文章编号:16747607(2011)07-0544-07

中图分类号:TK16

文献标识码:A 学科分

学科分类号:470.10

煤化学链燃烧技术的研究进展

王保文, 赵海波, 郑 瑛, 柳朝晖, 郑楚光 (华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要:介绍了国内外煤化学链燃烧技术的研究和发展状况,分析了其技术特点、限制环节、改进 措施和发展方向.相对于以煤气化产物为燃料的煤间接化学链燃烧技术,直接以煤为燃料的化学链 燃烧技术系统简单、运行成本低,具有显著的经济优势,但是过低的煤气化速率是其中的限制环节. 为了提高煤的气化速率、促进煤的充分转化,需要从氧载体和煤质的选择及活化、运行参数的优化 和燃料反应器结构的改进等方面进行全面考虑.高性能氧载体是煤化学链燃烧技术的基础,深入研 究煤中硫组分和灰分的演化及其对氧载体活性的影响非常必要.另外,氧解耦煤化学链燃烧技术以 及基于煤化学链制氢技术也需要重视.

关键词:煤;CO2 捕获;化学链燃烧技术;氧载体;煤气化速率;研究进展

Research Progress in Chemical Looping Combustion of Coal

WANG Bao-wen, ZHAOHai-bo, ZHENG Ying, LIUZhao-hui, ZHENG Chu-guang (State Key Lab of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Current research and development status of chemical looping combustion (CLC) of coal in China and abroad were introduced, and the features and limitaiton of this novel technology were analyzed, while the improvement measures put forward and development tendency further discussed. With regard to CLC of coal, the direct route is economically superior to the indirect one for its simpler system and lower operation cost. But the low gasification rate is the real limitation step for the direct route of CLC by coal. In order to improve coal gasification rate and to promote the complete conversion of coal, such four aspects as the selection of both oxgyen carriers and coal rank, optimized operation parameters along with the rational structure of fuel reactor should be comprehensively considered. Furthermore, oxygen carriers of high quality are the basis for the application of CLC, and deep research on the evolution of sulfur and ash content in coal and their effect on the reactivity of oxygen carriers should be further conducted. In addition, attention should also be paid to another two novel CLG-based technologies, chemical looping with oxygen uncoupling and hydrogen production.

Key words: coal; CO₂ capture; chemical looping combustion; oxgyen carriers; gasification rate; research progress

收稿日期: 2010-09-17 修订日期: 2010-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50906030, 50936001, 50721005); 国家重点基础研究发展规划项目(2010CB227003, 2010CB707301)

作者简介: 王保文(1975-), 男, 陕西宝鸡人, 博士后, 主要从事燃煤 CO₂ 的捕获及其后处理方面的研究. 电话(Tel.): 027 87545526; E-m ail: david-wn@ 163. com.

控制和减少煤燃烧过程 CO2 的排放, 是目前应 对全球变暖和温室效应的主要手段. 鉴于我国目前 能源结构以煤为主的特点、CO2 排放水平急剧增加 并已经跃居世界第一位的现状,所面临的 CO2 减排 压力日益增加,开发高效的燃煤 CO2 分离技术实现 CO2 减排目标,具有重大的社会意义和经济价值.

燃煤 CO2 减排的核心是回收得到高浓度 CO2, 便于压缩分离,进行地质或海洋封存,当前的燃煤 CO2 回收方法(包括燃烧前、纯氧燃烧及燃烧后)及 其相关分离技术、尽管能够实现燃煤电 Γ CO₂ 的回 $_{\rm U}$,但是高浓度 CO₂ 的获取会导致发电系统效率的 极大降低(10%左右)和发电成本的增加.因此,探索 研究新型的 CO₂ 减排技术非常重要.

化学链燃烧技术(Chemical Looping Combustion, CLC) 作为燃料和空气非混合燃烧技术, 以氧 载体代替空气,与上述 CO2 回收方法有着本质的区 别.首先,在燃料反应器中,通过氧载体 MxOy 中的 晶格氧来完成燃料的氧化和无焰"燃烧";然后,被还 原的氧载体 M_xO_{y-1}再返回空气反应器, 与空气进 行氧化反应完成氧载体的再生.具体过程见图 1. 如 果燃料简单表示为 C_nH_m,则上述反应过程具体见 式(1)和式(2).通过式(1)和式(2)的加和,从总反 应角度看,其反应与燃料在空气中氧化燃烧是一致 的.CLC 技术不仅完成了燃料的氧化反应,还避免 了传统燃烧方式下燃料与空气的直接接触,不仅能 够根除燃料燃烧时 NO $_{\alpha}$ 的产生、提高燃料的燃烧效 率[1],且燃料完全转化时,反应产物仅包含空气和水 蒸气,无需额外的分离装置和措施,经过简单的冷凝 处理就可以得到高纯的 CO₂, 便于后续存贮处理.

$$C_n H_m + (2n + m/2) M_x O_y \longrightarrow (2n + m/2) M_x O_{y-1} +$$

$$n \operatorname{CO}_{2}(g) + m/2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}(g) \tag{1}$$

$$2\operatorname{M}_{x}\operatorname{O}_{y-1} + (\operatorname{O}_{2} + 3.76\operatorname{N}_{2}) (g) \longrightarrow$$

$$2\operatorname{M}_{x}\operatorname{O}_{y} + 3.76\operatorname{N}_{2}(g) \tag{2}$$

$$O_y + 3.76N_2(g)$$



图 1 化学链燃烧示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the chemical looping combustion

CLC 技术具有 CO₂ 内分离特性, 避免了额外的 分离装置和成本消耗,具有显著的经济优势,特别是 煤作为燃料时,具有很好的发展前景.笔者对国内外

以煤为燃料的 CLC 技术的研究现状加以总结,同时 分析该技术的限制环节和改进措施,并对该技术的 未来发展进行展望.

煤化学链燃烧研究进展 1

煤炭分布广泛,储量丰富,作为燃料用于 CLC 中,既能实现煤的高效洁净利用,还能达到温室气体 CO₂ 的有效捕获,具有极大的优势和发展前景.

根据煤粉是否预先气化,以煤为燃料的 CLC 技 术可以分为煤间接 CLC 技术以及煤直接 CLC 技术 两种^[2]. 当采用煤间接 CLC 技术时, 以煤气化产物 为燃料,具有较高的反应速率,无需氧载体与煤灰的 分离,避免了煤灰对氧载体反应活性的影响.但是纯 氧的生产以及独立气化器的使用导致系统复杂化, 系统运行成本大大增加.因此,笔者主要对直接以煤 为燃料的 CLC 技术进行介绍.

1.1 煤直接化学链燃烧技术

根据氧载体是否需要在不同反应器中传递,直 接以煤为燃料的 CLC 技术可以进一步分为原位煤 CLC 技术(In situ Chemical Looping Combustion of Coal) 和串行流化床煤CLC 技术(Chemical Looping Combustion of Coal Using Interconnected Fluidized Bed Reactors) 两种.

1.1.1 原位煤化学链燃烧技术

为了避免氧载体在不同反应器间的传送,克服 氧载体传送时引起的磨损、破碎以及氧载体从煤反 应产物中分离的困难, 剑桥大学 Dennis 等^[3]提出了 原位煤 CLC 技术.采用这种技术时,煤进入包含氧 载体床料的反应器中,在H2O 或者 CO2 气化介质 作用下,首先进行如下气化反应:

 $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$ (3)

$$C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$
(4)

然后, 气化产物再与氧载体 M_xO_y 进行氧化反应: $M_x O_y + H_2(g) / CO(g) \longrightarrow M_x O_{y-1} +$

$$H_{2}O(g)/CO_{2}(g)$$
 (5)

当煤气化阶段结束时,停止给煤,剩余煤焦在高 浓度 CO₂ 和水蒸气作用下,进一步气化并与床料中 的氧载体反应. 当床料中的煤焦反应完成后, 通入空 气,完成氧载体的再生,如式(2)所示.

可见,上述煤气化过程、气化产物与氧载体的反 应以及氧载体的再生,可在一个反应器中依次进行. 当然,若根据不同反应阶段的特点,采用多个反应器 并行运行,则可以完成整个反应系统的连续运行。

基于原位煤 CLC 技术,在单一反应器上采用间 歇式运行方式,国内外学者开展了广泛的研究.

Dennis 等^[4] 分别对 CuO 基氧载体和不同煤种的反应进行了研究; Leion 等^[5] 分别对 Fe2O₃ 基氧载体以及天然铁矿石与不同煤种的反应进行了研究; Yang 等^[6] 对一种经 K₂CO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液浸渍的中国烟煤及煤焦与 Fe2O₃ 的反应进行了研究; Gao 等^[7] 对 NiO 基氧载体与神华烟煤的反应进行了研究; Xiao 等^[8] 对徐州烟煤与铁矿石在加压条件下的反应性能进行了研究.

相对于上述研究中采用 Fee O₃、CuO 和 NiO 基 金属氧载体,采用 CaSO₄ 作为氧载体时,氧传递容 量大且价格低廉,具有一定的发展潜力.沈来宏等⁽⁹⁾ 对以 CaSO₄ 为氧载体的原位煤 CLC 进行了模拟, 研究反应器温度和氧载体循环倍率对煤转化率的影 响;秦翠娟等^[10]采用实验室级流化床反应器对神华 烟煤与 CaSO₄ 的反应进行了研究,重点关注气化介 质和反应温度对煤转化程度的影响;在此基础上, Zheng 等^[11]研究了煤与 CaSO₄ 反应时 CaSO₄ 中硫 组分的演化.上述研究发现, CaSO₄ 作为氧载体用 于煤 CLC 技术是可行的,但是 CaSO₄ 较低的活性, 特别是 CaSO₄ 中 S 组分的演化以及对环境的危害 需要密切关注.

总之,在直接以煤为燃料的 CLC 技术中,煤与 氧载体之间并不直接进行固固反应,而主要是煤气 化产物与氧载体间的气固反应;有氧载体存在时,尽 管煤气化反应速率得到一定程度的提高,但是仍比 煤气化产物与氧载体的反应速率低得多,是直接以 煤为燃料的 CLC 技术的限制环节.

1.1.2 串行流化床煤化学链燃烧技术

采用原位煤 CLC 技术时, 煤气化后的残焦与氧 载体很难充分反应, 极大地限制了煤的充分转化. 同 时, 高阶煤种残焦活性较差, 随着给煤量的增加, 反 应器中残焦的堆积量会不断加大. 而一旦所剩余的 残焦进一步被空气氧化时, 会导致系统的 CO² 捕获 效率降低. 因此, Berguerand^[12] 以及沈来宏教授课 题组^[13] 成功地设计了 10 kW 级的串行流化床反应 器, 并分别对南非烟煤与铁矿石、神华烟煤与赤铁矿 和 NiO 基氧载体的反应性能进行了系统研究, 发现 与原位煤 CLC 技术类似, 煤气化速率是串行流化床 CLC 技术的限制环节, 煤的充分转化对于煤的 CLC 技术非常关键.

1.2 煤氧解耦化学链燃烧技术

在直接以煤为燃料的 CLC 技术中, 过低的煤气 化速率限制了煤的充分转化.为了克服上述弊端, Mattisson 等^[14]提出了氧解耦化学链技术(Chemical Looping with Oxygen Uncoupling, CLOU).该 技术利用一些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 化 物 (如 CuO、M n_2O_3 和 Co_3O_4)作为氧载体 M_*O_9 ,以与煤的反应为例,具体 反应如下.

首先, 在燃料反应器中, 通过氧载体直接分解释 放, 生产出纯 O²

$$M_x O_y \longrightarrow M_x O_{y^-2} + O_2(g)$$
(6)
然后,完成煤与纯 O₂ 的氧化反应
C(s) + O₂(g) →CO₂(g) (7)
最后, Mex O_{y-2} 与空气中的 O₂ 氧化再生

 $\mathbf{M}_{x} \mathbf{O}_{y-2} + \mathbf{O}_{2}(\mathbf{g}) \longrightarrow \mathbf{M}_{x} \mathbf{O}_{y}$ (8)

与原位煤 CLC 和串行流化床煤 CLC 这 2 种技 术相比, 在煤 CLOU 技术中, 煤直接与 O₂ 进行氧化 反应, 避免了煤气化过程的限制, 有效地提高了煤反 应速率, 促进了煤的充分转化.

对于 CLOU 技术, 最关键的是 CuO、M m2 O3 和 Co3 O4 这 3 种氧载体能否有效完成 O2 的分解释放 和氧载体的再生. 而氧载体的 O2 释放和再生 取决 于其所处的反应器温度和 O2 分压, 具体见图 $2^{[14]}$. 尽管在相同条件下, Mn2O3 和 Co3O4 更容易分解释 放出 O2, 但是 M n3O4 和 CoO 氧化再生所形成的氧 载体不稳定, 当空气反应器出口 O2 分压降低到 5% 时, 氧载体只有在低于 850 ℃以下才是稳定的. 因 此, CuO 作为氧载体用于 CLOU 技术更合适. M a⊢ tisson 等^[14] 及 Leion 等^[15] 通过石油焦以及不同煤 种与 CuO 基氧载体的反应发现, 煤的反应速率提高 了 10 倍以上, 而煤充分反应所需时间则显著缩短, 在达到 95% 的转化率时, 所需时间不到煤原位 CLC 技术时的 1/ 10.







尽管以 CuO 为氧载体的 CLOU 技术能够有效 提高煤的反应速率、促进煤的充分转化,但 CuO 作 为氧载体的最大缺陷在于熔点低、成本高,具有潜在 的二次污染^[16]. Cu2O 中的晶格氧并未加以利用,导 致定量燃料完全转化时氧载体传递速率增加和燃料 反应器中氧载体存贮量加大;而 Fe2O3 基氧载体的 反应活性则比较低.

因此, 王保文等^[17] 首次提出以 CuFe2 O4 作为氧 载体用于煤的 CLC 技术,并对该氧载体与平顶山 (PDS)烟煤的反应特性进行了研究.该氧载体既能 够直接分解释放出 O₂,还能够进一步传递残余金属 氧化物中的晶格氧,集成了 CuO、Fe2O3 作为氧载体 的优点,对煤的充分转化非常有利,其作为氧载体应 用于煤 CLC 技术具有极大的发展和应用价值. PDS 烟煤与 CuFe2O4 反应时, CuFe2O4 呈现出两段式反 应特征,见图 3 中纵坐标 4~12 min 和 18~24 min, 首先完成 CuFe2O4 中 O2 的分解释放及与 PDS 煤 的反应,然后再继续传递残余晶格氧并完成与 PDS 煤的后续氧化反应,反应尾气经冷凝处理后主要为 CO₂(图 3 中波数约 2 380 处所示)^[17]; 另外, 与 Fe2O3 和 PDS 煤反应的吸热特性不同, CuFe2O4 与 PDS 煤的反应具有放热特性(图 4), 与 CuO 及空气 的反应类似,尽管其放热量更小,但对于燃料反应器 温度的保持和煤的充分转化还是非常有利的[17].











Fig. 4 Thermal releasing characteristics of the reaction of ${\rm Cu\,Fe_2O_4}$ with PDS bituminous coal

1.3 煤化学链制氢技术

H₂ 既是一种重要的化工原料,又是高效洁净的 能源载体,应用广泛.基于蒸汽、铁反应过程,以 Fe2O3 为氧载体的煤化学链制氢技术系统简单、能 耗低,还能够有效捕获 CO2,具有很大的发展前景. 根据所采用的燃料为煤合成气或煤本身,对应于煤 CLC 技术,煤化学链制氢技术可分为煤间接化学链 制氢技术和煤直接化学链制氢技术^[18].鉴于以煤为 原料气化制备合成气的复杂性及成本因素,下面主 要介绍直接以煤为燃料制备氢气的煤直接化学链制 氢技术,其技术原理图见图 5,核心反应如下:

首先, 在燃料反应器中完成 Fe₂O₃ 与煤气化产物的还原

$$Fe_{2}O_{3}+CO/H_{2}(g) \longrightarrow$$

$$2FeO_{+}CO_{2}/H_{2}O(g) \qquad (9)$$

$$Fe_{2}O_{3}+3CO/3H_{2}(g) \longrightarrow$$

$$2Fe_{+}3CO_{2}/3H_{2}O(g) \qquad (10)$$

然后,在蒸汽反应器中完成高纯度 H₂ 的制备

 $FeO/Fe+H_2O/4H_2O(g) \longrightarrow$

$$Fe_{3}O_{4} + H_{2}/4H_{2}(g)$$
 (11)

最后, 在空气反应器中, 完成 Fe₃O₄ 的氧化, 再 生形成 Fe₂O₃, 并予以多次循环利用.





图 5 煤化学链制氢技术原理图

Fig. 5 Schematic diagram of hydrogen production based on CLC of coal

相对于煤间接化学链制氢,煤直接化学链制氢 技术的经济优势更明显.Yang 等^[19]对 FeO₃与中 国烟煤焦的还原及后续制氢反应进行了研究;而 Beal 等^[20]则推出了由 CaSO+CaS 和 CaCO+CaO 两个化学链循环以及铁铝矿石热循环组成的煤混合 燃烧 气化制氢技术,见图 6.如图 6 所示,首先以 CaSO4 作为氧载体完成煤气化制备合成气,合成气 中 CO₂ 通过 CaO 的碳酸化反应进行富集分离,而 CaSO4 的还原产物 CaS 则由空气氧化再生,CaO 碳酸 化产物 CaCO³ 通过热解再生,所需热量由铁铝矿石 作为介质予以传递.总之,煤直接化学链制氢是可行 的,但是煤的充分转化、氧载体与煤灰的分离、煤灰及 煤中硫组分对氧载体活性的影响等还有待深入研究.

2 化学链技术中煤气化速率的提高

直接以煤为燃料,采用化学链技术,无论是燃烧





Fig. 6 Hybrid combustion gasification for hydrogen production based on CLC of coal

还是制氢,提高煤的气化速率、促进煤的充分转化是 煤化学链技术的核心和关键.

2.1 氧载体的选择

就氧载体而言, Fe2O3 基氧载体使用最广泛. 尽 管 Fe2O3 的反应活性比较低, 但具有熔点高、抗烧 结、价格低廉、环境友好等诸多优点^[19, 21-24]; CuO 基 氧载体也具有一定的优势, 其与煤的还原反应有放 热特性及较高的反应性能, 有利于燃料反应器温度 的保持和煤气化速率的提高, 但最大的缺陷在于熔 点低、易烧结团聚、并导致氧载体反应性能的降低和 还原反应器的脱流态化^[4]; 至于 NiO, 尽管其反应活 性高^[13, 25], 但是其热力学限制及潜在的致癌性是煤 CLC 技术大规模工业化应用的一个障碍.

2.2 煤质的选择及活化

在化学链技术中,煤质对其转化程度和反应速 率都有显著的影响. Leion 等^[5] 对不同煤种与 Fe2 O3 基氧载体的反应进行了系统研究,发现煤的反应速 率以及转化程度与煤中挥发分含量成正比,随着煤 中挥发分含量的增加,反应速率不断提高;而 Dennis 等^[4] 的研究进一步表明,相对于烟煤,褐煤煤焦 由于具有更高的反应活性,在 CLC 中更容易转化; Yang 等^[6] 通过研究 K₂ CO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液浸渍 的中国烟煤及煤焦与 Fe2O₃ 的反应,表明煤进行活 化处理后,对其反应性提高非常有利,且 K₂CO₃ 的 催化效果更明显.

2.3 运行参数的优化

从运行参数考虑,提高反应温度^[5,13]、改变气化 介质种类^[10-11,21]和浓度^[5,23]、采用加压反应系统^[8]、 优化氧载体的循环倍率和存贮量以及调节气化介质 和煤的输入比^[9],对煤气化速率的提高和煤的充分 转化也大有裨益.

2.4 反应器结构的改进

为了促进煤的充分转化、提高不凝结气体的转化

和系统的 CO₂ 捕获效率,适当延长煤在燃料反应器 中的停留时间及加强氧载体和煤的混合非常重要.

就反应器结构而言, 被还原氧载体的氧化再生 速率很高,空气反应器采用快速流化床是合适的,因 此可重点关注燃料反应器结构的优化.除了加大燃 料反应器的高度外, Berguerand 等^[12, 22]还作了进一 步的改进,把燃料反应器设计为低速反应室、除碳器 和高速反应室3个部分,其中低速反应室完成煤的 气化及气化产物与氧载体的反应,除碳器完成煤焦 与氧载体的分离以及进一步反应,高速反应室则实 现一部分轻质煤粉以及氧载体颗粒的回收: 向文国 等^[26]则提出了一种新型的燃料反应器装置,该装置 由混合反应室和提升管两部分组成,通过横截面积 的变化来改变床料流化状态,加强煤粉与氧载体的 混合,并进一步通过二氧化碳分离装置与燃料反应 器构成的返混回路, 完成煤焦和氧载体粒子的分离 回收, 而 Shen 等^[13]则设计了由喷动床和内置分离 器构成的燃料反应器,其中喷动床的采用加强了氧 载体和煤粉颗粒的湍动混合、延长了煤粉颗粒在反 应器中的停留时间、有效防止了床料的团聚烧结.内 置式分离器有利于煤焦颗粒的回收;而煤粉与氧载 体颗粒的逆向输入则进一步促进了氧载体颗粒与煤 粉粒子的充分接触.

至于燃料反应器尾气中携带的煤焦粒子以及其 他不凝结气体(如 CO、H₂ 等),大多研究者^[5, 13]都 建议采用尾部纯氧燃烧措施,但纯氧的制备和使用 导致系统复杂、运行成本增加.因此,基于 CuFe₂O₄ 氧载体具有直接分解释放 O₂ 的功能,笔者提出燃 料反应器采用两段式喷动流化床,在上段完成煤焦 粒子和其他不凝结气体与 CuFe₂O₄ 分解释放出的 O₂ 直接氧化反应,而在下段完成 CuFe₂O₄ 分解产 物与煤和其气化产物的反应,整个系统更简单.

3 化学链技术中氧载体活性的保持

在煤化学链技术中,氧载体不仅是氧携带体,还 是能量载体,要在与煤的多次还原以及与空气的氧化 再生过程中保持其反应活性、促进煤的充分转化,而 煤中硫和灰组分对氧载体活性会造成很大的危害.

3.1 煤中硫组分的影响

煤中硫组分不仅会导致氧载体中毒失去活性,而 且会形成低熔点的固相硫化物、易烧结团聚并导致燃 料反应器床料脱硫态化,而所形成的气相硫化物(如 H₂S、SO₂等)则会给环境造成极大的危害.

关于煤中硫组分对氧载体的影响,目前国内外 此方面的研究还比较欠缺,主要集中在气相反应物 中所含 H₂S 组分对金属氧载体活性的影响, 对煤与 氧载体直接反应过程中硫组分演化及其对氧载体反 应活性影响的研究非常少. Leion 等^[25] 发现煤中硫 组分对 NiO 基氧载体活性造成了很大的危害, 煤中 硫含量越大, 对氧载体反应活性的危害越大, 导致反 应尾气中 CO 等不凝结气体含量也越高; 而 Shen 等^[27]则在串行流化床反应器上对煤及煤合成气与 NiO 氧载体的反应进行了详细研究, 发现气固相硫 反应产物分别为 SO₂ 和 Ni₃S₂, 反应温度对气相反 应产物中硫份额的影响显著, 随着燃料反应器温度 的增加, 气相反应产物中硫份额也显著增加, 这与王 保文等^[28] 的模拟结果一致.

由于煤中硫形貌多变,加之化学链中煤处于高浓度 CO₂ 和水蒸气气氛下,气氛复杂,煤中硫组分的演化及其与氧载体的反应很复杂,有待深入研究. 3.2 煤中灰组分的影响

煤中灰组分会与氧载体反应形成低熔点惰性组 分, 对氧载体活性造成很大危害. Abad 等^[29]和 Sirwardane 等^[30]的模拟研究发现, 当 Fe2O3 基氧载体 还原为低于 Fe3O4 价态的氧化物时, 会与 Al2O3 形 成惰性复合物 FeAl2O4, 而 N iO、CuO 和 Mn2O3 会 与煤灰中的 Al2O3、SiO2 形成相应的铝酸盐和硅酸 盐; Zhao 等^[31] 对神府烟煤和煤焦与 NiO 基氧载体 的热重试验发现, NiO 与煤中的 SiO2 确实反应形成 惰性 Ni2SiO4.

至于煤灰与氧载体的分离, Sirwardane 等^[30]和 Cao 等^[32]认为,煤灰的密度比氧载体的密度小得 多,可以采用分离器予以分离;而 Gupta^[33]基于金 属氧载体的磁性,提出采用磁分离技术.但是将氧载 体从煤灰中分离的具体试验迄今未有报道.可见,煤 化学链中复杂气氛下煤灰与氧载体的反应及有效分 离还有待深入研究.

4 结 论

(1) 直接以煤为燃料的 CLC 技术系统简单,具有显著的经济优势.但是过低的煤气化速率是其中的限制环节,提高煤的气化速率、促进煤的充分转化 是煤直接 CLC 技术的核心和关键.

(2)煤 CLC 技术具有一定的技术灵活性,用于 制氢时,不仅系统简单、能效高,且在实现 CO₂ 捕获 的同时能够获得高纯度的氢气;而用于氧解耦化学 链燃烧中则把煤的氧化燃烧与化学链燃烧有机结 合,需要着重研究.

(3)为了提高煤的气化速率、促进煤的充分转 化,需要从氧载体和煤质的选择、运行参数及反应器 结构的优化改进 4 个方面进行全面考虑.

(4)需要深入研究煤中硫组分和灰组分的演化 及其对氧载体活性的影响.

参考文献:

- 李振山,韩海锦,蔡宁生.化学链燃烧的研究现状及 进展[J].动力工程,2006,26(4):538-543.
 LI Zhenshan, HAN Haijin, CAI Ningsheng. Research status and progress of chemical-looping combustion [J]. Journal of Power Engineering, 2006, 26 (4):538-543.
- [2] CAO Y, CASENAS B, PAN W P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier [J]. Energy&Fuels, 2006, 20 (5): 1845-1854.
- [3] SCOTTS A, DENNIS J S, HAYHURST A N. In situ gasification of a solid fuel and CO₂ separation using chemical looping[J]. AIChE Journal, 2006, 52 (9): 3325-3328.
- [4] DENNIS J S, SCOTT S A. In situ gasification of a lignite coal and CO₂ separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier [J]. Fuel, 2010, 89 (7): 1623-1640.
- [5] LEION H, JERNDAL E, STEENARI B M, et al. Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore oxygen carriers [J]. Fuel, 2009, 88(10): 1945-1954.
- [6] YANG J B, CAIN S, LIZ S. Reduction of iron oxide as an oxygen carrier by coal pyrolysis and steam char gasification intermediate products [J]. Energy& Fuels, 2007, 21(6): 3360-3368.
- [7] GAOZP, SHENLH, XIAOJ, et al. Use of coal as fuel for chemical looping combustion with N+based oxygen carrier [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2008, 47(23): 9279-9287.
- [8] XIAO R, SONG Q L, SONG M, et al. Pressurized chemical looping combustion of coal with an ironbased oxygen carrier [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(6): 1140-1153.
- [9] 沈来宏,肖军,肖睿,等.基于 CaSO4 载氧体的煤化 学链燃烧分离 CO2 研究[J].中国电机工程学报, 2007,27(2):69-74.
 SHEN Laihong, XIAO Jun, XIAO Rui, et al. Chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized beds of CaSO4 oxygen carrier[J]. Proceedings of the CSEE, 2007,27(2):69-74.
 [10] 秦翠娟,沈来宏,郑敏,等.不同气化介质下 CaSO4
- [10] 秦睾娟, 沉米宏, 郑敏, 等. 个问 气化介质下 CaSO₄ 载氧体的煤化学链燃烧实验研究[J]. 中国电机工程 学报, 2009, 29(26): 4855.
 QIN Cuijuan, SHEN Laihong, ZHENG Min, *et al*. Experimental study on the effect of gasification medi-

um on chemical looping combustion of coal with $CaSO_4$ oxygen carrier[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(26): 4855.

- [11] ZHENG M, SHEN L H, XIAO J. Reduction of CaSO₄ oxygen carrier with coal in chemical looping combustion: effects of temperature and gasification intermediate[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(5): 716-728.
- [12] BERGUERAND N, LYNGFELT A. Design and operation of a 10 kW_{th} chemica+looping combustor for solid fuels- testing with South African coal[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2713-2726.
- [13] SHEN L H, WU J H, GAO Z P, et al. Reactivity deterioration of NiO/ Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 kW_{th} reactor [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(7): 1377-1385.
- [14] MATTISSON T, LYNGFELT A, LEION H.
 Chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of solid fuels [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009, 3 (1): 11–19.
- [15] LEION H, MATTISSON H, LYNGFELT A. Using chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels
 [J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 447-453.
- [16] GARCIA-LABIANO F, GAYáN P, ADáNEZ J, et al. Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41 (16): 5882-5887.
- [17] 王保文,郑瑛,柳朝晖,等.铁基复合氧载体的煤化 学链燃烧研究[J].工程热物理学报,2010,31(8): 1427-1430.
 WANG Baowen, ZHENG Ying, LIU Zhaohui, *et al*. Investigation of chemical looping combustion of coal with Fe₂O₃-based combined oxygen carrier[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(8): 1427-1430.
- [18] FAN L S, LIF X, RAMKUMAR S. Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes[J]. Paticuology, 2008, 6(3): 131-142.
- [19] YANG J B, CAIN S, LIZ S. Hydrogen production from the steam-iron process with direct reduction of iron oxide by chemical looping combustion of coal char [J]. Energy& Fuels, 2008, 22(4): 2570-2579.
- [20] BEALC, ANDRUS H, MOHN N. Putting combustion and gasification in the loop[J]. Modern Power Systems, 2005, 25(11): 15-18.

- [21] DENNIS J S, SCOTT S A, HAYHURST A N. In situ gasification of coal using steam with chemical looping: a technique for isolating CO₂ from burning a solid fuel[J]. Journal of the Energy Institute, 2006, 79(3): 187-190.
- [22] BERGUERAND N, LYNGFELT A. Batch testing of solid fuels with ilmenite in a 10 kW_{th} chemical-looping combustor[J]. Fuel, 2010, 89(8): 1749-1762.
- [23] LEION H, MATTISSON T, LYNGFELT A. Solid fuels in chemical-looping combustion [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2 (2): 180-193.
- [24] XIAO R, SONG Q L, ZHANG S, et al. Pressurized chemical looping combustion of Chinese bituminous coal: cyclic performance and characterization of iron ore-based oxygen carrier [J]. Energy&Fuels, 2010, 24(2): 1449-1463.
- [25] LEION H, LYNGFELT A, MATTSSION T. Solid fuels in chemical-looping combustion using a NiObased oxygen carrier [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2009, 87(11): 1543-1550.
- [26] 向文国, 薛志鹏, 王新. 一种化学链燃烧的燃料反应 器装置: 中国, CN201526959 [P]. 2010-7-14.
- [27] SHEN L H, GAO Z P, WU J H, et al. Sulfur behavior in chemical looping combustion with NiO/Al₂O₃ oxygen carrier [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(5): 853-863.
- [28] 王保文,郑瑛,赵海波,等. 铁基复合氧载体煤化学链 燃烧模拟研究[C]//2010年中国工程热物理学会学 术会议论文集. 广州:中国工程热物理学会, 2010.
- [29] ABAD A, GARCIA-LABANO F, DE DEGO L F, et al. Reduction kinetics of Cu-, N+, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H₂) for chemical looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2007, 21 (4): 1843-1853.
- [30] SIRIWARDNE R, TIAN H, RICHARDS G, et al. Chemical looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers [J]. Energy& Fuels, 2009, 23(8): 3885-3892.
- [31] ZHAO H B, LIU L M, WANG B W, et al. Sol-gelderived NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers for chemicallooping combustion by coal char[J]. Energy& Fuels, 2008, 22(2): 898-905.
- [32] CAOY, PANW P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. process analysis [J].
 Energy&Fuels, 2006, 20(5): 1836-1844.
- [33] GUPT A P. Regenerable metal oxide composite particles and their use in novel chemical process[D]. Columbus, USA: Ohio State University, 2006.