鼓泡流化床碳分离器(carbon stripper)。德国达姆施塔特工大基于 $1 MW_{th}$ 串行流化床反应器,以钛铁矿石为载氧体,比较了粉煤(平均粒径 $50 \mu m$)和大颗粒煤($<8 mm$)的化学链燃烧特性,结果表明当粉煤作为燃料时,进入空气反应器燃烧的焦炭占系统转化的碳的份额为20%,但是燃料反应器出口飞灰含碳高达50%;当采用大颗粒煤作为燃料时,进入空气反应器燃烧的焦炭占系统转化的碳的份额升高为44%~52%,但飞灰含碳仅为5%^[13,37]。

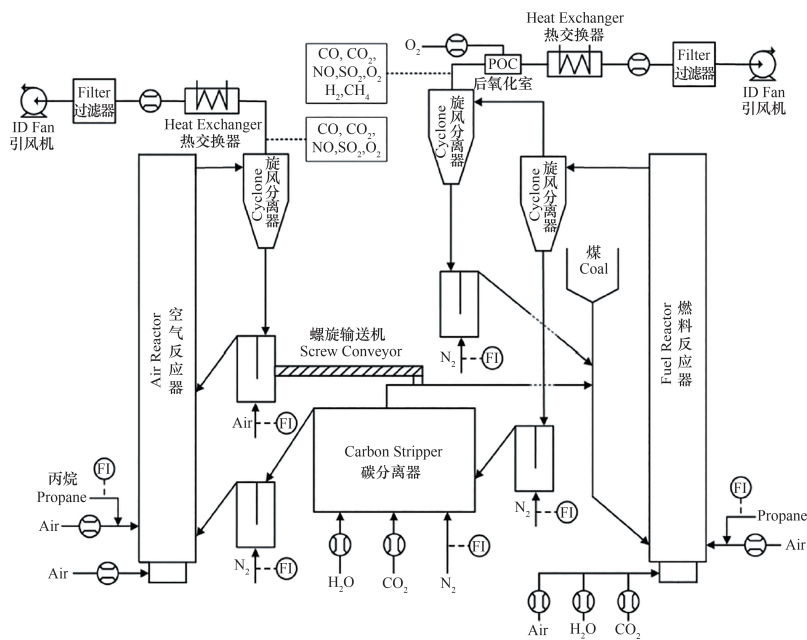


图4 德国达姆斯塔特工业大学的 $1 MW_{th}$ 化学链燃烧装置

Fig.4 $1 MW_{th}$ chemical looping combustion plant in the Technical University of Darmstadt, Germany

在国家重点研发计划项目与欧盟地平线H2020项目资助下,清华大学与东方电气集团东方锅炉有限公司、法国道达尔集团、法国石油研究院等单位,在中国四川省德阳市成功建造世界最大规模的 $5 MW_{th}$ 化学链燃烧全流程示范系统。如图5所示,该装置的燃料反应器和碳分离器采

用塔式布置,燃料反应器高度7.1 m,内径1.51 m,整体高度达23.1 m,燃料反应器出口提升管将燃料反应器未转化的焦炭送至碳分离器进一步转化,然后经返料器再次通过燃料反应器,多次转化有效保障了燃料的转化效率;空气反应器高度32 m,内径0.73 m,设计流速5~10 m/s,载氧体在

空气反应器氧化再生后,经返料器送入燃料反应器上部提升管,燃料反应器出口未转化的可燃气体在提升管与载氧体进一步氧化。2024年3月,中国清华大学国际上首次成功实现了 5 MW_{th} 化学链燃烧系统系统自热连续运行,连续运行了约60多小时,褐煤和石油焦的化学链燃烧 CO_2 捕集效率分别达到95%和75%,燃料反应器出口干基 CO_2 含量高于93%^[15]。

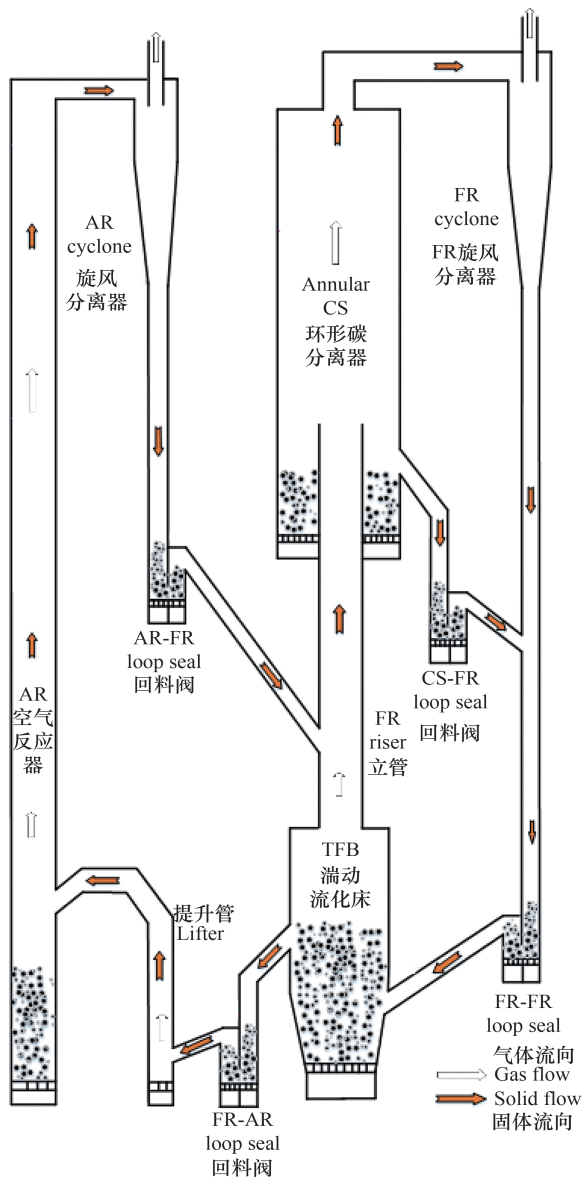


图5 清华大学等单位共同设计运行的 5 MW_{th} 化学链燃烧装置

Fig.5 5 MW_{th} chemical looping combustion plant jointly designed and operated by Tsinghua University and other organizations

3 化学链燃烧运行优化控制

3.1 影响 CO_2 纯度的因素及控制方法

燃料反应器出口生成高纯 CO_2 是化学链燃烧技术追求的目标之一。强化燃料热解气化产生的气体和载氧体的气固反应,使得更多的热解和气体被载氧体氧化为 CO_2 是关键因素,这与反应器内流态化特征紧密相关。Geldart B颗粒是实施化学链燃烧的载氧体颗粒类型^[36]。同石油催化裂化中常用的A颗粒相比,B颗粒在流化床中具有典型流态化特征,如:气泡迅速生成以及气泡在流化床内合并生长等。因此,受流态化影响,燃料反应器内气泡的产生易使得未被载氧体氧化的可燃气体逃逸出反应器,造成烟气中 CO_2 纯度的下降。

加大燃料反应器床料量和破坏燃料反应器内合并的大气泡,是强化气固接触过程以消除燃料反应器出口未燃尽气体的常见方法。瑞典查尔姆斯科技大学和西班牙ICB-CSIC分别基于 $100\text{ kW}_{\text{th}}$ 和 50 kW_{th} 串行流化床反应器,以钛铁矿为载氧体考察了煤的化学链燃烧特性,发现燃料反应器床层压降较大时,即:燃料反应器内载氧体颗粒较多时,能有效提升挥发份的转化^[38-39]。维也纳科技大学的Pröll等提出了燃料反应器内密相区加装折流装置,强化气流和床料接触提升 CO_2 纯度的方法^[40]。瑞典查尔姆斯科技大学Lyngfelt等提出燃料反应器内挥发份分布板的设计思路^[41],同样为了强化挥发分和载氧体的反应。

3.2 影响碳捕集效率的因素及控制方法

针对固体燃料化学链燃烧过程,载氧体颗粒在反应器间的高速循环不可避免的携带部分燃料反应器未转化焦炭进入空气反应器燃烧,造成碳捕集效率下降。保证固体燃料在燃料反应器具有足够停留时间,是避免燃料反应器内焦炭进入空气反应器燃烧的方法。

在燃料反应器内,一般而言,挥发份释放后的焦炭气化速率较慢,气化成为燃料反应器内速率控制步骤。气化过程主要受燃料种类、燃料反应器温度、气化介质、燃料粒径等多因素影响。国内外研究者针对煤在串行流化床内的化学链燃烧特性开展了广泛的实验研究。碳捕集效率与煤种的气化活性相关,煤的气化活性褐煤最高,烟煤次之,无烟煤较低^[42-43]。燃料反应器温度越高,焦炭气化速率

越快。但是,过高的温度易于导致载氧体表面的烧结,较小载氧体孔隙结构,增大气化产物到载氧体颗粒内部反应的扩散阻力。较为合适的燃料反应器温度区间普遍在900~1 000 °C之间。

煤化学链燃烧使用的煤颗粒粒度远小于常规循环流化床燃烧使用煤粒径(约为1~6 mm)^[44]。针对煤颗粒粒径选取对焦炭进入空气反应器燃烧以及飞灰含碳的影响,瑞典查尔姆斯科技大学基于100 kW_{th}串行流化床反应器,以钛铁矿为载氧体开展的化学链燃烧实验研究,采用粉煤作为燃料(平均粒径<45 μm),结果表明:高达98%~99%的煤在燃料反应器内转化,但是粉煤在燃料反应器内停留时间较短,使得燃料反应器出口飞灰含碳量较高,个别工况下可达~35%^[44]。西班牙ICB-CSIC基于50 kW_{th}串行流化床反应器,使用同样的煤种,开展了基于钛铁矿载氧体的煤化学链燃烧实验研究,其所用煤颗粒粒径为100~300 μm,结果表明增大煤颗粒粒径降低了飞灰含碳量,但是进入空气反应器燃烧的焦炭量有所升高^[39]。

为了降低进入到空气反应器燃烧的焦炭量,碳分离器(carbon stripper)的概念被提出,即:在燃料反应器和空气反应器间安装碳隔离装置,部分来自燃料反应器未转化的焦炭在碳隔离器内被分离或再次气化,分离的细小焦炭和气化产物再次进入燃料反应器二次转化,将净化后的载氧体再送入空气反应器再生。瑞典查尔姆斯科技大学的100 kW_{th}、西班牙ICB-CSIC的50 kW_{th}、德国达姆施塔特工大的1 MW_{th}串行流化床反应器先后加装了碳分离器,中国清华大学发展了提升管形式的碳分离器^[45],中国华中科技大学的50 kW 串行流化床反应器^[46],采用加大两反应器间隔离器(loop-seal)的方式实现碳的分离。但是,在已然较为复杂的串行流化床系统内再添加反应器,使得化学链燃烧系统的操作难度加大。汉堡工业大学Thon等提出燃料反应器两级设计^[47],两级燃料反应器的设计延长了煤颗粒在燃料反应器内的停留时间,第一级内未转化的挥发份在通过两级间布风板时,气体重新均匀分布,加大了煤挥发份与载氧体的接触。Thon等以粉煤(平均粒径~75 μm)为燃料,在25 kW_{th}分级氧化串行流化床反应器开展褐煤化学链燃烧实验研究,结果表明:燃料反应器第一级出口CO₂浓度为55 vol%,第二级CO₂浓度显著升高为83 vol%,两级燃料反应器设计显著

提高了煤的转化效率^[47],随载氧体进入空气反应器燃烧的碳量较低,约为1.5%~6.5%。

4 展望和建议

化学链技术快速发展二十余年,科学原理得到验证,基础科学问题逐步得到解决,通过反应器放大推动该技术走向工业化是目前普遍关注问题。双碳背景下,化学链燃烧技术有望在未来分布式碳捕集/负碳系统作出贡献,但仍需解决的关键问题包含:

1) 活性载氧体颗粒化学链反应过程中的热传导机制。化学链过程的实施基于燃料反应器和空气反应器,依靠循环载氧体将空气反应器的热量传递给燃料反应器。燃料反应器内的载氧体颗粒具有高强度显热,引发燃料化学反应,导致反应热迁移;空气反应器内载氧体颗粒氧化再生释放大量热量,提升颗粒热容量。获得反应器内热质传递耦合规律对过程强化、受热面布置有重要指导意义,目前在该方面的研究鲜有报导,需进一步开展研究。

2) 载氧体-燃料灰化学反应机制。化学链燃烧过程中载氧体和固体燃料中的灰分易于反应,从而影响载氧体反应活性和装置稳定运行。针对载氧体和灰的灰化学反应机制已有相关研究报道^[48-50],但多源灰组分与载氧体的灰化学反应理论体系尚未建立。

3) 固体燃料化学链反应过程精准反应动力学模型构建。以往开展化学链燃烧反应器放大设计过程中,固体燃料转化是速率限制步骤,基于传统L-H模型获得的反应动力学参数,较好给出燃料停留时间。但受燃料多样性影响,燃料与载氧体反应动力学参数缺乏,无法有效指导反应器放大设计,建议建立载氧体反应动力学、燃料化学链燃烧动力学数据库和共享平台,为后续反应器放大提供数据支持。

4) 反应器的进一步放大和工业示范。5 MW_{th}化学链燃烧系统自热连续运行证实了技术向工程迈进的可行性,建议在国家政策引导下,企业和科研单位通力合作,开展化学链燃烧装置的进一步放大设计研究,引导化学链燃烧技术的大规模中试和工业示范,推动技术的发展和落地。

近期,十四五国家重点研发计划一煤炭清洁高效利用技术专项布局了化学链燃烧项目,更大

规模的MW_{th}级化学链燃烧装置有望在十五五期间落地。

参考文献:

- [1] LEWIS W K, GILLILAND E R. Production of pure carbon dioxide: 2665971[P]. 1954-12-01.
- [2] RICHTER H J, KNOCHÉ K F. Reversibility of combustion processes[J]. ACS Symposium Series, 1983, 11(235):71-85.
- [3] ISHIDA M, ZHENG D, AKEHATA T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis[J]. Energy, 1987, 12(2): 147-154.
- [4] ISHIDA M, JIN Hongguang. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion[J]. Energy, 1994, 19(4): 415-422.
- [5] ISHIDA M, JIN Hongguang. A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, 27(3): 296-301.
- [6] LYNGFELT A, LECKNER B, MATTISSON T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation: application of chemical-looping combustion[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(10): 3101-3113.
- [7] LYNGFELT A, KRONBERGER B, ADÁNEZ J, et al. The grace project: the development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Vancouver: ScienceDirect, 2004: 115-123.
- [8] MORIN J, BÉAL C. Chapter 37-chemical looping combustion of refinery fuel gas with CO₂ capture[J]. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations: Results from the CO₂ Capture Project, 2005, 1: 647-654.
- [9] BERGUERAND N, LYNGFELT A. Design and operation of a 10kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2713-2726.
- [10] BERGUERAND N, LYNGFELT A. The use of petroleum coke as fuel in a 10kW_{th} chemical-looping combustor[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(2): 169-179.
- [11] SHEN L, WU J, XIAO J. Developments on chemical looping combustion of biomass[C]. In: 2nd U.S.-China Symposium on CO₂ Emissions Control Science & Technology, Hangzhou, China, 2008.
- [12] STRÖHLE J, ORTH M, EPPLÉ B. Design and operation of a 1MW_{th} chemical looping plant[J]. Applied Energy, 2014, 113: 1490-1495.
- [13] ABDULALLY I, BEAL C, ANDRUS H, et al. Alstom's chemical looping technology, program update[C]//2014 USDOE/NETL CO₂ Capture Technology Meeting. Pittsburgh: ALSTOM, 2014: 1-28.
- [14] 清华大学. 能动系研究团队在化学链燃烧技术研究中取得重大进展[EB/OL]. [2024-03-27]. <https://www.te.tsinghua.edu.cn/info/1095/3291.htm>.
- [15] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage(CCS): The way forward[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(5): 1062-1176.
- [16] MATTISSON T, LYNGFELT A, LEION H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009, 3(1): 11-19.
- [17] ADÁNEZ, ABAD A, GACIA-LABIANO F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(2): 215-282.
- [18] LYNGFELT A, MATTISSON T, Magnus R, et al. Chemical-looping combustion of solid fuels-What is needed to reach full-scale[C]//4th International Conference on Chemical Looping. Nanjing: Chalmers University of Technology, 2016: 26-28.
- [19] ADÁNEZ J. Overview of operational experience for solid fuel CLC [C]//4th International Conference on Chemical Looping, 2016.
- [20] ADÁNEZ J, ABAD A, MENDIARA T, et al. Chemical looping combustion of solid fuels[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 65: 6-66.
- [21] LYNGFELT A, MATTISSON T, RYDEN M, et al. 11 000 h of chemical-looping combustion operation-Where are we and where do we want to go? [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 88: 38-56.
- [22] SUNDQVIST S, KHALILIAN N, LEION H, et al. Manganese ores as oxygen carriers for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU)[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(3): 2552-2563.
- [23] SUNDQVIST S, MATTISSON T, LEION H, et al. Oxygen release from manganese ores relevant for chemical looping with oxygen uncoupling conditions[J]. Fuel, 2018, 232: 693-703.
- [24] MOLDENHAUER P, SUNDQVIST S, MATTISSON T, et al. Chemical looping combustion of synthetic biomass-volatiles with manganese-ore oxygen carriers[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 4(71): 239-252.
- [25] ABAD A, GAYÁN P, MENDIARA T, et al. Assessment of the improvement of chemical looping combustion of coal by using a manganese ore as oxygen carrier[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 176: 107-118.
- [26] MEI Daofeng, MENDIARA T, ABAD A, et al. Manganese minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion of coal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (22): 6539 - 6546.
- [27] SONG Tao, XU Jiangzheng. Experiments and modelling of fluidized bed steam-biomass char gasification with a red-mud oxygen carrier at particle scale for chemical looping[J]. Combustion and Flame, 2023, 10(256): 112946.
- [28] WANG Peng, HONG Qi, SHEN Laihong, et al. Reactivity and stability of different red Muds as oxygen carriers for chemical looping combustion of methane and biomass in a fluidized bed[J].

- Energy & Fuels, 2022, 36(24): 15037–15046.
- [29] ZHANG Wenyu, LIU Xianyu, XU Guiling, et al. Sulfur evolution and capture behavior by a solid waste of red mud during chemical looping combustion of petroleum coke[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(19): 12104–12115.
- [30] HONG Qi, WANG Peng, CHEN Ziyang, et al. Evaluation of red mud as oxygen carrier for chemical looping combustion of methane and biomass in fluidized bed[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 222: 106964.
- [31] HONG Q, SHEN T, WANG P, et al. Evaluation of different red mud as oxygen carrier in fluidized bed thermogravimetric analyzer [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(18): 14805–14815.
- [32] 吴鑫,董云昌,马琰晨,等.挤出滚圆法制备吨级Fe-Cu复合氧载体的化学链燃烧性能评测[C].中国工程热物理学会燃烧学学术年会,合肥,2023.
- [33] KÄLLÉN M, RYDÉN M, DUESO C, et al. $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as oxygen carrier in a Gas-Fired 10 kWth Chemical-Looping combustion unit[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(21): 6923–6932.
- [34] LIU L, LI Z, WANG Y, et al. Industry-scale synthesis of a perovskite oxide as oxygen carrier material for chemical looping combustion[C]. 2th International Conference on Energy and Environment, Xuzhou, China, 2021.
- [35] HAUS J, HARTGE E, WERTHER J, et al. Effects of a two-stage fuel reactor on chemical looping combustion with methane, bituminous coal, lignite and wood biomass[C]//5th International Conference on Chemical Looping, Park City, USA, 2018.
- [36] RODRIGUES S D. Riser hydrodynamic study with Group B particles for Chemical Looping Combustion[DB/OL]. PhD thesis, IFP Energies Nouvelles, France, 2014.
- [37] OHLEMÜLLER P, BUSCH J P, REITZ M, et al. Chemical looping combustion of hard coal: autothermal operation of a 1 MWth pilot plant[J]. Journal of Energy Resources Technology, 2016, 138(4): 042203.
- [38] LYNGFELT A, LINDERHOLM C. Chemical-looping Combustion of Solid Fuels - Technology Overview and Recent Operational Results in 100kW Unit[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 98–112.
- [39] PÉREZ-VEGA R, ABAD A, GARCÍA-LABIANO F, et al. Coal combustion in a 50 kW_{th} chemical looping combustion unit: Seeking operating conditions to maximize CO₂ capture and combustion efficiency[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 50: 80–92.
- [40] PENTHOR S, STOLLHOF M, PRÖLL T, et al. Detailed fluid dynamic investigations of a novel fuel reactor concept for chemical looping combustion of solid fuels[J]. Powder Technology, 2016, 287: 61–69.
- [41] LYNGFELT A, LECKNER B. A 1 000 MW_{th} boiler for chemical-looping combustion of solid fuels-Discussion of design and costs [J]. Applied Energy, 2015, 157: 475–487.
- [42] SONG Tao, SHEN Tianxu, SHEN Laihong, et al. Evaluation of hematite oxygen carrier in chemical-looping combustion of coal [J]. Fuel, 2013, 104: 244–252.
- [43] SONG Tao, WU Jiahua, ZHANG Haifeng, et al. Characterization of an Australia hematite oxygen carrier in chemical looping combustion with coal[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 11: 326–336.
- [44] LINDERHOLM C, KNUTSSON P, SCHMITZ M, et al. Material balances of carbon, sulfur, nitrogen and ilmenite in a 100 kW CLC reactor system[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 27: 188–202.
- [45] CHENG Mao, SUN Hongming, LI Zhenshan, et al. Annular carbon stripper for Chemical-Looping combustion of coal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(6): 1580–1593.
- [46] ABAD A, PÉREZ-VEGA R, DIEGO L F, et al. Design and operation of a 50 kWth chemical looping combustion (CLC) reactor using coal as fuel[J]. Applied Energy, 2015, 157: 295–303.
- [47] THON A, KRAMP M, HARTGE E U, et al. Operational experience with a system of coupled fluidized beds for chemical looping combustion of solid fuels using ilmenite as oxygen carrier [J]. Applied Energy, 2014, 118: 309–317.
- [48] YANG Yu, SHAO Yali, MA Shiwei, et al. Biomass ash chemistry in oxygen carrier aided combustion: Interaction between potassium and red mud[J]. Fuel, 2024, 357: 129720.
- [49] CHEN Lu, LI Ping, SONG Tao. Biomass ash chemistry in chemical looping combustion: Interaction mechanism of potassium-ash and iron-based oxygen carriers[J]. Biomass and Bioenergy, 2024, 183: 107154.
- [50] CHEN Lu, GE Huijun, LI Ping, et al. Biomass ash chemistry in chemical looping: Interaction between organic-K and Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier using cellulose-CH₃COOK as model compound[J]. Biomass and Bioenergy, 2022, 163: 106533.



第一作者简介:张涛(1987—),男,高级工程师,主要从事燃气发电及低碳燃料燃烧技术研究, powerzhangtao@126.com;



通信作者简介:宋涛(1987—),男,教授,主要从事化学链燃烧技术研究, tsong@njnu.edu.cn。

(编辑 沈凡卉)