

不同挥发分含量的煤焦与铜基氧载体化学链氧解耦的实验研究

梅道锋, 赵海波, 马兆军, 方彦飞, 郑楚光

(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

Experimental Study on Chemical Looping With Oxygen Uncoupling Using Copper Based Oxygen Carrier and Different Volatiles Contained Coal Chars

MEI Daofeng, ZHAO Haibo, MA Zhaojun, FANG Yanfei, ZHENG Chuguang

(State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science and Technology),

Wuhan 430074, Hubei Province, China)

ABSTRACT: The sol-gel derived $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$ oxygen carrier was investigated in N_2 surroundings in a fluidized bed reactor to test its oxygen release properties. The results illustrate that the Cu-based oxygen carrier release oxygen at 774 K, and the oxygen concentration increases with the rise of temperature. Then six coal chars were tested in the reactor to clarify their performance for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). The operation temperature and the volatiles in the chars greatly affect the reaction process, that is, higher volatile and higher temperature lead to faster carbon conversion in the chars (considering the time needed for carbon conversion of 95%). However, higher volatile results in lower CO_2 capture efficiency. Both of the CO_2 capture efficiency for chars from Gaoping coal and Dong Huantuo coal are higher than 99%, while the CO_2 capture efficiency for Shengli chars is less than 95%.

KEY WORDS: chemical looping with oxygen uncoupling; copper based oxygen carrier; coal char; volatiles; CO_2 capture

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 氧载体, 研究了该氧载体在 N_2 气氛下的释氧性能, 发现氧载体 774 K 时开始释氧, 且随着温度的升高氧气含量不断升高。随后, 在流化床反应器中研究了挥发分含量不同的 6 种煤焦的化学链氧解耦燃烧(chemical looping with oxygen uncoupling, CLOU)特性, 结果表明, 挥发分含量的增加和温度的升高均会加速煤焦燃烧, 煤焦中碳元素转化率达到 95% 所需要的时间随着挥发分含量及温度的升高不断减少, 相应的碳的

平均转化率也不断增加;然而,较高的挥发分含量和反应温度都会导致 CO_2 捕集率的下降。对于挥发分含量低的高平煤焦和东欢坨煤焦, CO_2 捕集率超过 99%, 而对于挥发分高的胜利褐煤焦, CO_2 捕集率不足 95%。

关键词: 化学链氧解耦燃烧; 铜基氧载体; 煤焦; 挥发分; CO_2 捕集

0 引言

化学链氧解耦燃烧(chemical looping with oxygen uncoupling, CLOU)是基于化学链燃烧(chemical looping combustion, CLC)提出的一种新型的燃烧技术。简单的 CLOU 燃烧系统主要由空气反应器(air reactor, AR)、燃料反应器(fuel reactor, FR)、氧载体 MeO_x 组成, 与传统 CLC 的主要区别之处在于:CLC 中燃料与氧载体的活性晶格氧原子反应被氧化为 CO_2 和水蒸气, 而 CLOU 中燃料的燃烧借助氧载体释放的气态氧来完成。CLOU 的原理如图 1 所示, 在 FR 中燃料的燃烧分两步完成, 即氧载体 MeO_x 的释氧反应和燃料与气态氧的燃烧反应。在 CLOU 系统中, 燃料的燃烧过程与富氧燃烧^[1-2] 有相似之处。随着燃烧过程的推进, MeO_x 因氧气完全释放而逐渐转变为低氧势的氧载体 MeO_{x-1} , 随后进入空气反应器 AR 中被重新氧化为 MeO_x , 实现氧载体的再生。CLOU 技术中燃料利用纯氧燃烧产生的主要气体产物为水蒸气和 CO_2 , 水蒸气被冷凝之后便可得到高纯度的 CO_2 。因此, CLOU 技术在 CO_2 低能耗捕集方面有广阔的应用前景。

具备释氧功能的氧载体是 CLOU 的关键所在,

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目(50721005); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0395)。

Project Supported by the Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (50721005); New Century Excellent Talents in University (NCET-10-0395)。

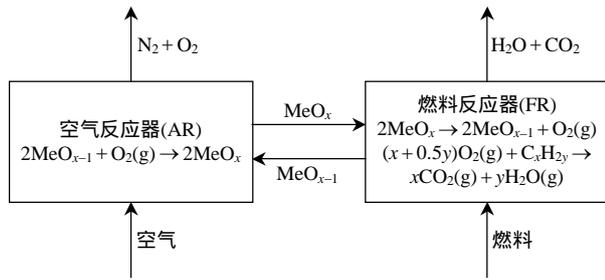


图 1 化学链氧解耦燃烧原理图

Fig. 1 Schematic diagram of CLOU

这类氧载体包括金属氧化物及钙钛矿型氧化物。根据 Mattisson 等^[3]和 Moghtaderi 等^[4]的热力学分析可知,金属元素 Cu、Mn、Co 的氧化物在一定的条件下均可实现吸氧-释氧反应。Li 等^[5]通过固定床实验证明了 Co 基氧载体的释氧能力,在 CO_2 气氛下 O_2 含量可达 35%。文圆等^[6]进一步在流化床反应器中实现了 Co 基氧载体的吸氧、释氧反应,得到的 O_2 含量在 30% 以上。Shulman 等^[7]分别测试了负载于不同惰性载体上的 Mn 基氧载体释氧及其与 CH_4 的反应特性,结果显示 Mn 基氧载体具有稳定的释氧性能,释放的 O_2 可满足 CH_4 充分燃烧。郑瑛等^[8]以溶胶-凝胶法制备了 4 种不同的钙钛矿型氧载体(LSCF, SCCF, BSCF, LBCF),并在固定床反应器中实现了氧载体的释氧反应。Rydén 等^[9]在流化床反应器中研究了钙钛矿型氧载体 $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$ 与天然气的反应性能。实验中发现该钙钛矿型氧载体可稳定释放氧气,以天然气作为燃料时,燃烧效率达 99.8%。Mattisson 等^[3,10]利用流化床反应器测试了冷冻成粒法制备的 CuO/Al_2O_3 和 CuO/ZrO_2 氧载体的释氧性能及其与 CH_4 和石油焦的反应性能,证明了 Cu 基氧载体可快速释放氧气、 CH_4 和石油焦在该环境中可快速燃烧,其中石油焦的平均转化率达 5.1%/s,但也发现石油焦燃烧尾气中存在 3% 左右的 CH_4 ,主要原因是石油焦所含挥发分中一部分 CH_4 在实验过程中未参与反应。Leion 等^[11]研究了 CuO/ZrO_2 氧载体与不同种类固体燃料反应,各燃料燃烧产物中均检测到含量为 0.1%~4.8% 的 CO 和 0.1%~3.3% 的 CH_4 ,这些未燃尽的气体均来源于燃料热解产生的挥发分,进一步分析发现挥发分较高的燃料的反应时间较短,对应的平均转化率较大。Azimi 等^[12]在流化床反应器中测试 Mn_3O_4/Fe_2O_3 氧载体与煤和石油焦的氧解耦燃烧特性时,发现挥发分未完全燃烧而导致尾气中 CO 和 CH_4 的最大含量高于 CO_2 。将燃料

切换为挥发分含量少的石油焦时,尾气中仍然存在 CO 、 CH_4 ,但含量明显降低,这说明挥发分含量对尾气成分有较大影响。Leion 等^[13-14]研究了 $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$ 与石油焦的 CLOU 实验,同样发现反应产生的尾气中含有少量的 CH_4 和 CO 气体。

综合文献可知,Cu 基、Co 基、Mn 基氧载体以及钙钛矿型氧化物在惰性环境中可释放氧气。氧载体与燃料反应过程中温度、燃料特性、活性氧载体和惰性载体类型及制备方法等对化学链氧解耦燃烧的热化学特性有一定影响。然而,相对于 Co 基、Mn 基氧载体以及钙钛矿型氧化物而言 Cu 基氧载体的活性氧容量最大,每 100 g CuO 可提供 10 g 的气态氧;另外, CuO 的储量丰富、价格较低廉,释氧过程中有较低的氧平衡分压。因此,Cu 基氧载体在 CLOU 中具有较高的应用价值,该氧载体得到科研工作者的广泛关注。已有研究表明 Cu 基氧载体可较好的应用于煤基 CLOU 实验,然而,采用挥发分含量不同的煤作燃料时,反应速率、 CO_2 捕集率、燃烧效率均有不同。可见,煤中挥发分含量对 CLOU 系统的运行有重要影响。因此,本文以 3 种典型的原煤作为原料制备了挥发分含量不同的 6 种煤焦,并在流化床反应器中重点研究了溶胶-凝胶法制备的 Cu 基氧载体与挥发分含量不同的煤焦在不同温度下反应时,挥发分及温度对燃烧过程的影响规律。最终,确定有利于提高 CLOU 系统运行性能的煤焦及反应温度,为实际 CLOU 系统的运行中煤种及温度的选择提供指导。

1 实验方法介绍

1.1 流化床实验系统

氧载体与煤焦的 CLOU 实验在如图 2 所示的流化床系统中开展,该系统主要由气氛控制单元、反应单元及尾气检测单元组成。气氛控制单元由质量流量计、压力传感器及气体构成,该单元可根据实验环境的需要提供不同流量的高纯 N_2 气和空气环境。反应单元包括炉体、反应管及进料漏斗等,炉体的加热部分为电阻丝材料制成,可为反应过程提供 25~1200 的温度条件;反应管由不锈钢材料制成,总长度为 892 mm,内径为 26 mm,布风板距离反应管底部 400 mm,反应过程的气体环境可根据实验需要进行切换、温度由 K 型热电偶测定、压力保持在 101.25 kPa 左右。尾气检测单元由电冷凝器、质量流量计、气体分析仪及计算机组成,反应

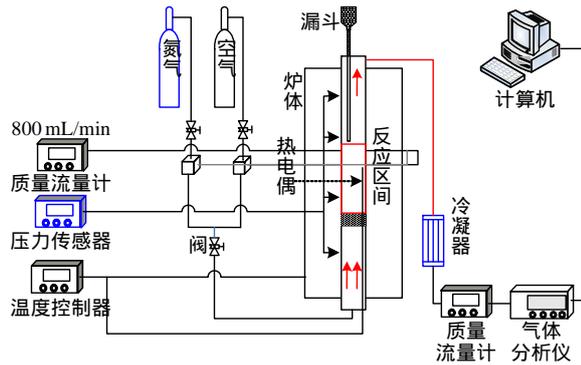


图2 流化床实验系统

Fig. 2 The fluidized bed reactor system

过程中产生的尾气经电冷凝器脱除水蒸气后进入气体分析仪进行组分检测,尾气中各组分的含量由计算机实时采集。实验开始时,将40g粒径在0.125~0.18mm范围的铜基氧载体从反应管顶部的漏斗送入布风板,打开反应管的气体进口并调节气体流量使氧载体颗粒达到稳定的流化状态。在800 mL/min的 N_2 环境中对反应管升温到1000℃,记录得到尾气中 O_2 的含量,这时可以得到氧载体释氧的初始温度。随后根据该温度选取不同的反应温度并进行恒温释氧测试:在空气气氛下将反应管内的温度升至850~950℃并稳定20min,并迅速将气体切换成800 mL/min的 N_2 气,此时反应管内 O_2 分压迅速下降,当 O_2 分压降到氧平衡分压以下时氧载体开始释氧,反应管中 O_2 含量逐渐降到某一稳定值。随后,在850~950℃下,切换为 N_2 气环境之后,在氧气含量达到稳定值时,将0.3g煤焦(高平煤焦、东欢坨煤焦、胜利煤焦等)加入反应管,开始煤焦的化学链氧解耦实验。反应过程中的气体产物的含量每1s记录一次,新鲜及反应后的氧载体的物相组成由岛津XRD-7000型X射线衍射仪测定,微观形貌采用FEI公司Sirion型扫描电镜观察。

1.2 氧载体及煤焦制备

本文选用溶胶-凝胶法制备 $CuO/CuAl_2O_4$ 氧载体湿凝胶,其中 CuO 的质量含量设计为60%。该方法具有热处理温度低、微观结构可控、样品均匀性好及样品纯度高优点。湿凝胶的干燥分为4个阶段,即80、100、150、200℃分别干燥36、5、5、5h,以防止干燥温度升高过快导致凝胶破裂,干燥后湿凝胶大幅缩水变为干凝胶。随后将干凝胶送入马弗炉中分别在500℃预烧5h、1000℃煅烧10h得到固体,经研磨、筛分之后便可得到一定粒径范围的氧载体颗粒,详细的制备过程参考文献[15-17]。经

XRD测定,新鲜氧载体主要物相组成为 CuO 和 $CuAl_2O_4$ 。

煤焦制备过程中选用粒径为0.2~0.3mm的高平煤、东欢坨煤及胜利煤作为原料。原煤在105℃鼓风干燥箱烘干后被送入900℃的管式炉中,在1000 mL/min的 N_2 环境中制焦。为对比煤焦中挥发分含量对CLOU的影响,对于同一种原煤分别制备了停留时间为20和60min的2种煤焦。3种原煤及相应的6种煤焦的工业分析及元素分析见表1,经20min和60min制得的煤焦中仍然含有挥发分,但与原煤对比挥发分有明显的减少,且随着时间的延长煤焦中挥发分的含量呈减少的趋势。

表1 燃料的成分分析

Tab. 1 Analysis of components in the fuels

煤/煤焦	工业分析/%				元素分析/%			
	M_{ar}	V_{ar}	A_{ar}	FC_{ar}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
高平煤	2.25	10.69	20.62	66.44	90.04	3.54	1.90	1.24
胜利煤	8.62	41.59	35.47	14.32	48.33	4.11	0.85	0.48
东欢坨煤	2.46	26.18	27.27	44.09	53.12	3.51	1.03	0.85
20 min 高平煤焦	2.98	8.03	25.53	63.47	65.72	1.35	0.93	0.35
60 min 高平煤焦	1.55	7.57	23.16	67.72	76.52	0.46	0.94	0.33
20 min 东欢坨煤焦	6.59	8.41	23.15	61.84	84.83	1.25	1.05	0.44
60 min 东欢坨煤焦	1.95	8.01	28.38	61.66	68.69	0.56	1.06	0.48
20 min 胜利煤焦	6.15	11.49	25.15	57.21	70.34	1.00	0.84	0.15
60 min 胜利煤焦	6.36	10.33	38.39	44.93	53.53	0.97	0.74	0.46

2 实验结果与分析

2.1 氧载体的释氧-吸氧性能

反应管温度由25℃上升到1000℃过程中,氧气含量随时间变化关系如图3所示。当温度达到774℃时,尾气中开始检测到 O_2 出现,说明此时氧载体开始释氧,温度继续升高时 O_2 含量也进一步升高,直到最大值后逐渐降为零,整个释氧阶段持续的时间约为50min。释氧结束后对氧载体进行XRD检测发现物相成分转变为 Cu_2O 、 $CuAlO_2$ 及 Al_2O_3 。当 O_2 分压降低至氧载体释氧所需的分压值以下时,氧载体开始释氧,通入 N_2 气约100s后,氧载体释放 O_2 气的含量逐渐趋于稳定,如图4所示,不同温度下氧载体在开始释氧后较长的一段时间内(约400s)氧气分压保持在一个较稳定的值。温度对 O_2 含量的影响较为明显,随着操作温度的升高,反应管内 O_2 含量值不断升高,850℃时氧气含量稳定于2%左右,当温度升高到950℃时 O_2 含量已接近10%。这说明Cu基氧载体在 N_2 气氛下可稳定释氧。

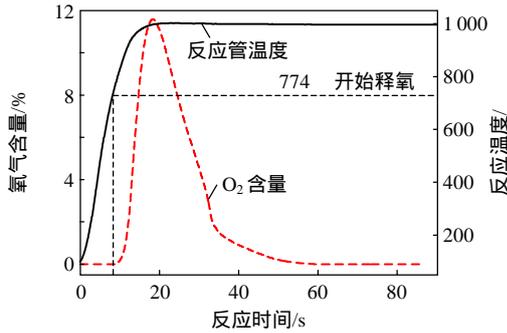


图 3 氧载体释氧温度点确定

Fig. 3 Oxygen release determination

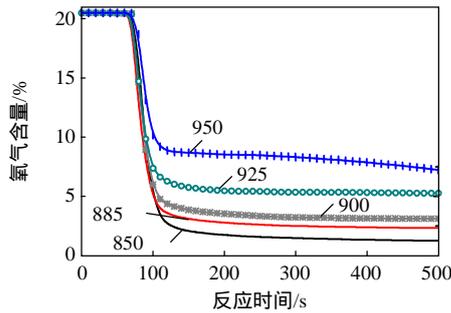


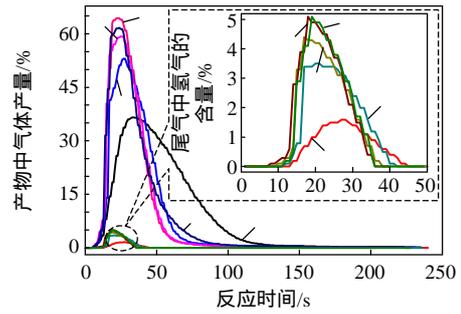
图 4 氧载体在不同温度下的释氧曲线

Fig. 4 Oxygen release profiles under various temperature

2.2 煤焦的化学链氧解耦燃烧特性

煤焦被送入反应管中后迅速燃烧，并产生 CO_2 及少量的 H_2 ，而 CO 的含量仅为 0.15%~0.21%、 CH_4 含量则为 0，尾气中较少的可燃气体存在说明了煤焦的燃烧较为充分。图 5 显示的为不同温度下 20 min 胜利煤焦 CLOU 时气体产物中 CO_2 和 H_2 的含量随时间变化曲线。在 850~950 范围，煤焦均在 130 s 内迅速燃烧(以尾气中 CO_2 含量降到零为标志)，气体产物中 CO_2 的最大含量均在 35% 以上，且随着反应温度的升高产生的 CO_2 的最大含量在 35%~65% 范围内变化，反应所需要的时间也不断缩短。尾气中的 H_2 来源于煤焦中的挥发分，煤焦由顶部加入反应管时挥发分迅速分解，还未来得及与 O_2 接触即被排出反应管。由于反应管内的温度越高挥发分分解越快，所以随着反应温度的升高，反应管出口尾气中 H_2 的含量也呈现增加的趋势。因此，CLOU 实验中较高的反应温度能够促进燃料与氧载体的反应，但是相应的也会导致挥发分的释放，造成挥发分的不完全被利用。

以 60 min 胜利煤焦作为燃料的 CLOU 实验气体产物含量曲线如图 6 所示，比如图 5 所示的以 20 min 煤焦作为燃料的反应过程慢，前者消耗的时间大于 800 s，气体产物中 CO_2 含量随温度的升高



—850 CO_2 ; —850 H_2 ; —885 CO_2 ; —885 H_2 ;
—900 CO_2 ; —900 H_2 ; —925 CO_2 ; —925 H_2 ;
—950 CO_2 ; —950 H_2 。

图 5 20 min 胜利煤焦在 850-950 下 CLOU 气体产物含量

Fig. 5 Gas product profiles in the CLOU of 20 min Shengli char under 850-950

而增加。释氧之后，在相同的温度下将反应气氛切换为空气对氧载体进行氧化并判断煤焦是否完全转化。切换气体后，反应管尾气中 O_2 含量开始升高，但是烟气分析仪未检测到 CO_2 ，这说明煤焦中碳元素在氧载体的释氧阶段已经完全转化，即氧载体释放的 O_2 量足够煤焦的燃烧。在与东欢坨煤焦和高平煤焦反应时，尾气中各组分含量的变化也呈现相似的规律，分别如图 7、8 所示。

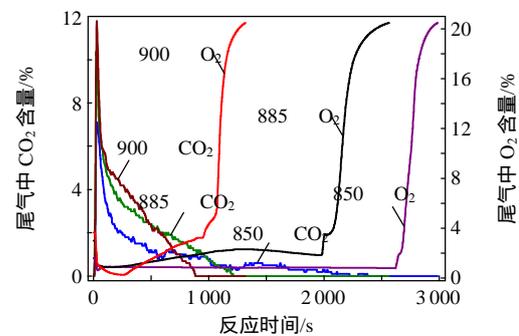


图 6 60 min 胜利煤焦在 850-950 反应时，尾气中 CO_2 和 O_2 含量的变化

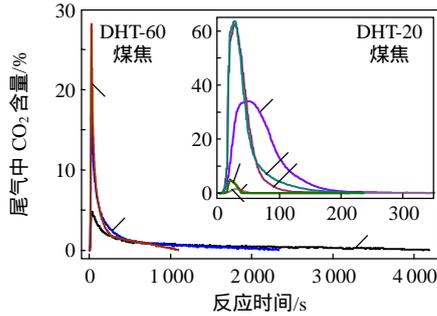
Fig. 6 CO_2 and O_2 concentration in the gas products for the 60 min Shengli char under 850-950

2.3 挥发分含量及温度的影响

化学链氧解耦燃烧过程中，燃料中碳的转化对 CLOU 过程的评估及反应器的设计运行有重要的指导意义。煤焦 CLOU 实验中碳元素的转化率 X_C 由式(1)计算：

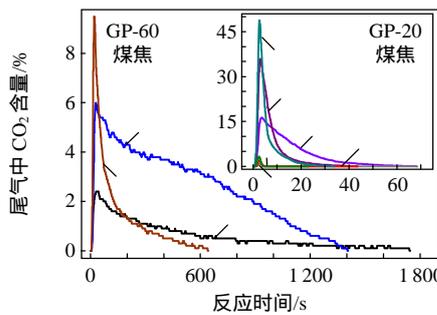
$$X_C = \frac{\int_{t_0}^t V_{\text{flus}}(t)(C_{\text{CO}}(t) + C_{\text{CO}_2}(t) + C_{\text{CH}_4}(t))dt}{\int_{t_0}^{t_{\text{total}}} V_{\text{flus}}(t)(C_{\text{CO}}(t) + C_{\text{CO}_2}(t) + C_{\text{CH}_4}(t))dt} \quad (1)$$

式中： t_0 、 t_{total} 分别为煤焦燃烧开始和结束的



—850 CO₂-60; —900 CO₂-60; —950 CO₂-60;
 —850 CO₂-20; —850 H₂-20; —900 CO₂-20;
 —900 H₂-20; —950 CO₂-20; —950 H₂-20.

图7 东欢坨煤焦反应时气体含量变化
 (DHT-60、DHT-20 分别表示制焦时间为 60 min 和 20 min)
 Fig. 7 Gas concentration patterns for the reaction of Donghuan char (DHT-60 and DHT-20 refer to the char preparation time, 60 min and 20 min respectively)



—850 CO₂-60; —900 CO₂-60; —950 CO₂-60;
 —850 CO₂-20; —850 H₂-20; —900 CO₂-20;
 —900 H₂-20; —950 CO₂-20; —950 H₂-20.

图8 高平煤焦反应时气体含量变化
 (GP-60、GP-20 分别表示制焦时间为 60 min 和 20 min)
 Fig. 8 Gas concentration patterns for the reaction of Gaoping char (GP-60 and GP-20 refer to the char preparation time, 60 min and 20 min respectively)

间 s ; $V_{flus}(t)$ 为 t 时刻反应管出口气体的流量, mL/s; $C_{CO_2}(t)$ 、 $C_{CO}(t)$ 、 $C_{CH_4}(t)$ 分别表示 t 时刻反应产物中 CO_2 、 CO 、 CH_4 的含量, %。

为了探寻反应过程中挥发分含量对煤焦转化速率(以 dX_C/dt 表示)的影响,对 950 °C 时以 20 min 制备的不同煤焦作为燃料的 CLOU 过程中,碳的转化速率进行比较,如图 9 所示。由于考虑到整个 CLOU 过程中燃料中碳元素最终转化为 CO_2 、 CO 、 CH_4 ,所以燃料中碳元素的总量按照 CO_2 、 CO 、 CH_4 总量计算,则碳的转化率在 0~1.0 之间变化,相应的碳的转化速率 dX_C/dt 在 0~0.065 s^{-1} 之间变化。在相同的转化率下,20 min 的胜利煤焦转化速率最大,

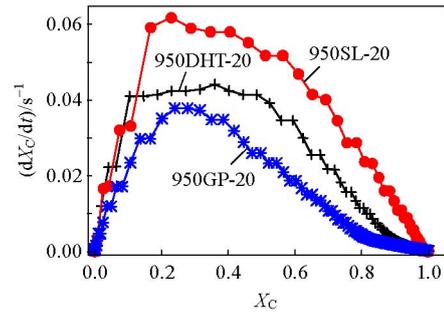


图9 不同煤焦在 950 °C 时碳的转化速率
 Fig. 9 Carbon conversion speed for different chars under 950 °C

分别为东欢坨煤焦和高平煤焦的 1.25~1.5 倍。主要原因是:挥发分首先与氧载体释放的氧气迅速反应,释放出的热量使煤焦颗粒的温度迅速升高并燃烧,并且随着温度的升高,氧载体的氧平衡分压升高,氧载体释氧速度会加快,因此综合起来导致 CLOU 过程中挥发分含量越高反应过程越快的现象。在 20 min 制备的不同煤焦反应过程中,挥发分含量分别为:高平无烟煤煤焦 8.03%、东欢坨烟煤煤焦 8.41%、胜利褐煤煤焦 11.49%,挥发分的含量越高,燃料中碳的转化越快,燃烧过程越快速。

虽然高挥发分含量的煤焦对碳的转化速率有较好的促进作用,但是在实验过程中发现挥发分较高的煤焦燃烧时气体产物中存在少量的 H_2 、 CO 等可燃气。如图 5、6 所示,20 min 煤焦燃烧产物中出现了少量的 H_2 及含量为 0.15~0.21% 的 CO ,而以 60 min 煤焦作为燃料时,未检测到这 2 种气体,这说明挥发分含量的升高对 CLOU 中 CO_2 的捕集、能源的有效利用是不利的。在 20 min 制备的煤焦中,温度对 H_2 的含量的升高有一定的促进作用,850 °C 时尾气中最大的 H_2 含量仅有 2% 左右,而在温度达到 900 和 950 °C 时, H_2 的含量最大值为 5%。尾气中 H_2 来源于煤焦中的挥发分,煤焦加入反应器时挥发分迅速析出,少部分未来得及与氧气接触即从反应器排出。反应器温度越高,挥发分由煤焦中析出的速度就越快,相应的尾气中 H_2 的含量越高。综合以上可知,温度的升高一方面对煤焦中碳的转化速率的提高有很大帮助,另一方面会减少对燃料中挥发分的充分利用,降低燃烧效率。

为了研究挥发分含量对 CO_2 捕集率的影响,本文定义燃烧过程中所产生的总 CO_2 摩尔量占燃烧产物中所有含碳气体的总摩尔量的百分比为整个 CLOU 过程中 CO_2 捕集率。图 10 中对比了不同煤

焦、原煤燃烧过程的 CO₂ 捕集情况，实验中所使用的煤焦和原煤种类，按照挥发分含量由低到高的顺序分别为 60 min 制备的高平煤焦(GP-60)、东欢坨煤焦(DHT-60)、胜利煤焦(SL-60)，20 min 制备的 3 种煤焦(GP-20、DHT-20、SL-20)及高平无烟煤、府谷烟煤和胜利褐煤(GP、FG 及 SL，相关工作已经开展，详情参考文献[18])。结果表明，铜基氧载体释放的氧气量充足，几种煤焦燃烧时 CO₂ 捕集率均在 95% 以上。然而，挥发分过多从反应管排出会导致 CO₂ 捕集率降低，以 20 min 胜利褐煤焦作为燃料时 CO₂ 捕集率小于 95%，而挥发分含量高的原煤反应时 CO₂ 捕集率仅为 88%~95%。CO₂ 捕集率随着挥发分含量的增加呈现明显的下降趋势，这说明燃料中挥发分的未充分利用，不利于 CO₂ 的有效捕集。

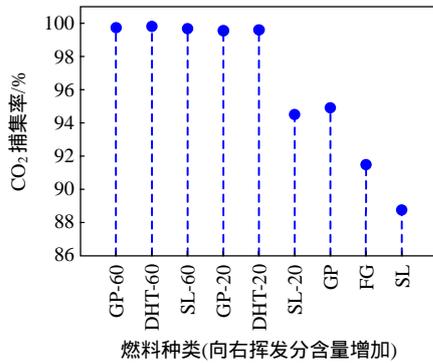


图 10 950 °C 时不同燃料的 CO₂ 捕集率
Fig. 10 CO₂ capture rate for various fuels under 950 °C

为了明确挥发分含量及温度对煤焦转化速率的影响，选定碳的转化率 $X_C=0.95$ 作为参考点，分别计算了碳转化率达到 0.95 所需时间 $t_{0.95}$ 及在该时间段内碳的平均转化率 X_{Cavg} ：

$$X_{Cavg} = \frac{X_C}{t} \quad (2)$$

在 850~950 °C 范围内，反应温度、挥发分对 $t_{0.95}$ 和 X_{Cavg} 的影响规律，如图 11、12 所示。当温度升高时，反应时间逐步递减，850 °C 时高平焦的反应时间约 380 s，当温度降低至 950 °C 时反应时间减少约 1/2。不同煤焦的 $t_{0.95}$ 值有较大差异，高平煤焦反应时间为东欢坨煤焦的 1.5~3.0 倍、为胜利煤焦的 2.5~4.5 倍，这说明煤焦中挥发分的含量对反应过程的快慢有影响。与反应时间随温度的变化趋势相对应，碳的平均转化率随着温度的升高呈现线性升高的趋势，说明较高的温度可促进碳在整个时间段内的快速转化。因此，为了保证 CLOU 燃烧过程的快

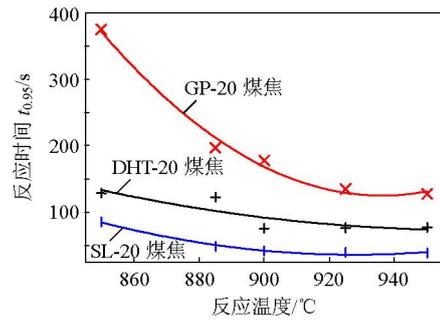


图 11 20 min 煤焦中碳转化率为 0.95 时的反应时间
Fig. 11 Time for 0.95 of carbon converted in the 20 min char

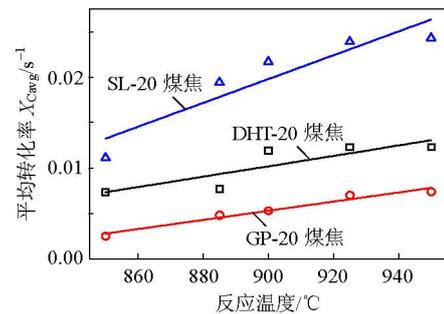
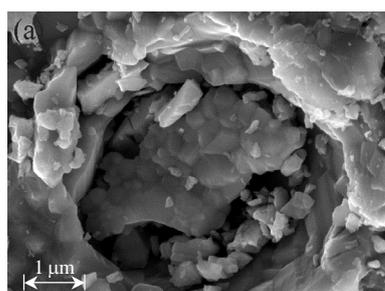


图 12 20 min 煤焦中碳转化率为 0.95 时的平均转化率
Fig. 12 Average conversion rate for 95% of carbon converted in the 20 min char

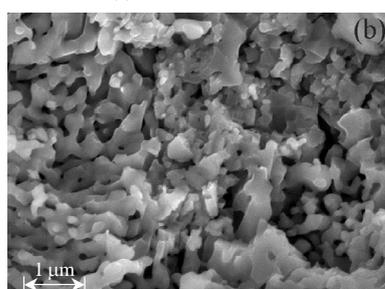
速完成，在 CLOU 系统中应考虑稍高的操作温度，如 950 °C，同时还应将反应温度控制在较低的范围（如 1000 °C 以内）以防止氧载体的烧结和降低能耗的输入。

2.4 氧载体微观形貌变化

新鲜的氧载体和与 6 种煤焦反应之后的氧载体的微观形貌如图 13 所示，与新鲜的铜基氧载体相比，经过 CLOU 反应后的氧载体微观形貌发生了明显变化。对于新鲜氧载体(图 13(a))，在煅烧过程中样品中的 CuO 晶相和 CuAl₂O₄ 晶相紧密结合，致使氧载体表面呈致密的状态。在 20 000 倍的视野中仅出现一个直径为 3~5 μm 的孔。相对于新鲜样品，图 13(b)显示的经 CLOU 之后氧载体表面呈蓬松状态，氧载体表面呈现多孔结构，孔径远小于 1 μm。这是由于在 CLOU 过程中氧载体因释氧是晶相组成发生变化，其中的 CuO 和 CuAl₂O₄ 分别转化为 Cu₂O、CuAlO₂ 和 Al₂O₃，氧分子由氧载体晶体内部释放加强孔结构的形成，这使得氧载体表面形成新的微观结构，这有利于孔的形成。然而，由释氧实验可知新鲜氧载体表面虽然致密但是不会导致氧载体释氧性能的减弱。释氧后形成多孔结构，这有利于氧化过程中氧载体表面与空气中的氧气分子



(a) 新鲜铜基氧载体



(b) 950 °C 时与 6 种煤焦 CLOU 之后的铜基氧载体

图 13 氧载体微观形貌

Fig. 13 Oxygen carrier microstructure

接触, 利于氧载体的迅速再生。

3 结论

在流化床反应器中研究了铜基氧载体的释氧-吸氧性能, 并以挥发分含量不同的煤焦作为燃料进行化学链氧解耦燃烧实验。随后分析了反应温度对煤焦中碳的转化率、转化速率的影响, 并得到不同挥发分含量的煤焦反应过程中碳的转化速率、平均转化率以及 CO_2 捕集率的变化规律, 得到如下结论:

1) 溶胶-凝胶法制备的 Cu 基氧载体中主要含有 CuO 、 CuAl_2O_4 晶相, 在与煤焦的 CLOU 实验中 CuO 和 CuAl_2O_4 物相均参与反应, 其中 CuO 相转化为 Cu_2O 相、 CuAl_2O_4 被转化为 CuAlO_2 和 Al_2O_3 相。

2) 反应温度对煤焦燃烧过程中碳元素的平均转化率和转化速率均有较大的影响。随着温度的升高, 煤焦的转化时间缩短, 煤焦的平均转化率不断增加; 挥发分含量高的煤焦在反应过程中碳的平均转化率和 CO_2 的捕集率有所降低。

3) 与煤焦反应过程中, 氧载体微观结构发生了重大变化, 新鲜氧载体表面呈致密状态, 但是与煤焦反应后则呈现多孔、蓬松的状态, 氧载体释氧后的这种结构有利于氧载体的快速再生。

参考文献

[1] Xiong J, Zhao H, Zheng C, et al. An economic feasibility

study of O_2/CO_2 recycle combustion technology based on existing coal-fired power plants in China[J]. Fuel, 2009, 88(6): 1135-1142.

[2] 张利琴, 宋蕾, 吴宁, 等. 煤烟气再循环富氧燃烧污染物排放特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(29): 35-40.

Zhang Liqin, Song Qiang, Wu Ning, et al. Study on pollutant emission characteristics from oxy-fuel combustion of coal with recycled flue gas[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(29): 35-40(in Chinese).

[3] 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.

[4] Moghtaderi B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 190-198.

[5] Li Z, Zhang T, Cai N. Experimental study of $\text{O}_2\text{-CO}_2$ production for the oxyfuel combustion using a Co-based oxygen carrier[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(19): 7147-7153.

[6] 文圆圆, 李振山, 张腾, 等. 钴基载氧剂制取 $\text{O}_2\text{-CO}_2$ 混合气体的流化床实验[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(3): 527-530.

Wen Yuanyuan, Li Zhenshan, Zhang Teng, et al. Experiments of $\text{O}_2\text{-CO}_2$ gas mixture production in a fluidized bed reactor with Co-based oxygen carrier[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(3): 527-530(in Chinese).

[7] Shulman A, Cleverstam E, Mattisson T, et al. manganese/iron, manganese/nickel, and manganese/silicon oxides used in chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of methane[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 5269-5275.

[8] 郑瑛, 边关, 罗聪, 等. 钙钛矿型复合载氧体的制备及释氧性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(35): 90-96.

Zheng Ying, Bian Guan, Luo Cong, et al. Investigation on the preparation and oxygen desorption ability of different perovskite-type sorbents[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(35): 90-96(in Chinese).

[9] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_3$ as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) — Experiments in a continuously operating fluidized-bed reactor system[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(2): 356-366.

[10] Mattisson T, Leion H, Lyngfelt A. Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO_2 with petroleum coke[J]. Fuel, 2009, 88(4): 683-690.

- [11] Leion H ,Mattisson T ,Lyngfelt A .Using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels[J] . Energy Procedia , 2009 , 1(1) : 447-453 .
- [12] Azimi G ,Leion H ,Mattisson H ,et al .Chemical-looping with oxygen uncoupling using combined Mn-Fe oxides , testing in batch fluidized bed[J] . Energy Procedia , 2011 , 4(1) : 370-377 .
- [13] Leion H , Larring Y , Bakken E , et al . Use of $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_3$ as oxygen carrier in chemical-looping with oxygen uncoupling[J] . Energy & Fuels , 2009 , 23(10) : 5276-5283 .
- [14] Leion H , Mattisson T , Lyngfelt A . Chemical looping combustion of solid fuels in a laboratory fluidized-bed reactor[J] . Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies Nouvelles , 2011 , 66(2) : 201-208 .
- [15] Jin H , Okamoto T , Ishida M . Development of a novel chemical-looping combustion :synthesis of a solid looping material of $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ [J] . Industrial & Engineering Chemistry Research , 1999 , 38(1) : 126-132 .
- [16] Zhao H , Liu L , Wang B , et al . Sol-Gel Derived $\text{NiONiAl}_2\text{O}_4$ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion by Coal Char[J] .Energy & Fuels ,2008(22) : 898-905 .
- [17] Zhao H ,Liu L ,Xu D ,et al . $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas[J] . Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2008 , 36(3) : 261-266 .
- [18] 梅道锋,赵海波,马兆军,等.铜基氧载体化学链氧解耦的流化床实验研究[J].燃烧科学与技术,2013,19(1):1-7.
Mei Daofeng ,Zhao Haibo ,Ma Zhaojun ,et al .Fluidized bed reactor investigation of copper based oxygen carrier in chemical looping with oxygen uncoupling[J] . Journal of Combustion Science and Technology ,2013 ,19(1) :1-7(in Chinese) .



梅道锋

收稿日期：2012-08-26。

作者简介：

梅道锋(1986),男,博士研究生,主要从事化学链、反应动力学的研究,meidaofeng_2008@126.com;

赵海波(1977),男,博士,教授,主要从事气固两相流、 CO_2 减排和热经济学等研究,klinsmannzhb@163.com。

(责任编辑 王庆霞)

Experimental Study on Chemical Looping With Oxygen Uncoupling Using Copper Based Oxygen Carrier and Different Volatiles Contained Coal Chars

MEI Daofeng, ZHAO Haibo, MA Zhaojun, FANG Yanfei, ZHENG Chuguang
(Huazhong University of Science and Technology)

KEY WORDS: chemical looping with oxygen uncoupling; copper based oxygen carrier; coal char; volatiles; CO₂ capture

Chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) has been considered to be very promising in carbon capture and storage strategy (CCS), which utilizes gaseous oxygen released from oxygen carriers (a kind of metal oxide) to combust fossil fuels, producing nearly pure CO₂ and capturing CO₂ with low energy consumption. However, the carbon capture efficiency, fuel combustion efficiency and fuel conversion rate in CLOU are related with the type of fuel and the temperature of the reactor.

Firstly, the oxygen release of CuO/CuAl₂O₄ oxygen carrier is studied at various temperatures. Then, six coal chars with different amount of volatiles prepared through the GB method from Gaoping anthracite, Fugu bituminous coal and Shengli lignite under 20 min and 60 min treatment time (signed as GP-20, GP-60, FG-20, FG-60, SL-20 and SL-60), and the three coals are used as fuels at different temperatures to study the reaction property in the CLOU process.

In the temperature increasing process, the oxygen carrier begins to release oxygen at 774 with the CuO and CuAl₂O₄ phases being decomposed to Cu₂O, CuAlO₂ and Al₂O₃. Oxygen concentrations under the set temperatures (850-950) are referred to in the CLOU tests to determine when to add the chars.

In the CLOU tests with different fuels, the reaction time $t_{0.95}$ when 95% of the carbon in the char is converted, and the average carbon conversion rate X_{Cavg} in this period, which are calculated as follows, are used to illustrate the rate of reaction.

$$X_C = \frac{\int_{t_0}^t V_{flus}(t)(C_{CO}(t) + C_{CO_2}(t) + C_{CH_4}(t))dt}{\int_{t_0}^{t_{total}} V_{flus}(t)(C_{CO}(t) + C_{CO_2}(t) + C_{CH_4}(t))dt}$$

$$X_{Cavg} = \frac{X_C}{t}$$

For example, $t_{0.95}$ and X_{Cavg} for the 20 min treated chars change with temperature increasing as shown in Fig. 1. Shorter reaction time and a higher average carbon conversion rate could be achieved under higher temperatures, and for other coal chars the effects of temperature are similar, indicating that the temperature can accelerate the reaction between coal chars and the oxygen carrier.

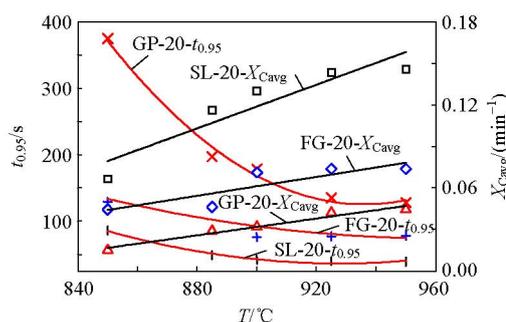


Fig. 1 $t_{0.95}$ and X_{Cavg} for 20 min chars at various temperatures

Although the temperature is positive to the conversion of coal chars, the negative impacts of temperature should be paid attention to. When the chars are introduced into the reactor, they decompose to volatiles and fixed carbon, and some of the volatiles leave the reactor before fully react with the gaseous oxygen in the reactor. This causes the loss of part of the combustible gases (CO and H₂) in the volatiles, and further results in the decrease of CO₂ capture efficiency. In addition, the effect on CO₂ capture is also related to the volatiles in the coal char, which can be illustrated by Fig. 2. The more volatiles contained in the chars the lower CO₂ capture efficiency can be achieved. However, the CO₂ capture in the reaction of each coal char is higher than 88%.

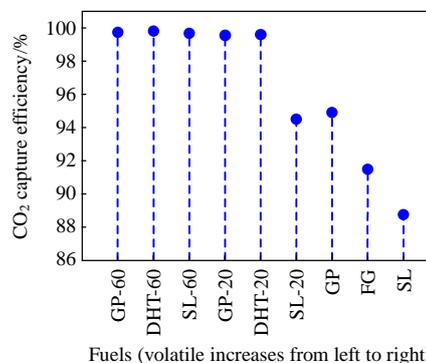


Fig. 2 CO₂ capture efficiency for different fuels under 950

Finally, lower volatiles contained coal/char is suggested to achieve higher CO₂ capture, and higher temperature is advised to achieve a faster reaction process.