

述 评

固体化学链燃烧技术及污染物释放研究进展

胡东海^{1,2}, 黄戒介¹, 李春玉¹, 余钟亮¹, 康思乐³, 张建利⁴, 王志青¹, 杜梅杰^{1,2}, 房倚天¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化 0 国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 同煤广发化学工业有限公司, 山西 大同 037005; 4. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 化学链燃烧 (CLC) 由于其固有的 CO_2 浓度高、易分离、 CO_2 减排成本低等优点已成为一种具有发展前景的固体燃料燃烧技术。目前 CLC 技术由原位气化化学链燃烧 (iG-CLC) 和氧解耦化学链燃烧 (CLOU) 2 种技术为代表。采用固体作为燃料燃烧时, 其污染元素会以气体形式释放到大气或掺杂到 CO_2 目标气体中, 带来环境及操作问题。论述了固体燃料化学链燃烧的 iG-CLC 及 CLOU 2 种技术及相关原理, 简述了国内外研究现状, 并对 2 种技术的性能和优缺点进行分析。同时, 着重对固体燃料化学链燃烧过程中存在的污染元素及其释放规律进行总结。对于固体燃料中的 S 元素, 最终将会大部分转移到气相中并以 H_2S 和 SO_2 (iG-CLC) 或单一 SO_2 (CLOU) 的形式释放, 小部分会固存于灰烬中或与氧载体结合。在排放比例方面, 随着燃料反应器温度的增加, 燃料反应器出口处含硫气体含量上升, 同时空气反应器出口处含硫气体含量下降。固体燃料中的 N 元素将全部转移到气相中并在 2 种技术中均以 N_2 和 NO 形式释放, 不同之处在于 CLOU 技术由于氧载体的释氧性使得 NO 生成偏多, 燃料反应器和空气反应器出口处的含氮气体含量与温度的关系与 S 元素变化一致。固体燃料中 Hg 元素主要以 Hg^0 和 Hg^{2+} 分布在气相中, 在燃料反应器中主要以 Hg^0 形态存在, 而在空气反应器中主要是 Hg^{2+} , 在 CLOU 技术中有相当一部分 Hg (42.5%) 保留在燃烧的灰中。燃料反应器中 Hg 释放量将随燃料反应器温度的升高而增加, 空气反应器的 Hg 释放量随温度升高而降低。固体燃料化学链燃烧过程中的挥发分作为一种污染物在排放方面也需关注。结果表明燃料类型似乎对燃料反应器出口气体中的焦油量具有决定性影响, 目前只发现高挥发分生物质的 iG-CLC 过程有焦油排放问题, 而在 CLOU 技术中由于燃料反应器中气态氧的存在导致焦油化合物完全燃烧。最后结合污染元素性质及在 2 种化学链燃烧技术中的释放规律, 针对减少相关污染物的排放提出了原料处理及工艺改进建议。

关键词: 化学链燃烧; 固体燃料; CO_2 分离; 污染物释放; 环境保护

中图分类号: TQ52

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)04-0001-10

Research progress on chemical-looping combustion and pollutant release for solid fuels

HU Donghai^{1,2}, HUANG Jiejie¹, Li Chunyu¹, YU Zhongliang¹, KANG Sile³,
ZHANG Jianli⁴, WANG Zhiqing¹, DU Meijie^{1,2}, FangYitian¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Tongmei Guangfa Chemical Industry Co., Ltd., Datong 037005,

China; 4. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

收稿日期: 2019-10-09; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19100901

基金项目: 中国科学院洁净能源创新研究院合作基金资助项目 (DNL180205); 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题资助项目 (2019-KF-04)

作者简介: 胡东海 (1994—), 男, 河北沧州人, 博士研究生, 研究方向为煤炭清洁高效利用及 CO_2 减排。E-mails: hudsonhai17@mails.ucas.ac.cn。通讯作者: 黄戒介, 研究员, 博士生导师, 研究方向为煤的清洁高效气化。E-mails: huangjj@sxicc.ac.cn

引用格式: 胡东海, 黄戒介, 李春玉, 等. 固体化学链燃烧技术及污染物释放研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 1-10.

HU Donghai, HUANG Jiejie, Li Chunyu, et al. Research progress on chemical-looping combustion and pollutant release for solid fuels [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 1-10.



移动阅读

Abstract: Chemical-looping combustion (CLC) has become a promising solid fuel combustion technology due to its inherent advantages of high concentration of CO_2 , easy separation and low cost of CO_2 reduction. At present, CLC technology includes in-situ gasification CLC (iG-CLC) and oxygen uncoupling (CLOU) of solid fuel chemical-looping combustion. When solid fuel is used for combustion, the pollution elements will be released into the atmosphere or doped into the target gas of CO_2 in the form of gas, which will bring environmental and operational problems. In this paper, two technologies and related principles of iG-CLC and CLOU for chemical looping combustion of solid fuel were introduced, the research status at home and abroad was briefly described, and the properties, advantages and disadvantages of the two technologies were analyzed. At the same time, the pollution elements and their release rules in the process of solid fuel chemical chain combustion were summarized and analyzed. Most of the S elements in the solid fuel will eventually be transferred to the gas phase and released in the form of H_2S and SO_2 (iG-CLC) or single SO_2 (CLOU), a small portion of which will be fixed in the ashes or combined with the oxygen carrier. In terms of emission ratio, with the increase of fuel reactor temperature, the content of sulfur gas at the outlet of fuel reactor increases, while the content of sulfur gas at the source of air reactor decreases. For the solid fuel, all the N elements will be transferred to the gas phase and released in the form of N_2 and NO in both technologies. The difference is that in CLOU technology, the formation of NO is more due to the oxygen release of oxygen carrier. At the same time, the change of nitrogen content and temperature at the outlet of fuel reactor and air reactor is consistent with that of S. The Hg elements in the solid fuel will be mainly presented in the gas in the form of Hg^0 and Hg^{2+} , and mainly in the form of Hg^0 in the fuel reactor, and in the form of Hg^{2+} in the air reactor, and a considerable part of the Hg (42.5%) in the CLOU technology will be retained in the combustion ash. The release of Hg in the fuel reactor will increase with the increase of the temperature of the fuel reactor, and the release of Hg in the air reactor will decrease. The volatile matter in the chemical chain combustion process of solid fuel, as a pollutant, also needs to be paid attention to in the aspect of emission. The results show that the type of fuel seems to have a decisive effect on the amount of tar in the outlet gas of the fuel reactor. At present, tar emission is only found in the iG-CLC of biomass with high volatile content, while in CLOU technology, the tar compounds are completely burned due to the presence of gaseous oxygen in the fuel reactor. Finally, combined with the properties of pollution elements and the release law in the two chemical chain combustion technologies, some suggestions are put forward for the process development and design by the raw material treatment and process improvement to reduce the emission of pollutants.

Key words: chemical-looping combustion; solid fuel; CO_2 separation; pollutant release; environmental protection

0 引言

为应对全球变暖和气候变化,通常采用增加可再生能源的利用或碳捕获及储存(CCS)技术来减少 CO_2 排放^[1]。CCS技术的目的是从大气中捕获和储存纯净的 CO_2 ^[2]。目前,捕获 CO_2 主要有3种方法:燃烧前、燃烧后和氧燃料燃烧(分离空气中的氧气后与循环烟气一同送入炉中燃烧)^[3]。虽然这些方法可以有效减少 CO_2 排放,但通常涉及大规模气体分离,需要大量的能源及额外的经济投资。化学链燃烧(CLC)被认为是一种有应用前景的低成本 CO_2 减排技术,可通过其固有的 CO_2 气体内分离特点而获得显著的能源节约效果。据估计,燃烧固体燃料的CLC工厂捕获 CO_2 的吨成本约为20美元^[4],远低于燃烧后技术(36~53美元/t)、燃烧前捕获(28~41美元/t)和含氧燃烧(36~67美元/t)的估计成本^[5]。

在CLC中,燃烧所需氧气通过氧载体的氧化还原循环提供,其中固体氧载体(通常是金属氧化物)被还原以供应氧气,然后再被空气重新氧化。CLC工艺大多研究的是所谓的原位气化化学链燃烧(iG-CLC)技术,即燃料气化及气体与氧载体的反应

在同一反应器中同时进行。然而,在固体燃料CLC中,由于某些能释放氧的材料的使用,化学链氧解耦燃烧(CLOU)的发展使固体燃料燃烧向前迈出了重要一步。

固体燃料化学链燃烧除了产生碳质气体外,由于燃料本身存在的N、S、Hg等元素也会在燃烧过程中以污染物的形式释放出来^[6-8]。此外,以生物质高挥发分物质作为燃料产生的未完全转化的焦油会随着气体排出^[9]。截至目前,对CLC中污染物形成的研究主要集中在硫和氮的排放^[10-16],但最近也有一些关于汞及焦油排放的研究^[17-19]。详细了解和总结化学链燃烧过程中污染物的释放规律对煤的清洁利用和环境保护以及未来的工艺开发有重要的指导作用。本文介绍了以iG-CLC和CLOU为代表的CLC的技术原理,并总结了污染物在2种技术中的释放情况,为减少污染物排放的基础研究和工艺开发提供参考。

1 CLC工艺

CLC(化学链燃烧)工艺在由空气反应器和燃料反应器组成的循环系统中进行(图1)。CLC涉及氧载体在燃料反应器和空气反应器之间循环,该过程

与一般燃烧反应的不同之处在于,化学链燃烧过程中所需氧由氧载体而非空气提供。将可燃物引入燃料反应器,并与氧载体反应生成蒸汽和 CO_2 。蒸汽很容易地从废气中浓缩,留下纯 CO_2 进行固存。还原的氧载体被输送到空气反应器被空气氧化,使其恢复到初始状态,完成氧载体的再生。离开空气反应器的气体是氮气和未使用完的氧气。因此,CLC工艺减少了对环境的影响,避免了气体分离的能源消耗。

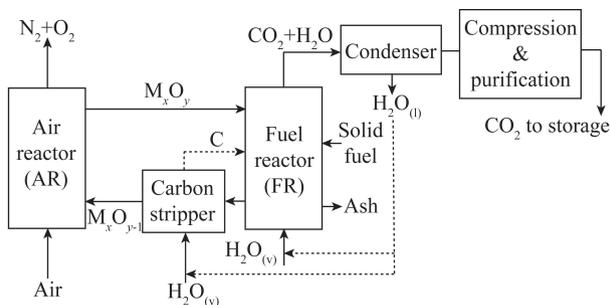


图1 化学链燃烧过程示意

Fig.1 Scheme of the chemical looping combustion process

1.1 iG-CLC 技术

iG-CLC 技术是将固体燃料直接加入含有氧载体的流化床燃料反应器中进行燃烧,原理如图2所示。燃料反应器中主要发生的反应有

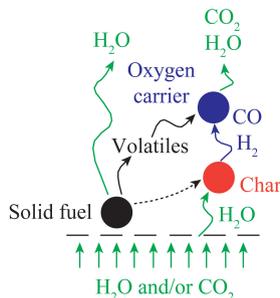
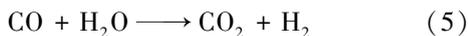
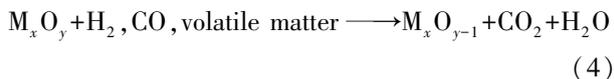
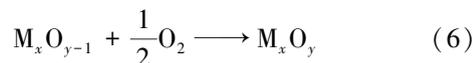


图2 iG-CLC 技术原理示意^[20]

Fig.2 Scheme of the iG-CLC technology^[20]

在 iG-CLC 燃烧模式下,按照反应(1)~(3)所描述的方案,在燃料反应器中采用蒸汽或 CO_2 进行固体燃料的气化。与此同时,蒸汽或 CO_2 也可作为流化床的流化介质。煤的脱挥发分和气化过程中生成的产物主要由氧载体颗粒通过反应(4)将其氧化生成 CO_2 和 H_2O 。此外,燃料反应器中的气体成分

可以通过水-气变换反应来改变(反应(5))。出口气体中蒸汽凝结后,几乎可以得到纯 CO_2 气体。氧载体在燃料反应器中被还原,然后转移到空气反应器中,通过空气氧化进而达到氧载体再生的目的(反应(6))。



国内外学者对 iG-CLC 技术开展了广泛研究。赵海波等^[21]研究了天然赤铁矿与烟煤的反应性能,考察了燃料器温度、热功率和流化介质流量等操作参数对燃烧效率、碳捕集效率和 CO_2 产率因素的影响。结果表明,燃料反应器中每单位火力的较高操作温度和库存量对这3个因素均产生积极影响。Leion等^[22]通过 Fe_2O_3 基氧载体与石油焦的化学链燃烧试验发现,流化介质中水蒸气含量的增加、 SO_2 气体的引入、温度的提高均能显著提高反应速率。Ge等^[23]对 K_2CO_3 以共沉淀法和浸渍法2种方式负载于 Fe_2O_3 氧载体上并与神华烟煤的反应性进行研究,结果表明,在总碳转化率、 CO_2 收率以及循环稳定性方面,共沉淀法均优于浸渍法。李延兵等^[15]对2种具有不同化学组成和结构属性(赤铁矿和钛铁矿)氧载体的反应特性进行研究,发现升高反应温度有利于增强反应性能、 CO_2 捕集浓度和碳转化率,与赤铁矿相比,钛铁矿的 CO_2 捕集效率和碳转化效率更高。

在以固体为燃料的 iG-CLC 技术中,由于燃料与氧载体之间的固-固反应效率很低^[24],主要是气化产物与氧载体发生快速的气-固反应。因此,固体燃料在燃料反应器中的气化是燃料转化的速控步骤。如果碳在燃料反应器中未完全转化,部分碳与氧载体离开燃料反应器,因此建议使用碳汽提塔^[25-26],将离开燃料反应器的未转化的焦炭与氧载体分离,以尽量减少转移到空气反应器的焦炭量。

1.2 CLOU 技术

为进一步提高燃料气化速率、增加碳捕集效率,一种能在较低温度和氧分压下具有分解并释放 O_2 功能的金属氧载体可进一步改善燃料的燃烧效率。该技术又称为氧解耦化学链技术(chemical looping with oxygen uncoupling, CLOU),由 Mattisson 等^[24]提出。

由 CLOU 原理(图3)可以看出,氧载体能在燃料反应器环境中产生气态氧(反应(7))。挥发物和焦炭通过产生的气态氧进行燃烧,即发生反应(8)和反应(9)。此过程中固体燃料一般不与氧载体直接反应,挥发物和固体碳被氧气燃烧,无需气化过程。通常情况下在流化床燃料反应器中的流化介质也可作

为气化剂辅助燃料进行转化,避免了煤气化过程的限制,有效提高了煤反应速率,促进煤的充分转化。

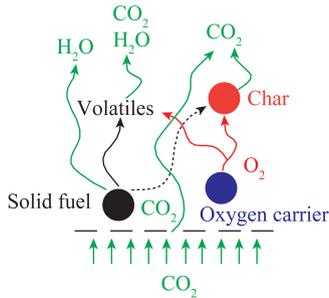
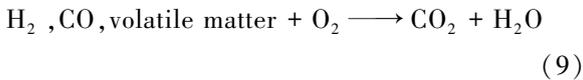
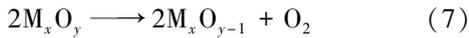


图3 CLOU 技术原理示意^[20]

Fig.3 Scheme of the CLOU technology^[20]

CLOU 采用的氧载体要求在高温环境下,能在燃料反应器的低氧分压下释放出气态氧,同时又能在空气反应器被空气中的氧气氧化,这与 iG-CLC 技术要求的氧载体不同。学者开发了用作 CLOU 中氧载体的合适材料,主要集中在 Cu、Mn、Co 等氧化

物上^[27-28]。

Gayan 等^[27]为得到具有高氧传递能力、高产氧率和良好的流态化性能的 CuO 基氧载体材料,制备了不同 CuO 含量、惰性载体和制备方法的氧载体。在间歇式流化床反应器及不同温度和反应气氛下,对选定的氧载体进行了氧化还原循环试验。最终得到了在 $MgAl_2O_4$ 上负载 60% 的 CuO 和在 ZrO_2 上负载 40% 的 CuO 的氧载体,证实是用于 CLOU 工艺的合适材料。Adanez 等^[28]以 Cu-Mn 混合氧化物为氧载体,使用南非的中等挥发性烟煤及其炭作为燃料,结果表明氧载体显示出高的 O_2 释放速率,在低氧载体与燃料质量比下没有未燃烧的产物,观察到气-固反应具有很高的氧转移速率。铜基氧载体具有在较低温度下生成气态氧气的的能力,这表明该材料适合在较低温度下工作,且不存在未燃烧产物。Leion 等^[29]将 $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$ 用作氧载体,通过改变和优化生产颗粒的烧结温度,用于石油焦作为燃料的流化床试验。结果表明 $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$ 在惰性气氛和还原气氛中均释放出 O_2 ,使其成为 CLOU 中氧载体的候选者。影响 iG-CLC 和 CLOU 性能的变量比较见表 1。

表 1 影响 iG-CLC 和 CLOU 性能的变量比较

Table 1 Comparison between variables affecting iG-CLC and CLOU performance

Variables	iG-CLC	CLOU
Oxygen carrier requirements	High reactivity with gaseous products (H_2, CO, CH_4)	Availability to release gaseous oxygen
Coal conversion	Gasification High temperature	Combustion
FR temperature	As high as possible. Usually 1 000 °C to maximize char gasification rate	Determined by the metal oxide thermodynamic in oxygen carrier
Carbon stripper	Requirement of highly efficient CS to increase time for char conversion	Requirement for CS efficiency not as high as in iG-CLC
Solids inventory	500~750 kg/MW _{th}	As low as 200 kg/MW _{th} would be possible with highly reactive oxygen carriers
OC recovery from ash	Low relevance if low cost materials are used	Highly relevant with synthetic materials. Easy separation with magnetic materials.
Fluidizing agent preferred	Steam	Recirculated CO_2
CO_2 capture efficiency/%	20~98	75~100
Oxygen demand/%	6~9	0
FR design	CFB; better volatile combustion	BFB; possible if no limitations in the solids circulation rate CFB Moving bed (countercurrent); more careful design

目前固体燃料 CLC 的过程是以 iG-CLC 技术和 CLOU 技术为代表,二者对于具体情况有各自的优

越性和可行性,得到了国内外研究者的认可和应用。

2 iG-CLC 和 CLOU 过程中的污染物释放

由于固体燃料如煤本身存在污染物元素,在CLC过程中,煤中部分N、S和Hg会随挥发分(vol)释放出来,其余仍留在炭(char)中。如果燃料反应器中未转化的炭到达空气反应器,则焦炭中的N、S和Hg将在空气反应器中释放出来^[13,30-31]。CLC中污染物形成可能产生环境和操作问题,如图4所示。空气反应器中排放的气体污染物将到达大气,而来自燃料反应器的出口气体中存在的气态污染物将影响捕获的CO₂质量。因此从环境保护方面,必须考虑排放的污染物浓度情况。

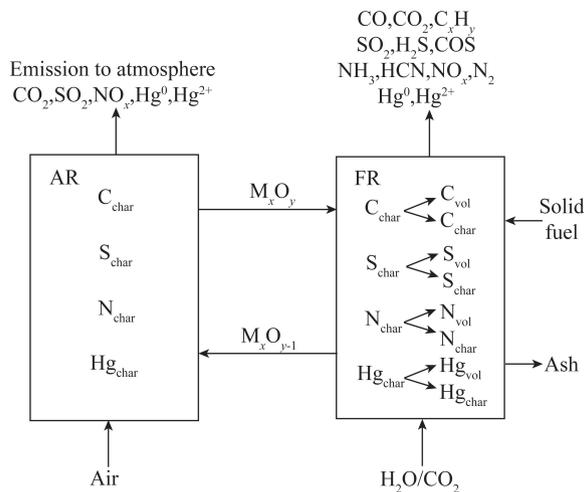


图4 固体燃料CLC过程中污染物的形成机制

Fig.4 Scheme of pollutant formation in the CLC process with solid fuels

2.1 硫的释放

2.1.1 硫在iG-CLC中的释放

CLC中以不同燃料进行燃烧,结果表明,在典型的iG-CLC操作条件下,煤中大部分S在燃料反应器中主要以H₂S和SO₂的形式释放出来^[32-33]。沈来宏等^[34]采用NiO/Al₂O₃氧载体研究了燃料反应器温度对空气和燃料反应器中的气态含硫产物释放的影响。结果表明,燃料反应器中H₂S/SO₂摩尔比随温度升高而降低,这是由于氧载体的存在促进了H₂S氧化为SO₂的反应。与此同时,燃料反应器中SO₂的增加加速了SO₂与CO反应形成COS,燃料反应器出口气体中的COS浓度随燃料反应器温度的增加而增加。在空气反应器中,由于氧气的存在,硫元素最终被氧气氧化并以单一SO₂的形式存在。Mendiara等^[33]研究了以钛铁矿为氧载体与褐煤的化学链反应过程中硫的释放情况,发现在875~930℃,燃料反应器中都会释放出占气相中硫总量90%以上的硫,且该百分比随温度的升高而增加。

出口气体中的含硫气体为H₂S和SO₂,且随温度升高,焦炭转化率增加,H₂S/SO₂摩尔比从0.33降低至0.23。空气反应器中释放的硫含量随燃料反应器温度的升高而降低,且排放气体中只存在SO₂。研究褐煤与钛铁矿燃烧过程中气态S的分布规律得出了与沈来宏相似的结论,但燃料反应器中未发现COS。同时根据平衡计算指出,所用褐煤中有约75%的S以气体形式释放,25%的S存在于固体灰烬(CaSO₄、黄铁矿形式)中,如图5所示(FR_g为燃料反应器气体出口,AR_g为空气反应器出气口,Pyr为灰中黄铁矿硫,Ash为灰中硫)。

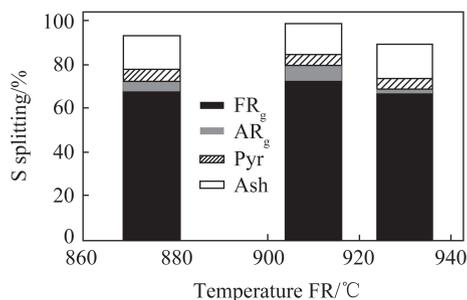


图5 钛铁矿和褐煤试验中硫的分布^[33]

Fig.5 Sulphur splitting in experiments with ilmenite and lignite^[33]

值得注意的是,煤与镍基氧载体一起使用时,H₂S会与Ni反应生成Ni₃S₂固体,说明S元素不仅会以气态释放,还会与氧载体结合形成固体化合物,这将导致氧载体反应性降低^[34]。对于铁基氧载体材料,通过相关热力学计算表明^[35],当Fe₂O₃相还原成Fe₃O₄相时,将不会与硫形成硫化物。Diego等^[36]使用一种掺杂了Al₂O₃的铁基和铜基氧载体来燃烧含15%的H₂S气体,结果发现铜基氧载体将产生CuS,而铁基氧载体则没有任何硫化物/硫酸盐形成的迹象。说明铁基氧载体更适合与高硫含量的煤一起使用。

随着燃料反应器中温度的升高,氧载体更易将H₂S氧化成SO₂,燃料反应器中的H₂S/SO₂摩尔比降低。在空气反应器中,由于未转化的焦炭中存在硫且气氛中氧气的大量存在,气相中的硫始终以SO₂形式出现。燃料反应器中温度升高,导致到达空气反应器中未转化的含硫焦炭含量降低,使得空气反应器中出口的SO₂含量下降。

2.1.2 硫在CLOU中的释放

文献[37-38]指出,使用1种高硫褐煤和2种不同的铜基氧载体进行试验时,煤中硫在燃料反应器和空气反应器中均以SO₂的形式释放出来,未检测到H₂S,这是由于煤中S在燃料反应器中会被氧

载体释放的氧气完全氧化和在空气反应器中被氧气氧化。Perez 等^[37]通过喷雾干燥制备了包含 5% 的 CuO、10% 的 Fe₂O₃ 和 40% 的 MgAl₂O₄ 颗粒用作氧载体。尽管在空气反应器出口处测量到少量 SO₂, 但随着燃料的引入, 大部分硫均以单一的 SO₂ 形式从燃料反应器出口排出。与 iG-CLC 情况相同, 燃料反应器出口 SO₂ 的释放量也随着燃料反应器温度的升高而增加, 且有部分 S 存在于固体灰烬 (CaSO₄、黄铁矿的形式) 中排出反应系统。同时系统中生成的 SO₂ 会与氧化铜反应生成 (CuO) · (CuSO₄)。硫酸铜的形成虽然不会影响氧载体的反应活性, 但会降低氧载体的氧输送能力。Adanez 等^[38]使用 MgAl₂O₄ 上含有 60% CuO 的新型颗粒用作氧载体, 发现随燃料引入的大多数硫以 SO₂ 的形式从燃料反应器出口处排出。空气反应器出口气体中的 SO₂ 浓度随着燃料反应器中温度的升高而降低。在 935 °C 下, 总硫含量的 87.9% 将以 SO₂ 形式离开燃料反应器。在使用高硫含量燃料的操作过程中, 氧载体的反应性和氧气输送能力均不会受到影响, 且不会发生结块问题。

在 CLOU 技术中由于燃料反应器中氧载体的释氧功能和空气反应器中的空气氧化作用使得硫在 2 个反应器中均以 SO₂ 的形式释放出来, 且燃料反应器出口 SO₂ 释放量随着燃料反应器温度的升高而增加, 空气反应器中出口 SO₂ 含量随燃料反应器温度的升高而下降, 这与 iG-CLC 技术相同。

2.2 氮的释放

2.2.1 氮在 iG-CLC 中的释放

与其他燃烧过程相比, CLC 的主要优点是不产生热型 NO_x^[39]。在 iG-CLC 中, 对 NO_x 生成的唯一贡献是燃料中所含的氮^[40]。NH₃、HCN 是煤挥发过程中通常释放的含氮物质^[40]。在燃料反应器的反应条件下, 这些氮可以被氧化为 NO_x 或转化为 N₂。宋涛^[41]以天然赤铁矿为氧载体, 研究了神华烟煤以及淮北无烟煤反应过程中氮的释放情况, 燃料反应器温度 880~970 °C 时, 燃料反应器出口烟气未检测到 NO 和 NO₂, 仅有微量的 N₂ 存在。此外, 煤中氮在燃料反应器内转化为 N₂ 的比例随燃料反应器温度的升高而升高, 而氧载体到达空气反应器后, 煤中未转化的氮被氧化为 NO, NO 随燃料反应器温度的升高而降低。与此同时, 宋涛等^[11]还使用 NiO/Al₂O₃ 氧载体对煤中燃料氮转移进行了研究, 分析了燃料反应堆温度、煤种和运行条件对空气反应器和燃料反应器中含氮气体产物释放的影响。结果表明, 在燃料反应器中, 燃料氮朝着 N₂ 的方向传递, 与

燃料类型无关。在燃料反应器中, N₂ 是燃料氮转移的唯一产物。燃料反应器出口气体中 N₂ 浓度随燃料反应器温度的升高而增加。煤挥发分中 NO 和作为生成 NO_x 前驱物的 HCN 被完全还原为 N₂。同时, 由于 NiO 的氧化作用以及 Ni 对 NH₃ 分解的催化作用, 作为另一种 NO_x 前驱物的 NH₃ 也被完全转化为 N₂。在空气反应器中, NO 是唯一的氮污染物, 且不会形成 NO₂。较高的燃料反应器温度将导致更少残留的焦炭进入空气反应器中, 使空气反应器中 NO 含量降低。Mendiara 等^[33]研究了钛铁矿与褐煤化学链燃烧中氮的释放情况, 得出与宋涛相同的研究结果。发现在燃料反应器出口处检测到的氮中约 99% 是 N₂、1% 为 NO, 使用质谱仪只能识别出痕量的 NH₃ 和 HCN, 说明褐煤挥发分中产生的 NH₃ 和 HCN 被氧载体颗粒基本完全氧化。空气反应器中未转化焦炭中的氮以单一 NO 的形式释放。

因此, 在 iG-CLC 条件下, 燃料中大多数氮是以 N₂ 形式在燃料反应器中释放, 同时可能生成少量的 NO^[11,33], 且随着燃料反应器温度的升高, 燃料中的氮转化为 N₂ 的比例升高, 到达空气反应器的未转化焦中的氮含量降低, 从而空气反应器出口气体中 NO 浓度降低。

2.2.2 氮在 CLOU 中的释放

Perez 等^[37]采用褐煤与喷雾干燥制备的包含 50% 的 CuO、10% 的 Fe₂O₃ 和 40% 的 MgAl₂O₄ 的氧载体反应, 发现煤中存在的大多数燃料氮在燃料反应器中以 N₂ 的形式释放, 同时煤中约 20% 的 N 被转化为 NO。与 iG-CLC 燃烧相比, 在 CLOU 模式下的氮污染物形成的种类及规律相似。这 2 种方法中, 唯一氮化合物是燃料反应器中 N₂ 和 NO 以及空气反应器中 NO。然而, 在 CLOU 模式中, 燃料反应器中产生了占含氮气体总量约 20% 的 NO, 而在 iG-CLC 过程中只有 1% 的 NO^[33,37]。差异可归因于 CLOU 中燃料反应器中存在气态氧, 这有利于将含氮物质转化为 NO, 而 iG-CLC 中的还原气氛有利于将含氮物质还原为 N₂。

在 N 排放比例方面, CLOU 与 iG-CLC 技术相似, 随着燃料反应器温度的升高, 燃料中的氮转化为气态氮化物的比例升高, 到达空气反应器的未转化焦中的氮含量降低, 从而空气反应器出口气体中 NO 浓度降低^[37]。

2.3 汞的释放

煤中汞含量非常低, 但煤燃烧过程中 Hg 的排放被认为是有环境和健康风险的。Hg 是一种高挥发性的有毒元素, 有在植物和动物组织中积累的倾

向^[42]。迄今为止,文献对 Hg 的排放研究并不多。

2.3.1 汞在 iG-CLC 中的释放

Mendiara 等^[17]用铁基氧载体和 2 种煤(褐煤和无烟煤)进行试验。发现煤气化过程中,Hg 在燃料反应器中的释放量与燃料反应器的温度和煤中 Hg 含量有关,且几乎所有的 Hg 均以气体形式挥发出去。燃料反应器中无烟煤(高汞含量)的汞释放量随温度的升高而增加。气相中 Hg^0/Hg^{2+} 的摩尔比在 875 °C 时为 76/24,920 °C 时为 86/14。在 2 个燃料反应器温度下,空气反应器出口气相中 Hg^0/Hg^{2+} 的摩尔比为 38 : 62。使用褐煤(低汞含量)在 910 °C 下观察到燃料反应器中 Hg^0/Hg^{2+} 的摩尔比为 75 : 25,在空气反应器中测得 Hg^0/Hg^{2+} 的摩尔比为 46 : 54。张志越等^[19]研究了以 Fe_2O_3 为载氧体的煤化学链燃烧过程中汞析出特性,探讨了燃料反应器出口汞的迁移变化及烟气组分对汞的影响。结果表明:大于 800 °C 的条件下,煤中的汞基本全部析出,且随温度升高而增加;燃料反应器出口烟气中的汞主要以 Hg^0 的形式存在,各工况下的单质汞占烟气中气态总汞的比例都在 88% 以上,随温度升高,烟气中零价汞与气态中总汞的比例略有降低,这与 Mendiara 的研究结果相反。同时发现 SO_2 会抑制 Cl 及 Cl_2 的形成,从而抑制 Hg^0 向 Hg^{2+} 转化, NO 会促进汞的氧化过程,燃料反应器烟气中以 CO 为主的还原性气氛不利于汞的氧化。Ma 等^[43]以赤铁矿为氧载体,研究了煤热解和气化过程中汞的释放情况和氧载体对汞释放的影响,结果表明,在典型的 CLC 操作温度(950 °C)下,煤热解过程中共有 44.7% 的汞以气相形式释放出来,在焦炭气化过程中释放 13.4% 的汞。氧载体的存在对汞的释放速率和汞量的影响很小,但氧载体促进了 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化。氧载体仅吸收少量的汞,并将其与未转化的焦炭一起进入空气反应器中。

煤中汞元素在化学链燃烧过程中大部分以 Hg^0 和 Hg^{2+} 的气态形式释放出来,在燃料反应器中主要以 Hg^0 形态存在,而在空气反应器中主要是 Hg^{2+} 。燃料反应器中 Hg 释放量随温度升高而增加,与此同时,空气反应器的 Hg 释放量降低。

2.3.2 汞在 CLOU 中的释放

Perez 等^[37]使用 Cu-Fe 氧载体与西班牙褐煤在 905 °C 下进行试验,发现煤中约 13.1% 的 Hg 从燃料反应堆中释放,15.6% 的 Hg 在空气反应器中排放,有相当一部分的 Hg (42.5%) 保留在燃烧的灰中。燃料反应器气相中 Hg^0/Hg^{2+} 的摩尔比为 86 : 14,空气反应器出口中 Hg^0/Hg^{2+} 摩尔比为 1 : 1,而同等试

验条件下,iG-CLC 燃料和空气反应器中 Hg 的排放量分别占煤中 Hg 含量的 31.5% 和 67.7%,因此 CLOU 技术具有更低的 Hg 排放量。这是由于 CLOU 过程中,煤中 Hg 部分转移到固体灰烬中。

总之,煤中存在的 Hg 在化学链燃烧过程中将以 Hg^0 和 Hg^{2+} 的形式释放出来。在 iG-CLC 技术中生成以气态汞为主,而在 CLOU 技术中有较多的汞残留在固体灰烬当中,使该技术有着更少的汞排放性能。

2.4 焦油的释放

2.4.1 焦油在 iG-CLC 中的释放

研究表明,燃料类型似乎对燃料反应器出口气体中的焦油量具有决定性影响。实际上,在使用钛铁矿或铁矿石^[44-46]等用于燃烧不同等级煤的 CLC 试验中没有检测到焦油。然而,使用具有较高挥发性物质的其他固体燃料,如生物质,在燃料反应器的出口处会检测到焦油存在,从而影响反应器出口 CO_2 质量。Mendiara 等^[18]使用几种生物质(松木屑、橄榄石和杏仁壳)和铁矿石作为氧载体进行测试,950~980 °C,焦油含量为 2.5~4.5 g/Nm³。升高操作温度导致燃料反应器出口气流中的焦油量减少。980 °C 下,不同生物质在 iG-CLC 中的焦油成分如图 6 所示。萘是检测到的主要化合物,其次是少量的苯乙烯、己烯和菲。

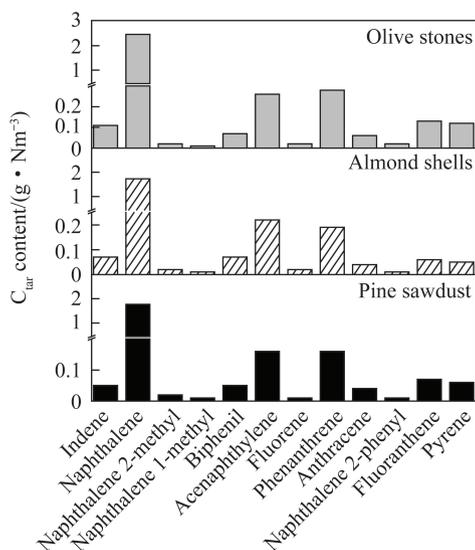


图 6 980 °C 不同生物质在 iG-CLC 中的焦油成分^[18]

Fig.6 Tar composition for different biomasses in iG-CLC at 980 °C^[18]

2.4.2 焦油在 CLOU 中的释放

在 CLOU 模式下燃烧煤或生物质测试表明燃料反应器出口没有焦油^[20,47]。即使在高挥发性燃料如生物质的燃烧情况下,也未检测到焦油的存在,这

是因为燃料反应器中气态氧的存在导致焦油化合物完全燃烧。因此 CLOU 技术更利于焦油的转化。

3 结语与展望

固体燃料用于以 iG-CLC 和 CLOU 技术为代表的化学链燃烧,其固体燃料储量丰富、产生的 CO₂ 分离成本低、能量利用效率高,具有广阔的发展前景。由于固体燃料本身存在的污染元素在 2 种技术运行过程中均会以污染物的气相形式释放出来,因此,在燃料反应器出口的释放将影响 CO₂ 质量,而空气反应器的出口将直接排放到大气中,造成环境污染。化学链燃烧过程中针对污染物的释放问题可在原料处理和工艺开发过程寻找解决办法。

1) 固体燃料作为化学链燃烧的原料,由于其本身存在的污染元素是燃烧过程释放污染物的源头,因此,充分考虑经济性的前提下,将固体燃料进入化学链燃烧系统前进行热解,提取焦油、煤气同时脱除部分污染元素,如 S、Hg 元素污染物预先脱除,即减少进入化学链燃烧系统的污染元素含量,降低排放到 CO₂ 或大气中的污染物,易达到 CO₂ 存储要求和相关的大气排放标准。

2) 在化学链工艺开发方面,寻找合适的化学链燃烧技术对污染物的控制有显著作用。如在氮污染物排放方面,提高燃料反应器温度或开发合适的氧载体提高燃料中的 N 向 N₂ 转移的能力,选择 iG-CLC 技术可达到相对高的 N₂ 转化率。在焦油排放方面,对于高挥发分的固体燃料可使用 CLOU 技术。通过预先脱除固体燃料的挥发分,采用焦炭作为原料选择 iG-CLC 技术为宜。

3) iG-CLC 和 CLOU 技术应用过程中由于固体原料本身存在多种元素,有些元素会在燃烧过程中以污染物的形式释放出来。这些污染物不仅会造成环境问题,也会污染目标气体。了解污染元素的转化情况,总结污染物的释放规律,探究降低污染物释放的可行性路线,对于固体燃料 CLC 的工艺开发有重要指导作用,有利于促进固体燃料 CLC 的工业化进程。

参考文献 (References):

[1] NARITA D. Managing uncertainties: The making of the IPCC's special report on carbon dioxide capture and storage [J]. Public Understanding of Science 2012, 21(1): 84-100.

[2] TAN Y T, NOOKUEA W, LI H L, et al. Property impacts on carbon capture and storage (CCS) processes: A review [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 118: 204-222.

[3] TOFTEGAARD M B, BRIX J, JENSEN P A, et al. Oxy-fuel combustion of solid fuels [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(5): 581-625.

[4] LINGFELT A, LECKNER B. A 1 000 MWth boiler for chemical-looping combustion of solid fuels: Discussion of design and costs [J]. Applied Energy, 2015, 157: 475-487.

[5] RUBIN E S, DAVISON J E, HERZOG H J. The cost of CO₂ capture and storage [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 40: 378-400.

[6] 牛欣, 肖军. 污泥化学链燃烧过程中氮迁移转化特性研究 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(4): 505-512.

NIU Xin, XIAO Jun. Nitrogen transformation in chemical looping combustion of sewage sludge [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(4): 505-512.

[7] 王璐璐, 冯璇, 沈来宏. 高硫石油焦化学链燃烧特性及硫的转化 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2019, 49(2): 85-92.

WANG Lulu, FENG Xuan, SHEN Laihong. Chemical looping combustion of petroleum coke and conversion of sulfur [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2019, 49(2): 85-92.

[8] 李继红, 林常枫, 覃吴, 等. 理想与还原 Fe₂O₃[001] 表面上汞吸附协同催化 CO 分解作用 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(11): 2717-2723.

LI Jihong, LIN Changfeng, QIN Wu, et al. Synergetic effect of mercury adsorption on the catalytic decomposition of CO over perfect and reduced Fe₂O₃[001] surface [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(11): 2717-2723.

[9] 陈阳, 梁皓, 张喜文. 生物质直接进料的化学链技术进展 [J]. 当代化工, 2016, 45(5): 988-991.

CHEN Yang, LIANG Hao, ZHANG Xiwen. Research progress in chemical looping technology using direct feeding method of biomass [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(5): 988-991.

[10] 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.

[11] SONG T, SHEN L H, XIAO J, et al. Nitrogen transfer of fuel-N in chemical looping combustion [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(3): 1286-1295.

[12] SONG T, SHEN TX, SHEN LH, et al. Evaluation of hematite oxygen carrier in chemical-looping combustion of coal [J]. Fuel, 2013, 104: 244-252.

[13] 张志丰, 王亦飞, 朱龙维, 等. 基于铁基载氧体的无烟煤化学链燃烧过程中硫分布特性 [J]. 化工学报, 2018, 69(4): 1578-1585.

ZHANG Zhifeng, WANG Yifei, ZHU Longchu, et al. Distribution of sulfur in chemical looping combustion of anthracite based on Fe-based oxygen carrier [J]. CIESC Journal, 2018, 69(4): 1578-1585.

[14] GE H, SHEN L, GU H, et al. Combustion performance and sodium transformation of high-sodium Zhundong coal during chemical looping combustion with hematite as oxygen carrier [J]. Fuel, 2015, 159: 107-117.

- [15] 李延兵,张帅,刘秋生,等.赤铁矿和钛铁矿载氧体化学链煤燃烧特性[J].洁净煤技术,2017,23(6):70-75.
LI Yanbing, ZHANG Shuai, LIU Qiusheng, et al. Coal-fired chemical looping combustion with hematite and ilmenite oxygen carriers [J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(6): 70-75.
- [16] 李贺宇,张声,王维,等.高硫煤-CuO 化学链燃烧特性及硫化化热力学研究[J].热能动力工程,2019,34(5):71-76.
LI Heyu, ZHANG Sheng, WANG Wei, et al. Chemical looping combustion characteristics of typical high chinese sulfur coal with CuO oxygen carrier and thermodynamics study on sulfur evolution [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2019, 34(5): 71-76.
- [17] MENDIARA T, IZQUIERDO M T, ABAD A, et al. Mercury release and speciation in chemical looping combustion of coal [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(4): 2786-2794.
- [18] MENDIARA T, ABAD A, DE DIEGO L F, et al. Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 322-330.
- [19] 张志越,毛琳,孙佳兴,等.温度对载氧体还原过程中汞的析出特性及形态分布的影响[J].化工进展,2018,37(3):1187-1193.
ZHANG Zhiyue, MAO Lin, SUN Jiaying, et al. Characterization of mercury releasing during reduction of oxygen carriers with coal in chemical looping combustion [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(3): 1187-1193.
- [20] MENDIARA T, ADANEZ-RUBIO I, GAYAN P, et al. Process comparison for biomass combustion: insitu gasification-chemical looping combustion (iG-CLC) versus chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) [J]. Energy Technology, 2016, 4(10): 1130-1136.
- [21] MA J C, ZHAO H B, TIAN X, et al. Chemical looping combustion of coal in a 5 kW(th) interconnected fluidized bed reactor using hematite as oxygen carrier [J]. Applied Energy, 2015, 157: 304-313.
- [22] LEION H, MATTISSON T, LYNGFELT A. The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1947-1958.
- [23] GE H J, SHEN L H, GU H M, et al. Effect of co-precipitation and impregnation on K-decorated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier in chemical looping combustion of bituminous coal [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 1065-1076.
- [24] 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.
- [25] CAO Y, PAN W P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. I: Process analysis [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(5): 1836-1844.
- [26] KRAMP M, THON A, HARTGE E U, et al. Carbon stripping: A critical process step in chemical looping combustion of solid fuels [J]. Chemical Engineering & Technology, 2012, 35(3): 497-507.
- [27] GAYAN P, ADANEZ-RUBIO I, ABAD A, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process [J]. Fuel, 2012, 96(1): 226-238.
- [28] ADANEZ-RUBIO I, ABAD A, GAYAN P, et al. Use of hopcalite-derived Cu-Mn mixed oxide as oxygen carrier for chemical looping with oxygen uncoupling process [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(7): 5953-5963.
- [29] LEION H, LARRING Y, BAKKEN E, et al. Use of CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ as oxygen carrier in chemical-looping with oxygen uncoupling [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 5276-5283.
- [30] 张志越,毛琳,孙佳兴,等.温度对载氧体还原过程中汞的析出特性及形态分布的影响[J].化工进展,2018,37(3):1187-1193.
ZHANG Zhiyue, MAO Lin, SUN Jiaying, et al. Characterization of mercury releasing during reduction of oxygen carriers with coal in chemical looping combustion [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(3): 1187-1193.
- [31] 郭万军,张海峰,宋涛,等.无烟煤化学链燃烧过程燃料氮转化释放特性[J].化工进展,2016,35(1):327-335.
GUO Wanjun, ZHANG Haifeng, SONG Tao, et al. Fuel nitrogen transfer in chemical looping combustion of anthracite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 327-335.
- [32] STROHLE J, ORTH M, EPPLE B. Chemical looping combustion of hard coal in a 1 MWth pilot plant using ilmenite as oxygen carrier [J]. Applied Energy, 2015, 157: 288-294.
- [33] MENDIARA T, IZQUIERDO M T, ABAD A, et al. Release of pollutant components in CLC of lignite [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 22: 15-24.
- [34] SHEN L H, WU J H, GAO Z P, et al. Characterization of chemical looping combustion of coal in a 1 kW(th) reactor with a nickel-based oxygen carrier [J]. Combustion and Flame, 2010, 117(5): 934-942.
- [35] JERNDAL E, MATTISSON T, LYNGFELT A. Thermal analysis of chemical-looping combustion [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2006, 84(A9): 795-806.
- [36] DIEGO LFD, GARCÍA-LABIANO F, GAYÁN P, et al. Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 28(28): 168-179.
- [37] PEREZ-VEGA R, ADANEZ-RUBIO I, GAYAN P, et al. Sulphur, nitrogen and mercury emissions from coal combustion with CO₂ capture in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 46: 28-38.
- [38] ADANEZ-RUBIO I, ABAD A, GAYAN P, et al. The fate of sulphur in the Cu-based chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process [J]. Applied Energy, 2014, 113: 1855-1862.
- [39] 王国贤,王树宗,罗明.固体燃料化学链燃烧技术的研究进展[J].化工进展,2010,29(8):1443-1450.
WANG Guoxian, WANG Shuzhong, LUO Ming. Research advances in chemical-looping combustion for solid fuels [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8): 1443-1450.
- [40] GU H M, SHEN L H, ZHONG Z P, et al. NO release during chem-

- ical looping combustion with iron ore as an oxygen carrier [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 211–220.
- [41] 宋涛. 燃煤化学链燃烧过程中氮氧化物生成及演变机理研究 [D]. 南京: 东南大学; 2014.
- SONG Tao. Mechanisms of nitrogen oxides formation and evolution in chemical looping combustion of coal [D]. Nanjing: Southeast University, 2014.
- [42] 段钰锋, 朱纯, 余敏, 等. 燃煤电厂汞排放与控制技术研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(2): 3–19.
- DUAN Yufeng, ZHU Chun, SHE Min, et al. Research progress on mercury emission and control technologies in coal-fired power plants [J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(2): 3–19.
- [43] MA J C, MEI D F, TIAN X, et al. Fate of mercury in volatiles and char during in situ gasification chemical-looping combustion of coal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7887–7892.
- [44] CUADRAT A, ABAD A, GARCIA-LABIANO F, et al. Relevance of the coal rank on the performance of the in situ gasification chemical-looping combustion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 195: 91–102.
- [45] CUADRAT A, ABAD A, GARCÍA-LABIANO F, et al. Effect of operating conditions in chemical-looping combustion of coal in a 500 W th unit [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 6(1): 153–163.
- [46] MENDIARA T, DIEGO L F D, GARCÍA-LABIANO F, et al. On the use of a highly reactive iron ore in chemical looping combustion of different coals [J]. *Fuel*, 2014, 126(12): 239–249.
- [47] ADANEZ-RUBIO I, ABAD A, GAYAN P, et al. Biomass combustion with CO₂ capture by chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 124: 104–114.