

# 耦合化学链制氢与钙循环过程实现水泥厂脱碳的系统性能评估

何松<sup>1</sup>, 王丹<sup>2</sup>, 郑雅文<sup>1,4</sup>, 高李帆<sup>1</sup>, 王珺瑶<sup>3</sup>, 杨智<sup>3</sup>, 曾雪兰<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学 碳中和与绿色发展协同创新研究院, 广东 广州 510006; 2. 国家电力投资集团氢能科技发展有限公司, 北京 100162; 3. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006; 4. 深圳市燃气集团股份有限公司, 广东 深圳 518040)

**摘要:** 零碳燃料替代和 CO<sub>2</sub> 捕集在水泥厂脱碳过程中可以发挥重要作用。提出了一种将钙循环工艺与化学链制氢工艺 (CaL-CLHG) 相结合的集成方案, 并评估了该方案用于水泥生产过程脱碳时的系统性能。CaL-CLHG 方案的优势在于可回收水泥生产过程中的余热用于制氢, 同时还避免了传统钙循环捕集工艺 (CaL-Oxy) 中用于空气分离的能耗。研究表明通过避免空气分离过程的电力消耗和利用余热回收制氢实现了水泥生产过程脱碳的热力学性能和经济性提升。在 CaL-CLHG 方案中, 避免单位 CO<sub>2</sub> 排放的一次能源消耗可降低到 2.68 GJ/t, 相比传统 CaL-Oxy 捕集工艺下降 33.5%。经济性分析表明, CO<sub>2</sub> 减排成本可从 CaL-Oxy 方案中的 56.6 \$/t 降至 CaL-CLHG 方案中的 34.2~41.6 \$/t。采用 CaL-CLHG 工艺对现有水泥厂进行脱碳是一种技术经济上可行的选择。

**关键词:** 钙循环; 化学链制氢; 水泥脱碳; CO<sub>2</sub> 捕集

中图分类号: TK121 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)12-0180-12

## System assessment of integrating calcium looping and chemical looping hydrogen generation processes for cement plants decarbonization

HE Song<sup>1</sup>, WANG Dan<sup>2</sup>, ZHENG Yawen<sup>1,4</sup>, GAO Lifan<sup>1</sup>, WANG Junyao<sup>3</sup>, YANG Zhi<sup>3</sup>, ZENG Xuelan<sup>1</sup>

(1. Collaborative Innovation Institute of Carbon Neutrality and Green Development, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Power Investment Group Hydrogen Energy Technology Development Co., Ltd., Beijing 100162, China; 3. School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 4. China Shenzhen Gas Corporation Ltd., Shenzhen 518040, China)

**Abstract:** Zero-carbon fuel substitution and CO<sub>2</sub> capture will play a crucial role in the decarbonization of cement plants. This paper proposes an integration scheme that combines the calcium looping process with the chemical looping hydrogen generation process (CaL-CLHG). The CaL-CLHG scheme offers the advantage of recovering waste heat from the cement production process for hydrogen generation. Besides, the CaL-CLHG scheme avoids the power consumption associated with air separation in the traditional calcium looping process (CaL-Oxy). Results indicate that the specific primary energy consumption for CO<sub>2</sub> avoided can be achieved at 2.68 GJ/t in the CaL-CLHG scheme. This represents a reduction of 33.5% compared to the CaL-Oxy scheme. Economic analysis indicates that the cost of CO<sub>2</sub> avoided can be reduced from 56.6 \$/t in the CaL-Oxy scheme to the range of 34.2-41.6 \$/t in the CaL-CLHG scheme. In conclusion, adopting the CaL-CLHG process for the decarbonization of existing cement plants presents a techno-economically feasible option.

**Key words:** calcium looping; chemical looping hydrogen production; cement decarbonization; CO<sub>2</sub> capture

收稿日期: 2023-11-30; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24102301

基金项目: 中国博士后科学基金面上资助项目 (2024M752134); 中国博士后科学基金特别资助项目 (2024T170587)

作者简介: 何松 (1994—), 男, 江西丰城人, 博士。Email: hesong@gdut.edu.cn

通讯作者: 郑雅文 (1993—), 女, 四川眉山人, 博士。Email: zyw941314@163.com

引用格式: 何松, 王丹, 郑雅文, 等. 耦合化学链制氢与钙循环过程实现水泥厂脱碳的系统性能评估 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(12): 180-191.

HE Song, WANG Dan, ZHENG Yawen, et al. System assessment of integrating calcium looping and chemical looping hydrogen generation processes for cement plants decarbonization [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 180-191.



## 0 引言

水泥行业脱碳是实现碳中和目标的重要挑战,当前每吨水泥熟料的平均  $\text{CO}_2$  排放量为  $831 \text{ kg}^{[1]}$ 。在水泥生产过程中,石灰石通过煅烧分解成  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ 。石灰石的煅烧和化石燃料燃烧对应的单位熟料产品排放分别约为  $560 \text{ kg/t}$  和  $270 \text{ kg/t}^{[2]}$ 。此外,水泥生产过程中的电力消耗也会引入额外的间接排放。目前水泥生产过程减排的主要方式包括提高能效、使用替代燃料、应用替代原料和降低熟料水泥比等方式<sup>[3]</sup>。鉴于石灰石煅烧和化石燃料燃烧占  $\text{CO}_2$  排放的比例高达 80% 以上,采用零碳燃料以及碳捕集与封存 (CCS) 对实现大幅减排和进一步实现全球气候变化目标至关重要。

氢气与化石燃料混合掺烧后可减少水泥生产中的  $\text{CO}_2$  排放而备受关注。JUANGSA 等<sup>[4]</sup>将氨裂解与氢燃烧过程相结合,为熟料生产提供热能,实现了 44% 的  $\text{CO}_2$  减排。EMAM 等<sup>[5]</sup>建议使用现场制氢,部分与天然气混合,以满足水泥窑的热能需求,与煤基水泥窑生产相比,可减少 15.0%~19.6%。WILLIAMS 等<sup>[6]</sup>探索了水泥厂深度脱碳的各种方案,用绿色氢气替代化石燃料,并实施带  $\text{CO}_2$  捕集的氧气燃料燃烧。DOMINGUES 等<sup>[7]</sup>对水泥用氢燃料进行了技术经济分析,结果表明通过电解水制氢在经济上并不可行。

受限于氢气混合比和煅烧产生的  $\text{CO}_2$  排放, $\text{CO}_2$  捕集成为水泥生产过程降低  $\text{CO}_2$  排放的必要手段。在  $\text{CO}_2$  捕集技术中,钙循环 (CaL) 被认为具有巨大的减排潜力,其避免  $\text{CO}_2$  排放的成本极具竞争力。在典型的 CaL 过程中,烟气中的  $\text{CO}_2$  在  $600 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$  下被  $\text{CaO}$  吸收,随后在  $850 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$  下通过煅烧释放出来。为满足煅烧过程的热量需求,通常采用富氧燃烧为煅烧过程提供能量。然而,富氧燃烧需要高纯度的氧气,而制备纯氧所需的空气分离装置 (ASU) 能耗以及成本较高。ASU 约占整个工厂支出的 15%,消耗的电力占整个 CaL 系统总电力需求的 40% 以上<sup>[8-9]</sup>。为了在钙循环富氧燃烧 (CaL-Oxy) 工艺中避免空气分离单元的能耗,研究人员提出了钙循环耦合化学链燃烧工艺,具体的集成方案包括 Ca-Cu 循环和通过  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  化学链燃烧过程进行间接加热等<sup>[10-13]</sup>。OZCAN<sup>[14]</sup>在 Ca-Cu 循环过程中加入了间接煅烧过程,以提高空气反应器中释放的热量,与胺洗涤技术相比,减少了 3.5% 的能耗。DUHOUX 等<sup>[15]</sup>利用各种固体循环配置对 Ca-Cu 循环过程进行了敏感性分析。华中科技大学

研究团队<sup>[16-17]</sup>以燃煤烟气为原料,对比了 3 种不同 Ca-Cu 循环方向时系统性能,并进一步研究了复合氧载体材料的循环性能。此外,CaL-CLC 工艺还被用于钢铁厂废气的脱碳,选择焦炉煤气作为燃料<sup>[18]</sup>。

为实现水泥厂化石燃料替代和  $\text{CO}_2$  捕集,我们提出了一种将钙循环和化学链制氢 (CaL-CLHG) 相结合的系统。在这一系统中,水泥生产过程中产生的废热被回收用于产生蒸汽,蒸汽随后在化学链制氢过程中被分解成氢气。产生的氢气可与天然气混合,作为替代燃料。煅烧所需的热量由 CLHG 工艺中的空气反应器提供。在本研究中,将以采用 CaL-Oxy 方案的传统脱碳水泥厂为参考,进行技术经济比较,以评估采用 CaL-CLHG 方案的脱碳水泥厂的经济成本。

## 1 系统描述及评价

### 1.1 无碳捕集的水泥厂

某产量为  $4\,200 \text{ t/d}$  的熟料水泥厂简化工艺流程如图 1 所示。首先,生料在预热器阶段利用煅烧炉出口烟气预热至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,然后进入预煅烧炉,在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  下发生石灰石分解。煅烧炉产生的固体随后进入窑炉,在窑炉中发生进一步的分解、转变和烧结反应,烧结温度达到  $1\,500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。窑中产生的熟料被冷却器中的冷却空气冷却至约  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,同时废气进入煅烧炉。冷却空气和预热器废气都在直接水洗涤器中冷却。为保障立式辊磨机 (VRM) 运行的能量需求,每吨熟料生产需要提供  $1\,762 \text{ kg}$ 、 $176.85 \text{ }^\circ\text{C}$  的热空气<sup>[5]</sup>。

### 1.2 采用 CaL-Oxy 方案的脱碳水泥厂系统

图 2 为采用 CaL-Oxy 工艺的脱碳水泥厂流程示意。在该工厂中,烟气中的  $\text{CO}_2$  被碳化炉中的氧化钙 ( $\text{CaO}$ ) 吸收剂吸收,并在此发生碳化反应。反应结束后,使用旋风分离器将清洁气体与固体分离。然后,来自碳化炉的碳化固体被输送到煅烧炉。在煅烧炉中,采用富氧燃烧为煅烧反应提供能量,其中高纯度氧气通过深冷分离技术获取。在通过煅烧炉和气固旋风分离器后,少量的吸附剂  $\text{CaO}$  被清除并相应补充新鲜碳酸钙,而剩余的吸附剂则被循环回碳化炉,以确保连续运行。在 CaL-Oxy 工艺中,脱碳气体以及煅烧炉出口高温气体显热通过余热锅炉回收发电。余热锅炉出口的气体产物经冷凝、净化和压缩后,可通过管道运输至封存地点。

### 1.3 采用 CaL-CLHG 方案的脱碳水泥厂

图 3 展示了采用 CaL-CLHG 方案的脱碳水泥厂示意。在此过程中,从排出的空气和烟气中回收显热用于产生蒸汽,随后在蒸汽反应器 (SR) 中用于

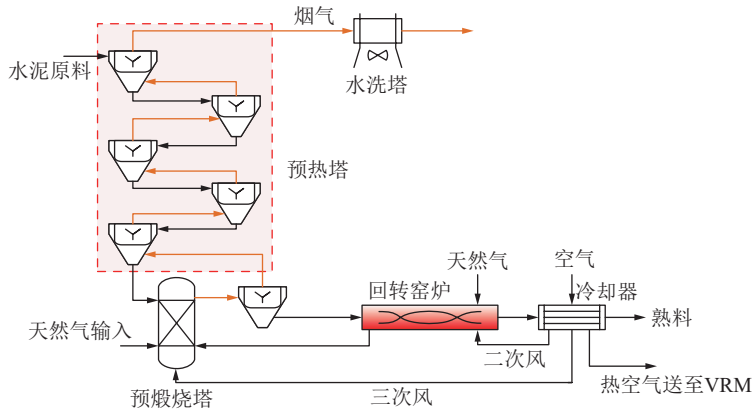


图1 无碳捕集的水泥厂流程

Fig. 1 Schematic diagram of the base cement plant without CO<sub>2</sub> capture

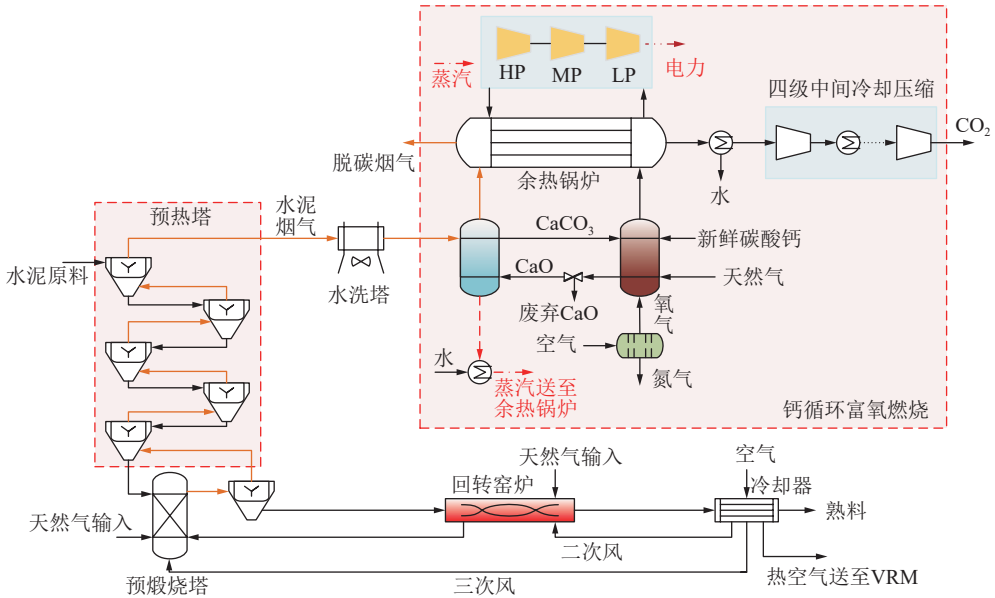


图2 采用CaL-Oxy方案的水泥厂CO<sub>2</sub>捕集系统

Fig. 2 Schematic diagram of the decarbonized cement plant with the CaL-Oxy scheme

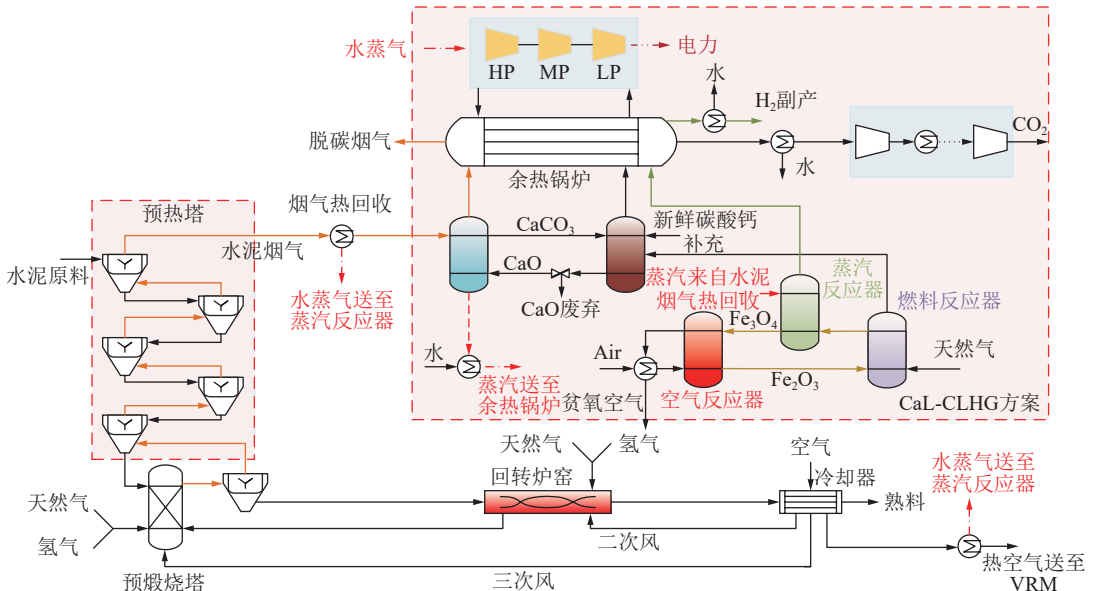


图3 采用CaL-CLHG方案的脱碳水泥厂示意

Fig. 3 Schematic diagram of the decarbonized cement plant with the CaL-CLHG scheme

制氢。在 CLHG 工艺中,天然气在燃料反应器 (FR) 中被氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 载氧体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  则被还原成  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。气固分离后,主要由  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  组成的天然气进入煅烧炉,以促进煅烧反应。还原载氧体被输送到 SR, 在 SR 中,  $\text{FeO}$  被蒸汽氧化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  并产生氢气。在 SR 之后,以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形式存在的氧载体被输送到空气反应器 (AR), 在 AR 中被氧化回  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。空气反应器中产生的反应热为煅烧过程提供热量。贫氧空气被用来预热进入的空气,氧化后的氧气载体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  经气固分离后循环回到燃料反应器 FR。同样,采用余热锅炉回收脱碳烟气、蒸汽反应器出口和煅烧气体产物的高温显热。冷凝后,氢气在水泥厂与天然气混合,  $\text{CO}_2$  则被压缩用于后续运输。考虑到在工业热处理炉中混合氢气和天然气作为燃料的可行性,氢气的混合比例为 20%<sup>[18-20]</sup>。

与 CaL-Oxy 方案相比, CaL-CLHG 方案具有以下几个优点: ① 避免了空气分离和高纯度氧气生产的相关能耗。② 水泥生产过程中产生的废热可回收用于生产蒸汽,回收的蒸汽随后可通过化学链过程转化为蓝氢。③ 天然气的化学能被高效地转化为氢气和高品质热能,实现了化学能梯级利用。

#### 1.4 系统评价准则

为评估脱碳水泥厂的技术经济性能,本文将介绍相关的评价指标,包括  $\text{CO}_2$  当量排放量 ( $e_{\text{clk,eq}}$ )、避免单位  $\text{CO}_2$  排放的一次能源消耗 ( $B_{\text{SPECCA}}$ )、熟料生产成本 ( $C_{\text{clk}}$ ) 和  $\text{CO}_2$  减排成本 ( $C_{\text{CCA}}$ ), 各评价指标的计算方式参考文献 [8]。

$\text{CO}_2$  当量排放量 ( $e_{\text{clk,eq}}$ ) 为水泥窑的直接排放量 ( $e_{\text{clk}}$ ) 和与电力产品输出的间接排放量以及副产品  $\text{H}_2$  输出的间接排放量之和。 $e_{\text{clk,eq}}$  的计算方法如式 (1) 所示。

$$e_{\text{clk,eq}} = e_{\text{clk}} + P_{\text{el,clk}} e_{\text{el}} + M_{\text{H}_2} e_{\text{H}_2} \quad (1)$$

其中,  $P_{\text{el,clk}}$  为单位水泥熟料生产的电力消耗量,  $\text{MWh/t}$ ;  $M_{\text{H}_2}$  为新系统中单位水泥熟料生产的副产品氢气产量,当系统需要额外的电力及氢气输入时,间接排放为正值,反之,当系统额外产出电力及氢气时,间接排放为负值;  $e_{\text{el}}$  和  $e_{\text{H}_2}$  分别为典型电力和氢气生产过程的  $\text{CO}_2$  排放量,本研究选择典型的天然气联合循环发电厂和天然气制氢过程的  $\text{CO}_2$  排放量进行计算  $e_{\text{clk,eq}}$ , 分别为  $385 \text{ kg/MWh}$  和  $10.2 \text{ t/t}$ <sup>[21-22]</sup>。

$$e_{\text{clk,eq}} = \frac{m_{\text{CO}_2,\text{emit}}}{m_{\text{clk}}} \quad (2)$$

式中:  $m_{\text{CO}_2,\text{emit}}$  为水泥厂的  $\text{CO}_2$  排放量,  $\text{kg/s}$ ;  $m_{\text{clk}}$  为熟料产量,  $\text{t/s}$ 。

水泥生产过程的等效能耗 ( $q_{\text{clk,eq}}$ ) 包括直接能耗以及间接能耗,其计算方法如式 (3) 所示。

$$q_{\text{clk,eq}} = q_{\text{clk}} + q_{\text{el,clk}} + q_{\text{H}_2,\text{clk}} \quad (3)$$

式中:  $q_{\text{clk}}$  为直接能耗;  $q_{\text{el,clk}}$  和  $q_{\text{H}_2,\text{clk}}$  分别为与发电和制氢相关的间接能耗,可通过式 (4) 一式 (6) 计算得出。

$$q_{\text{clk}} = \frac{m_{\text{fuel}} Q_{\text{LHV}}}{m_{\text{clk}}} \quad (4)$$

$$q_{\text{el,clk}} = \frac{P_{\text{e,clk}}}{\eta_{\text{el}}} \quad (5)$$

$$q_{\text{H}_2,\text{clk}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{E_{\text{H}_2}} \quad (6)$$

式中:  $m_{\text{fuel}}$  为输入燃料的质量流量;  $Q_{\text{LHV}}$  为输入燃料的低位热值;  $\eta_{\text{el}}$  为所选典型天然气联合循环电厂的发电效率,取 52.5%<sup>[21]</sup>;  $E_{\text{H}_2}$  为所选典型天然气制氢系统的氢气生产能耗,取  $183.7 \text{ MJ/kg}$ <sup>[22]</sup>。

为了比较不同  $\text{CO}_2$  捕集技术的热力学性能,式 (7) 定义了避免单位  $\text{CO}_2$  排放的一次能源消耗 ( $B_{\text{SPECCA}}$ )。  $B_{\text{SPECCA}}$  为与不采用  $\text{CO}_2$  捕集技术的参考水泥厂相比,采用  $\text{CO}_2$  捕集技术的水泥厂为避免  $\text{CO}_2$  排放而额外消耗的能量。

$$B_{\text{SPECCA}} = \frac{q_{\text{clk,eq}} - q_{\text{clk,eq,ref}}}{e_{\text{clk,eq,ref}} - e_{\text{clk,eq}}} \quad (7)$$

式中:  $q_{\text{clk,eq}}$  和  $q_{\text{clk,eq,ref}}$  分别为带  $\text{CO}_2$  捕集的水泥厂和无  $\text{CO}_2$  捕集的参考水泥厂的水泥生产等价能耗;  $e_{\text{clk,eq}}$  和  $e_{\text{clk,eq,ref}}$  分别为有  $\text{CO}_2$  捕集的水泥厂和无  $\text{CO}_2$  捕集的参考水泥厂的  $\text{CO}_2$  当量排放。

引入熟料生产成本 ( $C_{\text{clk}}$ ) 和  $\text{CO}_2$  减排成本 ( $C_{\text{CCA}}$ ) 来评估脱碳水泥厂的经济效益。如式 (8) 和式 (9) 所示,  $C_{\text{clk,wo}}$  和  $C_{\text{clk,w}}$  分别为无  $\text{CO}_2$  捕集的参考水泥厂和带  $\text{CO}_2$  捕集的脱碳水泥厂的熟料生产成本。根据式 (10) 可计算  $\text{CO}_2$  减排成本。

$C_{\text{clk,wo}}$  由投资成本 ( $C_{\text{inv}}$ )、燃料成本 ( $C_{\text{fuel}}$ )、生料成本 ( $C_{\text{RM}}$ )、电力成本 ( $C_{\text{el}}$ ) 和运行维护成本 ( $C_{\text{O\&M}}$ ) 组成。  $C_{\text{clk,w}}$  由投资成本 ( $C_{\text{inv}}$ )、燃料成本 ( $C_{\text{fuel}}$ )、生料成本 ( $C_{\text{RM}}$ )、电力成本 ( $C_{\text{el}}$ )、氢气成本 ( $C_{\text{H}_2}$ )、氧载体成本 ( $C_{\text{OC}}$ )、碳酸钙固体补充成本 ( $C_{\text{makeup}}$ ) 以及运行和维护 ( $C_{\text{O\&M}}$ ) 组成。如果水泥厂存在电力和氢气副产品输出,则需要考虑电力和氢气销售收入 (即负成本)。

$$C_{\text{clk,wo}} = C_{\text{inv}} + C_{\text{fuel}} + C_{\text{O\&M}} + C_{\text{el}} + C_{\text{RM}} \quad (8)$$

$$C_{\text{clk,w}} = C_{\text{inv}} + C_{\text{fuel}} + C_{\text{O\&M}} + C_{\text{el}} + C_{\text{H}_2} + C_{\text{RM}} + C_{\text{makeup}} + C_{\text{OC}} \quad (9)$$

$$C_{\text{CCA}} = \frac{C_{\text{clk,w}} - C_{\text{clk,wo}}}{e_{\text{clk,eq,ref}} - e_{\text{clk,eq}}} \quad (10)$$

如式 (11) 所示,总投资成本通过资本回收系数 ( $C_{\text{CRF}}$ ) 转化为年投资成本,可通过式 (12) 计算。此



外, 固定运行维护成本  $C_{O\&M}$  根据式 (13) 计算, 其中  $X_{O\&M}$  假设为 0.04<sup>[23]</sup>。

$$C_{inv} = C_{CRF} C_{CAPEX} \quad (11)$$

$$C_{CRF} = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (12)$$

$$C_{O\&M} = X_{O\&M} C_{CAPEX} \quad (13)$$

总资本投资 ( $C_{CAPEX}$ ) 主要包括直接设备成本 ( $C_{DPC}$ )、间接设备成本 ( $C_{IPC}$ )、应急费用、承包商费用和流动资本 ( $C_{WC}$ )。表 1 列出了用于计算  $C_{CAPEX}$  的假设。如式 (14) 所示, 各组成部分的资本成本通过比例系数指数进行经验估算。

表 1 水泥厂的直接和间接成本<sup>[24]</sup>

Table 1 Direct and indirect costs of the cement plant configuration<sup>[24]</sup>

项目	数值
设备费用 $C_{EC}$	
管道费用	8% $C_{EC}$
辅助系统和服务费用	12% $C_{EC}$
直接成本 $C_{DPC}$	
电力费用	10% $C_{EC}$
仪器和控制费用	10% $C_{EC}$
土建费用	20% $C_{EC}$
总计	160% $C_{EC}$
工程及监理费用	12% $C_{EC}$
总计 $C_{DPC}$ & $C_{IPC}$	172% $C_{EC}$
间接成本 $C_{IPC}$	
应急费用	10% ( $C_{DPC} + C_{IPC}$ )
承包商费用	10% ( $C_{DPC} + C_{IPC}$ )
固定资产投资 $C_{FCI}$	应急+承包商费用+ $C_{DPC} + C_{IPC}$
周转资金 $C_{WC}$	15% $C_{FCI}$
资本投资总额 $C_{CAPEX}$	$C_{FCI} + C_{WC}$

$$C_E = \frac{X_{CEPCI2023}}{X_{CEPCIref}} C_{ref} \left( \frac{S_E}{S_{ref}} \right)^{f_E} \quad (14)$$

式中:  $C_E$  和  $C_{ref}$  分别为按  $S_E$  和  $S_{ref}$  计算的设备成本;  $f_E$  为设备比例系数;  $X_{CEPCI2023}$  和  $X_{CEPCIref}$  分别为 2023 年和基准年的化学工程设备成本指数 (CEPCI)。

对于热耦合反应器, 根据反应器之间的热量传递特性进行修改, 以估算设备成本 (式 (15))。热耦合反应器总成本中与传热表面相关的部分  $\alpha$ , 假设为 0.85<sup>[25]</sup>。

$$C_{E-CaL} = \alpha C_{E-Convective} + (1-\alpha) C_{E-Indirect\ calciner} + (1-\alpha) C_{E-Carbonator} \quad (15)$$

式中:  $C_{E-Convective}$ 、 $C_{E-Indirect\ calciner}$ 、 $C_{E-Carbonator}$  分别为对流传递、间接加热煅烧炉和碳化炉的成本。

## 2 系统建模及模型验证

### 2.1 无碳捕集的基础水泥厂

熟料工艺模型由五级预热塔、预煅烧炉、回转窑、熟料冷却器和水洗涤器组成。假定该工艺在大气压力下运行, 各阶段之间无压降。在该模型中, 忽略熟料生产过程中固体材料分布的影响。熟料由  $C_2S$  ( $2CaO \cdot SiO_2$ )、 $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ )、 $C_3A$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) 和  $C_4AF$  ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) 组成<sup>[26]</sup>。由于 Aspen 数据库中缺乏  $C_4AF$  的物性数据, 同时考虑到其在熟料成分中所占比例较小, 因此忽略熟料中  $C_4AF$  的形成<sup>[26]</sup>。

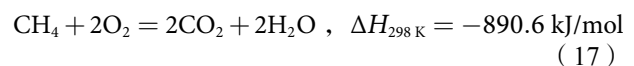
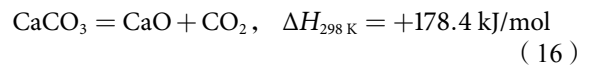
在预热塔的 5 个阶段中, 每个阶段都有一个旋风分离器, 旋风分离器内不存在化学反应, 旋风分离器采用 SSPLIT 模块进行模拟, 模拟所需的气固分离效率见表 2。此外, 系统还采用 SSPLIT 模块来模拟静电除尘器, 其气固分离效率为 99.9%<sup>[27]</sup>。烟气内水蒸汽的冷凝使用热交换器和闪蒸分离器进行模拟。在水洗涤器中, 烟气被冷却至 40 °C<sup>[27]</sup>。

表 2 旋风分离器的气固分离效率<sup>[27]</sup>

Table 2 Cyclones solid-gas separation efficiency<sup>[27]</sup>

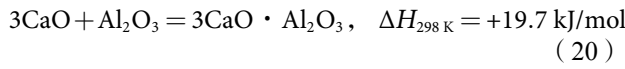
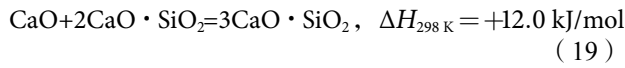
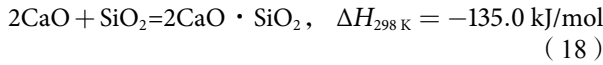
项目	分离效率/%
第 1 阶段	95.20
第 2 阶段	86.01
第 3 阶段	85.97
第 4 阶段	85.74
第 5 阶段	75.60

生料在预煅烧炉中的分解是通过 RStoic 反应器模拟的, 其中,  $CaCO_3$  被分解成  $CaO$  和  $CO_2$ 。煅烧反应见式 (16)。在预煅烧炉中, 天然气与预热的二级和三级空气一起燃烧, 为煅烧反应提供热量。主要燃烧反应如式 (17) 所示。为确保天然气完全燃烧, 需要调整 3 次空气的过量比例, 并将预煅烧炉烟气中的  $O_2$  摩尔分数保持在 1%<sup>[28]</sup>。



在气固旋风分离器之后, 采用了 3 个逆流的 RStoic 反应器来模拟窑内熟料形成的各个阶段, 包括分解、过渡和烧结。在分解阶段,  $CaCO_3$  发生分解, 导致  $C_2S$  的初步形成。形成  $C_2S$  的反应见式

(18)。分解阶段之后,  $C_3S$  和  $C_3A$  在过渡和烧结阶段形成, 如式 (19) 和式 (20) 所示。主要反应的转化率详见表 3。为满足窑炉的热量需求, 天然气与二次空气一起燃烧, 窑炉烟气中的氧气摩尔分数保持在 6.5%。随后, 来自水泥窑的熟料被冷却, 以预热生料磨的二次空气、三次空气和排风。熟料冷却器使用热交换器建模。二次空气和三次空气的质量流量分别根据窑炉烟气和预分解烟气中的氧气摩尔分数进行调整。表 4 列出了本研究与之前研究在热负荷和  $CO_2$  直接排放分布方面的差异。热负荷和  $CO_2$  排放的相对误差证明了本研究使用的模拟模型的可靠性。

表 3 不同阶段的主要反应转化率<sup>[9]</sup>Table 3 Main reaction conversion ratios during different stages in the kiln<sup>[9]</sup>

反应	转化组分	转化率/%
$C_2S$ 生成	$SiO_2$	100.0
$C_3S$ 生成	$C_2S$	82.5
$C_3A$ 生成	$Al_2O_3$	50.7

表 4 水泥厂模拟结果对比

Table 4 Comparison of cement plant simulation results

项目	本模型结果	参考研究 <sup>[28]</sup>
窑炉热耗/( $GJ \cdot t^{-1}$ )	1.40	1.31 ~ 1.40
预煅烧炉热耗/( $GJ \cdot t^{-1}$ )	1.85	1.74 ~ 1.98
总热耗/( $GJ \cdot t^{-1}$ )	3.25	3.14 ~ 3.29
直接 $CO_2$ 排放量/( $t \cdot t^{-1}$ )	0.72	0.73 ~ 0.74

## 2.2 钙循环过程

在钙循环过程中, 来自水泥厂的烟气被冷却后进入碳化炉, 碳化反应在  $600 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度和大气压力下进行, 由式 (21) 表示。吸收能力取决于  $CaO$  的平均转化率, 因此碳化炉使用 RStoic 反应器进行建模<sup>[29-30]</sup>。随后,  $CaCO_3$  在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧炉中煅烧。在 CaL-Oxy 方案中, 天然气和高纯度氧气进入煅烧炉中, 天然气在煅烧炉中燃烧, 为煅烧反应提供必要的热量。煅烧反应和纯氧燃烧反应都在高温下进行, 有利于反应达到化学平衡。煅烧炉反应器

采用 RGibbs 反应器建模<sup>[31]</sup>。为简化模型, CaL-Oxy 方案中的 ASU 过程被视为黑箱, 能耗和氧气纯度引用文献资料<sup>[32-33]</sup>。通过在 Aspen 中对 CaL-Oxy 方案模拟一个典型的烟气脱碳过程, 并与现有文献进行了比较, 结果见表 5。模拟结果显示本研究与之前的研究有很好的 consistency。

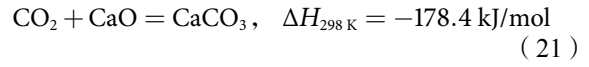


表 5 CaL 方案模型验证结果

Table 5 Validation of the CaL process simulation

项目	参考研究 <sup>[29]</sup>	本模型结果
碳化炉工作温度/ $^\circ\text{C}$	650	650
煅烧炉工作温度/ $^\circ\text{C}$	900	900
碳化炉捕集效率/%	85	85
燃料消耗/MW	213.9	215.0
烟气 $CO_2$ 捕集量/( $kg \cdot s^{-1}$ )	27.2	27.2
$CO_2$ 纯度/%	97.1	96.6

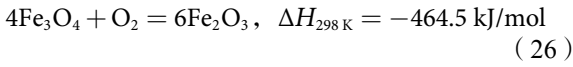
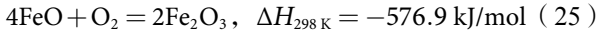
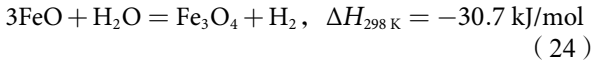
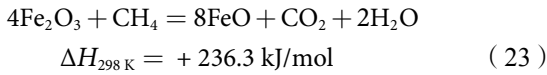
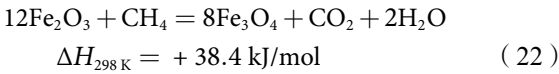
## 2.3 化学链制氢过程

本模型中 FR 为逆流移动床反应器, 由于五级 RGibbs 反应器模型可以准确模拟逆流移动床反应器的实验结果, 因此选用 RGibbs 模型进行建模<sup>[34]</sup>。FR 中发生的主要反应如式 (22) 和式 (23) 所示。为保证天然气的氧化同时满足掺混氢气产量的要求,  $Fe_2O_3$  与入口天然气摩尔比设置为 0.9。SR 和 AR 也采用 RGibbs 模型进行建模<sup>[35]</sup>, 发生的主要反应如式 (24) 一式 (26) 所示。为了使 SR 的氧载体氧化充分, 在 AR 中设置过量的空气, 其过量空气系数为 1.1<sup>[36]</sup>。CaL-CLHG 方案中天然气输入量由煅烧过程的热量需求决定。表 6 列出了本研究与之前研究的对比, 模拟结果具有良好的一致性。

表 6 CLHG 方案模型验证结果

Table 6 Model validation of CLHG process

项目	参考研究 <sup>[35]</sup>	本模型结果
FR操作温度/ $^\circ\text{C}$	850	850
FR出口 $CO_2$ 摩尔分数/%	67.0	67.0
FR出口水蒸汽摩尔分数/%	33.0	33.0
SR操作温度/ $^\circ\text{C}$	750	750
SR出口 $Fe_3O_4$ 质量分数/%	100	100
AR热负荷/MW	0	0
AR出口 $Fe_2O_3$ 质量分数/%	100	100



## 2.4 其他工艺和主要运行参数

发电过程包括蒸汽涡轮机、热力耦合机组和水泵。Compr 模块用于模拟蒸汽轮机, Pump 模块用于在朗肯循环中对水加压。MheatX 块模拟 HRSG 单元内的热交换。四级中间冷却二氧化碳压

缩过程采用 Multi-Compr 模块建模, 出口压力为 11.0 MPa<sup>[37]</sup>。表 7 列出了这些脱碳水泥厂的主要运行参数。

## 3 系统性能分析

### 3.1 能耗分析

表 8 详细比较了新系统和参考系统之间的排放和能耗。在基础水泥厂系统中, 直接和间接排放量分别为 717.75 和 34.65 kg/t, 熟料生产的等效能耗为 3.86 GJ/t。为了评估不同碳捕集方案之间的能耗, 设定直接排放烟气的 CO<sub>2</sub> 捕集率为 90%。通过部署碳捕集后, 水泥厂的直接排放量减少到 71.78 kg/t。

在 CaL-Oxy 方案中, 在碳捕集单元需供应 4.91 kg/s 的天然气。通过回收 CaL-Oxy 装置的高温

表 7 本研究系统和参考系统的主要运行参数

Table 7 Main operating parameters in the proposed and reference systems

项目	参数
原料	输入天然气 摩尔分数: CH <sub>4</sub> (94.0%)、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (2.4%)、C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (0.8%)、C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (0.3%)、C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (0.1%); N <sub>2</sub> (2.0%)、CO <sub>2</sub> (0.3%); 低位热值: 47.8 MJ/kg; 天然气输入的温度和压力: 25 °C 和 0.101 3 MPa <sup>[28]</sup>
	输入生料 质量分数: CaCO <sub>3</sub> (79.47%)、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.49%)、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.70%)、SiO <sub>2</sub> (14.34%); 生料入口温度: 25 °C <sup>[5]</sup>
	补充吸附剂组成 100%CaCO <sub>3</sub> ; 补充吸附剂温度: 25 °C; 补充率: 2.0% <sup>[38-39]</sup>
基础水泥厂	热损失 预热塔: 19.0 kJ/kg; 预分解炉: 43.5 kJ/kg; 回转窑炉: 180.0 kJ/kg <sup>[27]</sup>
	电量消耗 90 kWh/t <sup>[28]</sup>
	预热塔 预热温度: 800 °C <sup>[5]</sup>
	预煅烧炉 煅烧温度: 900 °C, 操作压力: 0.101 3 MPa; CaCO <sub>3</sub> 转化率: 70%; 预煅烧炉出口烟气 O <sub>2</sub> 体积分数: 1.0% <sup>[26, 28]</sup>
	回转窑炉 操作压力: 0.101 3 MPa; 分解温度: 1 100 °C; 转化温度: 1 300 °C, 烧结温度: 1 500 °C; 窑炉烟气中 O <sub>2</sub> 体积分数: 6.5% <sup>[26, 28]</sup>
	熟料冷却器 热空气温度: 340 °C, 熟料出口温度: 100 °C, 二次风温度: 1 050 °C, 三次风温度: 900 °C <sup>[5]</sup>
水洗塔 烟气冷却温度: 40 °C <sup>[23]</sup>	
CO <sub>2</sub> 捕集单元	碳化炉 碳化压力: 0.101 3 MPa, 碳化温度: 650 °C <sup>[40-41]</sup> , CaO 平均转化率: 0.2 <sup>[29-30]</sup>
	煅烧炉 煅烧温度: 900 °C, 操作压力: 0.101 3 MPa <sup>[36]</sup>
	余热锅炉 三压再热, 蒸汽压力: 12.60/2.60/0.55 MPa, 蒸汽温度: 566 °C, 蒸汽轮机的等熵效率: 0.88/0.89/0.87, 凝结压力: 0.004 7 MPa, 烟气出口温度: 104 °C, H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 混合物出口温度: 80 °C <sup>[42-43]</sup>
	空气分离过程 深冷分离技术, 电耗: 180 kWh/t, O <sub>2</sub> 纯度: 95% <sup>[32-33]</sup>
	空气预热器 出口空气温度: 80 °C
	空气反应器 操作温度: 1 050 °C, 操作压力: 0.101 3 MPa, 空气过量系数: 1.1
	燃料反应器 绝热, 操作压力: 0.101 3 MPa, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NG 当量比: 0.9, 气体产物出口温度: 1 070 °C
	蒸汽发生器 绝热, 操作压力: 0.101 3 MPa, 进口蒸汽温度: 120 °C, 气体产物出口温度: 993 °C
	水泥烟气废热回收 烟气和排风出口温度: 120 °C
CO <sub>2</sub> 纯化压缩 四级压缩中间冷却, 出口压力: 11.0 MPa <sup>[37]</sup>	

表8 CO<sub>2</sub>排放与能量分析Table 8 CO<sub>2</sub> emission and energy analysis

项目	基础水泥厂	CaL-Oxy方案	CaL-CLHG方案	
直接排放 $e_{\text{clk}}/(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	717.75	71.78	71.78	
CO <sub>2</sub> 排放	发电相关的间接排放 $/(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	34.65	-67.00	-130.40
	产氢相关的间接排放 $/(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	0	0	-32.98
	当量排放 $e_{\text{clk,eq}}/(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	752.40	4.78	-91.60
	预煨烧炉输入天然气 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	1.88	1.88	1.75
回转窑炉输入天然气 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	1.42	1.42	1.33	
能量输入	CO <sub>2</sub> 捕集单元输入天然气 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	0	4.91	6.12
	总输入天然气 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	3.30	8.21	9.20
	直接能耗 $q_{\text{clk}}/(\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1})$	3.25	8.07	9.04
	基础水泥厂耗电量/MW	15.75	15.75	15.75
发电量	HRSG单元发电量/MW	0	-79.25	-95.88
	ASU单元耗电量/MW	0	12.67	0
	CO <sub>2</sub> 压缩耗电量/MW	0	20.37	20.87
	净电力输出/MW	15.75	-30.45	-59.27
	与发电相关的间接能耗 $q_{\text{el,d}}/(\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1})$	0.62	-1.19	-2.32
H <sub>2</sub> 产量	回转窑炉H <sub>2</sub> 消耗 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	0	0	0.039
	预煨烧炉H <sub>2</sub> 消耗 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	0	0	0.052
	CLHG单元H <sub>2</sub> 产量 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	0	0	-0.248
	副产H <sub>2</sub> 量 $/(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$	0	0	-0.157
	与制氢相关的间接能耗 $q_{\text{H}_2,\text{clk}}/(\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1})$	0	0	-0.60
	等效能耗 $q_{\text{clk,eq}}/(\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1})$	3.86	6.87	6.12
	$B_{\text{SPECCA}}/(\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1})$		4.03	2.68

显热,可产生 79.25 MW 的电力。ASU、基础水泥厂和 CO<sub>2</sub> 压缩等将消耗 48.80 MW 电力,因此 CaL-Oxy 方案净发电量为 30.45 MW。采用 CaL-Oxy 方案的水泥厂净发电量的间接排放量为-67.00 kg/t,等效能耗为-1.19 GJ/t。因此,采用 CaL-Oxy 方案的脱碳水泥厂的  $B_{\text{SPECCA}}$  为 4.03 GJ/t。

在 CaL-CLHG 方案中,捕集单元天然气的输入量为 6.12 kg/s。捕集单元可产生氢气 0.248 kg/s,发电量为 95.88 MW。在满足混合氢以及 CO<sub>2</sub> 压缩和基础水泥厂的电力需求后,净电力输出为 59.27 MW,

副产氢为 0.157 kg/s。电力输出和副产氢气的间接减排量分别为:发电减排 130.40 kg/t,制氢减排 32.98 kg/t。采用 CaL-CLHG 方案脱碳水泥厂的等效排放量为-91.60 kg/t。此外,净电力输出和氢气副产品导致与电力生产相关的等效能耗为-2.32 GJ/t,与氢气生产相关的等效能耗为-0.60 GJ/t。因此,采用 CaL-CLHG 方案的脱碳水泥厂的总等效能耗和  $B_{\text{SPECCA}}$  分别为 6.12 和 2.68 GJ/t。通过用氢气副产品部分替代基础水泥厂的天然气,提高预分解窑和窑炉中的氢气掺混率可降低烟气中的 CO<sub>2</sub> 体积分数。因此,在相同的直接排放水平下,从烟气中捕获的 CO<sub>2</sub> 减少,从而降低了捕获过程的能耗。

与 CaL-Oxy 方案相比,CaL-CLHG 方案需要额外输入 0.97 kg/s 的天然气,但净发电量增加了 28.82 MW,氢气副产品增加了 0.157 kg/s。在 CaL-CLHG 方案中,通过利用空气氧化反应取代富氧燃烧供热,可避免 ASU 的 12.67 MW 的电力消耗,从而增加净电力输出。电力输出的增加有助于减少与电力相关的间接碳排放,可从-67.00 减少到-130.40 kg/t。此外,通过回收水泥生产过程中产生的废热来生产蒸汽并用于水铁反应制氢,还可以生产 18.84 MW 的蓝氢作为副产品。这一额外的氢气产出使 CaL-CLHG 方案的脱碳水泥厂与氢气生产相关的间接排放量减少了 32.98 kg/t。总之,通过避免空气分离的能源消耗和利用余热回收制氢,提高了捕集单元中化学能利用的热力学效率。能效的提高可以使当量排放量从 CaL-Oxy 方案中的 4.78 kg/t 减少到 CaL-CLHG 方案中的-91.60 kg/t,而当量能耗则从 CaL-Oxy 方案中的 6.87 GJ/t 减少到 CaL-CLHG 方案中的 6.12 GJ/t。因此, $B_{\text{SPECCA}}$  可从 CaL-Oxy 方案中的 4.03 GJ/t 减少到 CaL-CLHG 方案中的 2.68 GJ/t。

### 3.2 经济性分析

各设备的参考成本见表 9。为评估采用 CaL-CLHG 方案的脱碳水泥厂的经济可行性,根据工艺模拟结果进行了初步经济分析。表 10 比较了 CaL-Oxy 和 CaL-CLHG 方案所需的额外设备投资情况。与基础水泥厂相比,CaL-Oxy 方案中捕集单元的额外投资为  $178.46 \times 10^6$  \$,CaL-CLHG 方案中捕集单元的额外投资为  $191.95 \times 10^6$  \$。在比较 2 种方案的设备成本分布时,尽管 CaL-CLHG 方案避免了对 ASU 装置投资的  $86.80 \times 10^6$  \$,但采用间接加热会导致钙循环装置的投资增加  $54.66 \times 10^6$  \$。此外,CLHG 机组的设备费用增加了  $9.89 \times 10^6$  \$。与 CaL-Oxy 方案相比,CaL-CLHG 方案的天然气处理要求更高,因此包括 HRSG 装置和蒸汽循环装置在内的其他装置的总投资增加了  $11.49 \times 10^6$  \$。因此,CaL-CLHG 方



表9 设备费用假设

Table 9 Equipment cost assumptions

部件	参数	参考年份	汇率	$f_E$	$X_{CEPCI}$	文献
水泥厂	产量为4 200 t/d, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $353.7 \times 10^6$ \$	2019	1	0.65	607.5	[28]
碳化炉	热负荷为1 027 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $353.7 \times 10^6$ €	2019	0.89	0.98	607.5	[44]
煅烧炉	出口流量为838.6 m <sup>3</sup> /s, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $13.6 \times 10^6$ €	2019	0.89	0.98	607.5	[44]
ASU	氧气产量为2 717 t/d, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $101.2 \times 10^6$ \$	2021	1	0.6	699.7	[45]
间接煅烧炉	热负荷为1 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $0.324 \times 10^6$ A\$	2023	1.55	0.65	607.5	[44]
反应器换热面	热负荷为496.9 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $130.5 \times 10^6$ A\$	2023	1.55	0.85	607.5	[44]
CLHG 反应单元	燃料输入为611.6 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $5.69 \times 10^6$ \$	2014	1	0.8	576.1	[46]
预热器	热负荷为156 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $6.54 \times 10^6$ €	2019	0.89	1	607.5	[44]
HRSO	热负荷为156 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $6.54 \times 10^6$ €	2019	0.89	1	607.5	[44]
蒸汽循环	输出电力为200 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $56.62 \times 10^6$ €	2019	0.89	0.67	607.5	[44]
吸附剂处理	排放质量流量为3.68 kg/s, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $1.09 \times 10^6$ €	2019	0.89	0.64	607.5	[44]
固体冷却	热负荷为1 027 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $353.7 \times 10^6$ €	2019	0.89	0.98	607.5	[44]
CO <sub>2</sub> 提纯及压缩	耗电量为13 MW, 参考投资 $C_{ref}$ 为 $18.77 \times 10^6$ A\$	2023	1.55	0.66	797.9	[47]

表10 设备费用分析

Table 10 Equipment cost contributions

费用/(10 <sup>6</sup> \$)	基础水泥厂	CaL-Oxy 方案	CaL-CLHG 方案
水泥厂	89.02	89.02	89.02
钙循环	0	12.90	67.56
CLHG单元	0	0	9.89
ASU单元	0	86.80	0
HRSO单元	0	5.60	10.46
蒸汽循环	0	45.12	51.54
固体废弃物处理	0	12.63	12.46
固体冷却	0	1.85	1.81
CO <sub>2</sub> 提纯及压缩	0	16.36	16.78
总设备费用	89.02	267.48	280.97

案中捕集单元的总设备成本比 CaL-Oxy 方案高  $13.49 \times 10^6$  \$。

表 11 列出了固定投资和可变成本的计算假设。在 CaL-Oxy 方案和 CaL-CLHG 方案中, 包括电力和氢气在内的副产品净出口均被视为利润。如图 4 所示, 基本水泥厂的熟料生产成本为 47.5 \$/t。配备碳捕集单元后, 在 CaL-Oxy 方案中, 熟料生产成本增加到 92.7 \$/t, 相应的减排成本为 56.6 \$/t。基本水泥厂、脱碳水泥厂与 CaL-Oxy 方案的成本对比表

明, 虽然售电带来了 13.1 \$/t 的利润, 但投资成本和燃料成本的增加导致了 CaL-Oxy 方案中熟料生产成本的增加。在 CaL-CLHG 方案中, 当 H<sub>2</sub> 的价格为 2 \$/kg 时, 配备碳捕集单元导致熟料生产成本增加到了 80.7 \$/t, 相应的减排成本为 37.9 \$/t。当氢气价格为 1-3 \$/kg H<sub>2</sub> 时, 对应的减排成本为 34.2 ~

表11 经济性评估的主要假设

Table 11 Main assumptions of economic estimation

项目	数值	文献
使用寿命/a	30	[19]
贴现率/%	12	[19]
$C_{CRF}$	0.124	[19]
容量系数	0.85	[19]
$X_{O\&M}$	0.04	[19]
CaCO <sub>3</sub> 价格/( $\$ \cdot t^{-1}$ )	22.4	[21]
电价/( $\$ \cdot MWh^{-1}$ )	75	[40]
铁基载氧体价格/( $\$ \cdot t^{-1}$ )	740	[48]
铁基载氧体寿命/h	1 315	[48]
天然气价格/( $\$ \cdot GJ^{-1}$ )	2	[49]
水泥原料价格/( $\$ \cdot t^{-1}$ )	3.87	[50]
氢气价格/( $\$ \cdot kg^{-1}$ )	1 ~ 3	[51]

41.6 \$/tCO<sub>2</sub>。与 CaL-Oxy 方案相比, CaL-CLHG 方案中更多的副产品销售利润导致熟料生产成本和减排成本的下降。

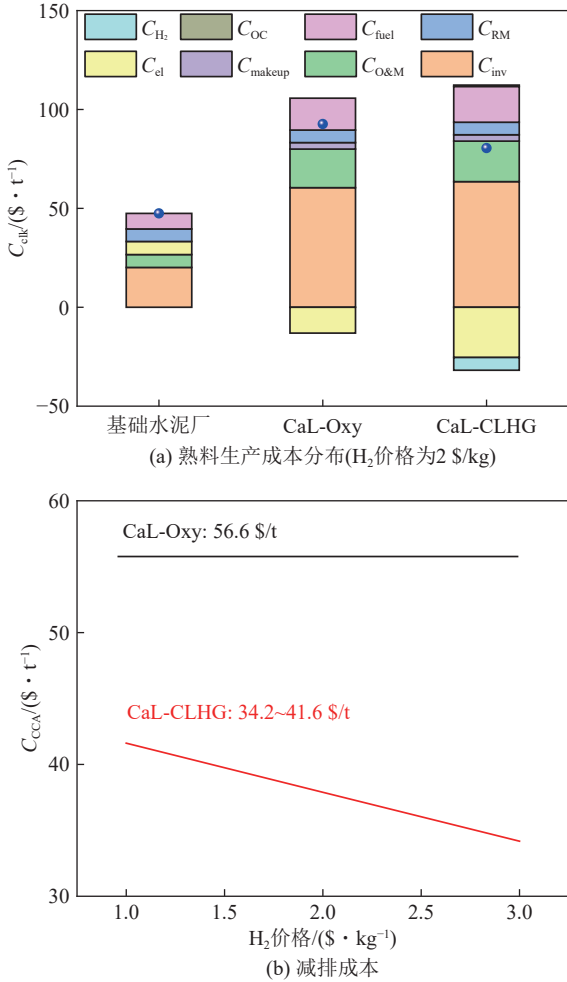


图4 不同技术方案的熟料生产成本分布和减排成本

Fig. 4  $C_{dk}$  contributions and  $C_{CCA}$  among different scenarios

## 4 结 论

1) 所提出的 CaL-CLHG 方案中, 水泥脱碳的避免单位 CO<sub>2</sub> 排放的一次能源消耗 2.68 GJ/t, 而传统钙循环脱碳能耗为 4.03 GJ/t, 能耗的减少是由于避免了空气分离所需的能量, 并回收了水泥生产过程废热用于制氢, 从而提高了发电量和氢气副产品的生成量。与能源有关的副产品的产量提升使等效能耗减少了 0.75 GJ/t, 等效排放减少了 96.38 kg/t。

2) 经济分析表明, 氢气和电力的产品输出带来的利润可以覆盖设备投资增加的成本, 从而降低了 CaL-CLHG 方案的减排成本。在 CaL-Oxy 方案中, CO<sub>2</sub> 减排成本为 56.60 \$/t, 而在 CaL-CLHG 方案中, 当 H<sub>2</sub> 价格为 1 ~ 3 \$/kg 时, CO<sub>2</sub> 减排成本可降低至 34.2 ~ 41.6 \$/t。

因此, 通过 CaL-CLHG 工艺捕集 CO<sub>2</sub> 将为现有

水泥厂的脱碳提供技术经济上可行的替代方案。

## 参考文献 (References):

- [1] NHUCHHEN D R, SIT S P, LAYZELL D B. Alternative fuels co-fired with natural gas in the pre-calciner of a cement plant: Energy and material flows[J]. *Fuel*, 2021, 295: 120544.
- [2] NEHDI M L, MARANI A, ZHANG L. Is net-zero feasible: Systematic review of cement and concrete decarbonization technologies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 191: 114169.
- [3] SALAS D A, RAMIREZ A D, RODRÍGUEZ C R, et al. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: A literature review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 113: 114–122.
- [4] JUANGSA F B, CEZELIANO A S, DARMANTO P S, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen utilization as alternative fuel in cement production[J]. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2022, 42: 23–31.
- [5] EL-EMAM R S, GABRIEL K S. Synergizing hydrogen and cement industries for Canada's climate plan—case study[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2021, 43(23): 3151–3165.
- [6] WILLIAMS F, YANG A D, NHUCHHEN D R. Decarbonisation pathways of the cement production process via hydrogen and oxy-combustion[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 300: 117931.
- [7] DOMINGUES B C, SANTOS D M F, MATEUS M, et al. Techno-economic analysis of cement decarbonization techniques: Oxygen enrichment vs. hydrogen fuel[J]. *Hydrogen*, 2024, 5(1): 59–69.
- [8] DE LENA E, ARIAS B, ROMANO M C, et al. Integrated calcium looping system with circulating fluidized bed reactors for low CO<sub>2</sub> emission cement plants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2022, 114: 103555.
- [9] HAAF M, ANANTHARAMAN R, ROUSSANALY S, et al. CO<sub>2</sub> capture from waste-to-energy plants: techno-economic assessment of novel integration concepts of calcium looping technology[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 162: 104973.
- [10] FERNÁNDEZ J R, ABANADES J C. CO<sub>2</sub> capture from the calcination of CaCO<sub>3</sub> using iron oxide as heat carrier[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 1211–1217.
- [11] FERNÁNDEZ J R, MARTÍNEZ I, ABANADES J C, et al. Conceptual design of a Ca–Cu chemical looping process for hydrogen production in integrated steelworks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(16): 11023–11037.
- [12] MARTÍNEZ I, ROMANO M C, FERNÁNDEZ J R, et al. Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO<sub>2</sub> capture based on a novel Ca/Cu chemical loop[J]. *Applied Energy*, 2014, 114: 192–208.
- [13] RIVA L, MARTÍNEZ I, MARTINI M, et al. Techno-economic analysis of the Ca–Cu process integrated in hydrogen plants with CO<sub>2</sub> capture[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018,

- 43(33): 15720–15738.
- [14] OZCAN D C, MACCHI A, LU D Y, et al. Ca–Cu looping process for CO<sub>2</sub> capture from a power plant and its comparison with Ca-looping, oxy-combustion and amine-based CO<sub>2</sub> capture processes[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 43: 198–212.
- [15] DUHOUX B, MEHRANI P, LU D Y, et al. Combined calcium looping and chemical looping combustion for post-combustion carbon dioxide capture: Process simulation and sensitivity analysis[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(10): 1158–1170.
- [16] 王小雨, 赵海波. 基于 Ca-Cu Looping 的燃烧后碳捕集系统的过程模拟和 $\Delta$ 分析 [J]. 燃烧科学与技术, 2019, 25(1): 1–10.  
WANG Xiaoyu, ZHAO Haibo. Process simulations and exergy analysis of Ca-Cu looping for post-combustion CO<sub>2</sub> capture system[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2019, 25(1): 1–10.
- [17] MA J C, MI Y J, WANG F, et al. Ca- and Ba-decorated CuO oxygen carriers for *in situ* dechlorination in chemical looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(19): 18898–18908.
- [18] MARTÍNEZ I, FERNÁNDEZ J R, ABANADES J C, et al. Integration of a fluidised bed Ca–Cu chemical looping process in a steel mill[J]. *Energy*, 2018, 163: 570–584.
- [19] OZTURK M, DINCER I. Utilization of waste heat from cement plant to generate hydrogen and blend it with natural gas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(48): 20695–20704.
- [20] MAYRHOFER M, KOLLER M, SEEMANN P, et al. Assessment of natural gas/hydrogen blends as an alternative fuel for industrial heat treatment furnaces[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(41): 21672–21686.
- [21] KHOJASTEH SALKUYEH Y, SAVILLE B A, MACLEAN H L. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(30): 18894–18909.
- [22] DE LENA E, SPINELLI M, MARTÍNEZ I, et al. Process integration study of tail-end Ca-Looping process for CO<sub>2</sub> capture in cement plants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 67: 71–92.
- [23] WANG D D, LI S, LIU F, et al. Post combustion CO<sub>2</sub> capture in power plant using low temperature steam upgraded by double absorption heat transformer[J]. *Applied Energy*, 2018, 227: 603–612.
- [24] CHIRONE R, PAULILLO A, COPPOLA A, et al. Carbon capture and utilization *via* calcium looping, sorption enhanced methanation and green hydrogen: A techno-economic analysis and life cycle assessment study[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125255.
- [25] HANAK D P, MANOVIC V. Economic feasibility of calcium looping under uncertainty[J]. *Applied Energy*, 2017, 208: 691–702.
- [26] WANG L C, SHI B. Coupled oxygen-enriched combustion in cement industry CO<sub>2</sub> capture system: Process modeling and exergy analysis[J]. *Processes*, 2024, 12(4): 645.
- [27] FARIA D G, CARVALHO M M O, NETO M R V, et al. Integrating oxy-fuel combustion and power-to-gas in the cement industry: A process modeling and simulation study[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2022, 114: 103602.
- [28] NHUCHHEN D R, SIT S P, LAYZELL D B. Decarbonization of cement production in a hydrogen economy[J]. *Applied Energy*, 2022, 317: 119180.
- [29] SCHAKEL W, HUNG C R, TOKHEIM L A, et al. Impact of fuel selection on the environmental performance of post-combustion calcium looping applied to a cement plant[J]. *Applied Energy*, 2018, 210: 75–87.
- [30] PASCUAL S, LISBONA P, BAILERA M, et al. Design and operational performance maps of calcium looping thermochemical energy storage for concentrating solar power plants[J]. *Energy*, 2021, 220: 119715.
- [31] ALOVISIO A, CHACARTEGUI R, ORTIZ C, et al. Optimizing the CSP-calcium looping integration for thermochemical energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 136: 85–98.
- [32] DICKMEIS J, KATHER A. The coal-fired oxyfuel-process with additional gas treatment of the ventgas for increased capture rates[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 332–341.
- [33] VAN DER SPEK M, ELDRUP N H, SKAGESTAD R, et al. Techno-economic performance of state-of-the-art oxyfuel technology for low-CO<sub>2</sub> coal-fired electricity production[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 6432–6439.
- [34] KATHE M V, EMPFIELD A, NA J, et al. Hydrogen production from natural gas using an iron-based chemical looping technology: Thermodynamic simulations and process system analysis[J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 183–201.
- [35] XIANG D, ZHAO S. Parameter optimization and thermodynamic analysis of COG direct chemical looping hydrogen processes[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 172: 1–8.
- [36] HE S, ZHENG Y W, ZENG X L, et al. Proposal and thermodynamic investigation of pressurized calcium looping integrated with chemical looping combustion for tail-end CO<sub>2</sub> capture in a retrofitted natural gas combined cycle power plant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127464.
- [37] HE S, GAO L, DONG R, et al. A novel hydrogen production system based on the three-step coal gasification technology thermally coupled with the chemical looping combustion process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(11): 7100–7112.
- [38] ZHANG X L, SONG P P, JIANG L. Performance evaluation of an integrated redesigned coal fired power plant with CO<sub>2</sub> capture by calcium looping process[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 170: 115027.
- [39] ZHAI R R, LI C, QI J W, et al. Thermodynamic analysis of CO<sub>2</sub> capture by calcium looping process driven by coal and concentrated solar power[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 117: 251–263.
- [40] BERSTAD D, ANANTHARAMAN R, BLOM R, et al. NGCC post-combustion CO<sub>2</sub> capture with Ca/carbonate looping: Efficiency dependency on sorbent properties, capture unit perfor-

- mance and process configuration[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 24: 43–53.
- [41] HU Y, AHN H. Process integration of a calcium-looping process with a natural gas combined cycle power plant for CO<sub>2</sub> capture and its improvement by exhaust gas recirculation[J]. *Applied Energy*, 2017, 187: 480–488.
- [42] WANG D D, LI S, GAO L, et al. Novel coal-steam gasification with a thermochemical regenerative process for power generation[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2018, 140(9): 092203.
- [43] BAHZAD H, SHAH N, MAC DOWELL N, et al. Development and techno-economic analyses of a novel hydrogen production process *via* chemical looping[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(39): 21251–21263.
- [44] HARAN S, RAO A B, BANERJEE R. Techno-economic analysis of a 660 MWe supercritical coal power plant in India retrofitted with calcium looping (CaL) based CO<sub>2</sub> capture system[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 112: 103522.
- [45] DE LENA E, SPINELLI M, GATTI M, et al. Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO<sub>2</sub> emission cement plants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 82: 244–260.
- [46] LI Y Q, FU Y X, YANG S. Process modeling and analysis of a novel system achieving near-complete utilization of captured CO<sub>2</sub> from chemical looping hydrogen generation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 312: 118573.
- [47] YIN J J, LI C E, PAICU G, et al. Techno-economic assessment of retrofitting indirect-heated calcium looping using coal and biomass as fuels into an existing cement plant for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Gas Science and Engineering*, 2024, 123: 205236.
- [48] CHISALITA D A, CORMOS C C. Techno-economic assessment of hydrogen production processes based on various natural gas chemical looping systems with carbon capture[J]. *Energy*, 2019, 181: 331–344.
- [49] AL-BREIKI M, BICER Y. Comparative cost assessment of sustainable energy carriers produced from natural gas accounting for boil-off gas and social cost of carbon[J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 1897–1909.
- [50] LIM J, JOO C, LEE J, et al. Novel carbon-neutral hydrogen production process of steam methane reforming integrated with desalination wastewater-based CO<sub>2</sub> utilization[J]. *Desalination*, 2023, 548: 116284.
- [51] AGENCY I E. Global hydrogen review 2023[R]. Paris: OECD, 2023.