

化学链燃煤系统的过程模拟

陈 猛 赵海波 熊 杰 郑楚光

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 化学链燃烧是一个基于(近)零排放理念的先进能源利用技术。针对以 $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 为氧载体的煤直接化学链燃烧系统, 本文利用 Aspen Plus 软件进行了详细的模拟计算和热力学分析, 研究了主要运行参数对系统性能的影响, 得到了系统优化的运行工况, 即燃料反应器的温度和压力分别为 816.41°C 和 0.1 MPa , 空气反应器的温度和压力分别为 1200°C 和 0.1 MPa , 氧载体煤比为 14.0, 空气煤比为 7.8; 并比较和评价了化学链燃煤系统和常规空气燃煤系统, 发现化学链燃煤系统在热效率、㶲效率、碳捕捉率、 NO_x 和 CO 排放量等方面有优势, 但 SO_x 排放量与常规燃煤系统相近。

关键词 系统分析; 化学链; 煤燃烧; 二氧化碳

中图分类号: TK123 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2010)10-1639-04

PROCESS SIMULATION OF COAL-FUELED CHEMICAL LOOPING COMBUSTION

CHEN Meng ZHAO Hai-Bo XIONG Jie ZHENG Chu-Guang

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong Univ. of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract Chemical looping combustion (CLC) is an advanced energy-utilization technology with near zero-emission of pollutants. As for coal-fueled chemical looping combustion system using $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ oxide carriers, Aspen Plus was used to perform detailed process simulation and thermodynamic analysis. The effect of main operating parameters on system performance was first researched. The optimal operation conditions were obtained as following: the temperature and pressure in the fuel reactor are 816.41°C and 1atm, respectively, the temperature and pressure in the air reactor are 1200°C and 1atm, respectively, the ratio of mass fluxes of $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ and coal is 14.0, the ratio of mass fluxes of air and coal is 7.8. Then the CLC of coal is compared with the traditional combustion of coal. It is found that the CLC of coal performs advantages over the traditional combustion of coal with respect to thermal efficiency, exergy efficiency, carbon capture efficiency, emission amount of NO_x and CO, however the CLC of coal releases similar amount of SO_x with the traditional combustion of coal.

Key words system analysis; chemical looping; coal combustion; carbon dioxide

0 引言

基于循环氧载体的化学链燃烧^[1](CLC)技术具有 CO_2 内分离、较高的能量转换效率、低 NO_x 排放量等优点^[2], 在全球气候变暖的背景下^[3,4]得到广泛的关注, 是解决能源与环境问题的一条有限途径。CLC 的特点是: 不再直接使用空气中的氧分子, 而是使用氧载体中的活性晶格氧来完成燃料的间接燃烧过程。高氧势载体在燃料反应器中与燃料发生还原反应, 生成 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和被还原的低氧势载体, 只需经过低能耗的冷凝过程就能实现 CO_2 的高浓度

富集; 低氧势载体颗粒送入空气反应器与空气中的氧分子发生氧化反应, 释放出大量热量的同时恢复晶格氧, 并送入燃料反应器中循环。氧载体兼作载热体, 在两个首尾连通的反应器中循环, 从而实现活性氧和热量的转移。

以天然气等为燃料的 CLC 在欧洲取得了重要进展, 而直接燃用固体燃料(如煤)的 CLC 对于中国这种以煤为主要一次能源的国家而言尤为重要。目前已有实验研究证明化学链燃煤技术的可行性, 但

收稿日期: 2010-01-19; 修訂日期: 2010-09-13

基金项目: 国家重点基础研究规划项目(No.2006CB705807)

作者简介: 陈 猛(1985—), 男, 湖北鄂州人, 硕士, 主要从事能源清洁利用及系统热力学仿真研究。

是限于实验条件，尚无法分析运行条件对系统性能的影响、化学链燃煤系统的污染物组成，也尚缺乏化学链燃煤技术与常规燃煤技术的定量对比。

本文基于 Aspen Plus 软件对以 $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (质量比 6:4) 作为氧载体^[5] 的化学链燃煤系统进行了细致的过程模拟和热力学分析，研究了燃料反应器的温度、压力、氧载体煤比、空气煤比等操作参数对系统性能的影响，并与常规燃煤系统进行定量比较。

1 Ni 基氧载体的化学链燃煤系统

在化学链燃煤系统的过程模拟时，假设：(1) 煤热解、燃烧反应完全；(2) 整个模拟过程中没有压力损失；(3) 煤燃烧时先进行热解释放出挥发份和产生焦炭；(4) 煤热解时燃料氮均转化为 HCN 和 NH_3 ；(5) 不考虑煤灰自身固硫。

化学链燃煤系统如图 1 所示，ASPEN Plus 模型中包括 10 个模块、17 股物流和 4 股热流。采用收率反应器 RYield 模块模拟煤热的解过程^[6]，产物设为 O_2 、 H_2 、 H_2O 、C、HCN、 NH_3 、S 及灰；采用 Fortran 子模块根据煤的工业分析和元素分析数据控制热解各产物的量；采用 RGibbs 模块模拟燃烧过程，得到 Gibbs 自由能最小时的燃烧产物，产物设定为 O_2 、 H_2 、 H_2O 、C、CO、COS、 CO_2 、 N_2 、HCN、 NH_3 、NO、 NO_2 、 N_2O 、S、 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 及灰。

模拟中采用煤种为宁夏石嘴山电厂用煤 (NX

煤)，其工业分析和元素分析见表 1，其低位发热量为 22.53 MJ/kg。利用 Aspen Plus 进行过程模拟时，煤被视为非常规固体组分^[7,8]，指定为子物流类型 NC^[9]，模拟计算时不参加相平衡或化学平衡计算。此外，选用 PR-BM 方程^[10] 来计算所涉及到的各种物质的相关热力学性质。

2 系统性能研究

热力学分析时，主要考虑燃料反应器的温度、燃料反应器的压力、氧载体和煤质量流量比 ($\psi_{\text{O}_2\text{C}}$)、空气和煤质量流量比 ($\psi_{\text{A}_2\text{C}}$) 等对系统性能的影响。系统性能评价时，主要考虑的指标有：燃烧产生烟气的温度、烟气的组成和各组分的含量、系统的热效率 η_{en} 、系统的烟效率 η_{ex} 、C 捕捉率 η_c 、氧载体在燃料反应器和空气反应器之间循环的质量流量。其中两个效率的定义为：

$$\eta_{\text{en}} = \frac{\text{蒸汽比焓} \times \text{给水物质流量}}{\text{燃煤低位发热量} \times \text{燃煤物质流量}} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{\text{蒸汽比熵} \times \text{给水物质流量}}{\text{燃煤低位发热量} \times \text{燃煤物质流量}} \quad (2)$$

C 捕捉率 η_c 如下定义：

$$\eta_c = \eta_F \times \eta_{\text{con}} \times \eta_{\text{cap}} \quad (3)$$

其中， η_F 为燃料的反应率； η_{con} 为 CO_2 中 C 元素占

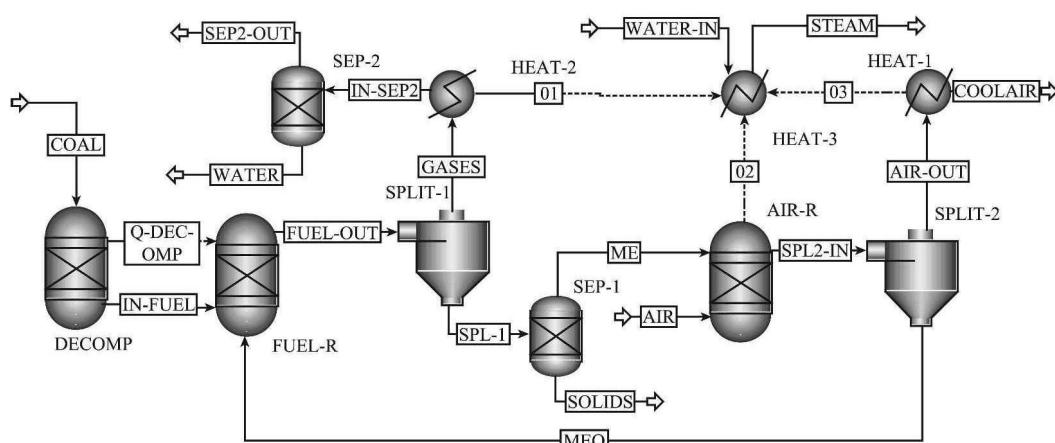


图 1 Ni 基氧载体化学链燃煤系统流程图

Fig. 1 Flow chart of coal-fueled chemical looping combustion using nickel oxide carrier

表 1 煤的工业分析和元素分析及硫的形态分析

Table 1 NX coal proximate and ultimate analysis, morphologic analysis of sulfur

工业分析/%						元素分析/%						硫组成/%	
M_{ad}	A_{d}	V_{d}	FC_{d}	C_{d}	H_{d}	O_{d}	N_{d}	S_{d}	S_{S}	S_{P}	S_{O}		
1.29	28.98	25.06	45.96	53.63	2.5	10.84	0.68	3.37	0.06	2.16	1.15		

烟气中所有 C 元素的摩尔比例; η_{cap} 为烟气中 CO_2 的捕捉率: 对于 CLC 系统, $\eta_{cap} = 1$; 对于常规燃烧系统, $\eta_{cap} = 0$ 。

2.1 燃料反应器温度和压力的影响

由图 2 可知, 当温度在 500~1500°C 之间变化时, 烟气中各组分的摩尔流量和体积分数仅稍有波动; 且在 800°C 以后, Ni 和 NiO 的质量分数基本保持不变。在模拟燃料反应器时, 假定化学反应能达到热力学平衡状态, 按最小吉布斯自由能来计算反应达到平衡时的温度, 即 816.41°C。

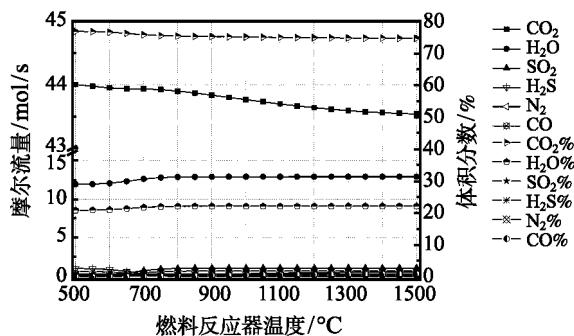


图 2 燃料反应器温度对化学链燃煤系统性能的影响

Fig. 2 Effect of fuel reactor temperature on system performance

此外, 发现烟气中各组分浓度和金属氧载体质量分数均受燃料反应器压力的影响很小, 因此本文的热力学模拟中燃料反应器的压力取为 0.1 MPa。

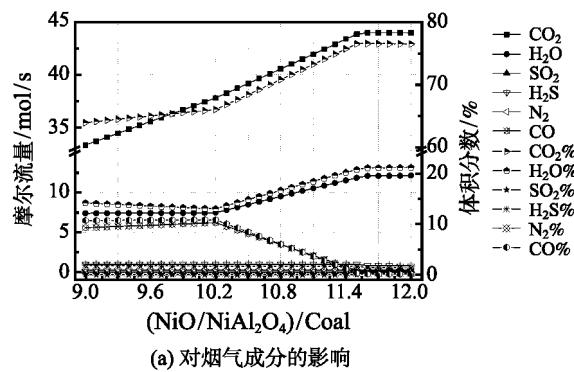
2.2 氧载体煤比的影响

由图 3(a) 可知, 氧载体煤比 (ψ_{O_2C}) 存在两个分界点: 当 ψ_{O_2C} 从 9.0 升高 10.2 时, CO_2 浓度增加, H_2O 浓度略有降低, 其它产物浓度基本未变化; 当 ψ_{O_2C} 从 10.2 升高 11.7 时, CO_2 和 H_2O 浓度明显增加, 而 CO 浓度却迅速降低, 其它产物浓度仍未变化; ψ_{O_2C} 大于 11.7 时, 各组分浓度不受 ψ_{O_2C} 的影响。

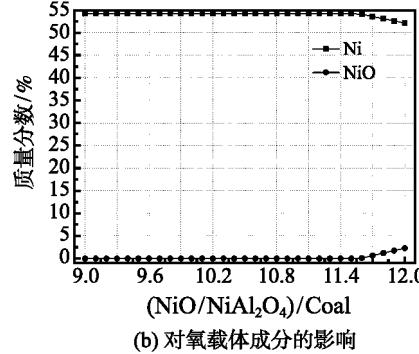
由图 3(b) 可知, ψ_{O_2C} 在 9.0~11.7 时, NiO 和 Ni 的质量分数基本不变; $\psi_{O_2C} > 11.7$, NiO 的质量分数逐渐增加, Ni 的质量分数逐渐降低, 此时 NiO 逐渐过量, 煤完全被氧化。因此系统最小 ψ_{O_2C} 为 11.7。为了向煤的 CLC 提供充足的氧, 本文 ψ_{O_2C} 取为 14.0。

2.3 空气煤比的影响

由图 4 可知, 空气煤比 (ψ_{A2C}) 为 6.5 时, Ni 的质量分数刚好为 0, 可知该系统的最小 ψ_{A2C} 为 6.5。为了使 Ni 在空气反应器中完全被 O_2 所氧化, 本文 ψ_{A2C} 取 7.8。



(a) 对烟气成分的影响



(b) 对氧载体成分的影响

图 3 氧载体煤比对化学链燃煤系统性能的影响

Fig. 3 Effect of (NiO/NiAl₂O₄)/coal on system performance)

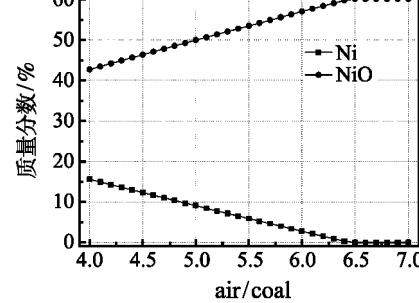


图 4 空气煤比 Ni 和 NiO 质量分数的影响

Fig. 4 Effect of air/coal on mass fraction of Ni and NiO

3 与常规燃煤系统的比较

首先利用 Aspen Plus 对常规煤燃烧系统进行模拟, 采用的计算方法与化学链燃煤系统相同。为了增加与化学链燃煤系统的可比性, 选定的运行工况为: 燃烧反应器的压力为 0.1 MPa, 空气煤比为 7.8。

二种燃煤系统在优化工况下模拟得到的烟气成分如表 2。

由表 2 可知, CLC 系统两个反应器的温度均低于形成热力型 NO_x 的最低温度 1500°C, 因此 NO_x (包括 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 HCN 、 N_2O 等) 的排放量明显低于传统燃煤系统, 仅为后者的 18%, 但排

放的 SO_x (包括 SO_2 、 SO_3 、 H_2S 、 COS 等) 与常规燃煤系统基本相同, 可见 CLC 系统在控制 SO_x 方面没有明显优势。CLC 系统的另外一个优点是, 燃料反应器出口烟气经过冷凝后可得到浓度高达 96% 以上的 CO_2 , 实现了温室气体的低成本富集。

表 2 二种燃煤系统生成烟气的温度及其组成

Table 2 Flue gas temperature and compositions

	化学链燃煤系统		常规燃煤系统
	燃料反应器	空气反应器	
温度, $^{\circ}\text{C}$	816.4100	1200.0000	1823.0000
N_2 体积分数, %	0.4111	95.9089	77.9000
O_2 体积分数, %	6.0151×10^{-12}	4.0349	1.2000
H_2O 体积分数, %	22.0987	0	4.6000
CO_2 体积分数, %	75.3186	0	15.2000
H_2 体积分数, %	0.0906	0	0
CO 体积分数, %	0.3009	0	0.4000
NO_x 体积分数, %	6.0382×10^{-8}	0.0561	0.3000
NO_x , kg/kg 煤	6.0189×10^{-10}	3.7382×10^{-3}	0.0210
SO_x 体积分数, %	1.7800	0	0.4000
SO_x , kg/kg 煤	0.0657	0	0.0660

从系统热效率和熵效率来看, CLC 系统分别达到 86.27% 和 39.26%, 比常规燃煤系统分别高 2.84% 和 1.28%, 这是因为 CLC 基于化学能梯级利用的缘故。

但是, CLC 燃煤系统基于氧载体循环利用, 氧载体最小质量流量为 11.7 kg/kg 煤, 在燃料反应器和空气反应器中循环质量巨大的氧载体需要耗费大量的能量, 而本文的热力学分析中并没有考虑此因素, 因此还需进一步的研究来评估化学链燃煤系统。

4 结 论

本文构建了一种以 $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 为氧载体的化学链燃煤系统, 并采用 Aspen Plus 软件对该系统进行了过程模拟和分析计算, 在进行热力学分析的基础上得到了系统优化的运行工况, 同时将该系统与常规的燃煤系统进行了比较和分析, 重点研究了二者在系统性能和燃烧产物上的差异, 得出如下结论:

(1) 对于该化学链燃煤系统, 燃料反应器的温度和压力在一定范围内变化时, 对系统性能的影响较小, 本文选取的燃料反应器的温度和压力分别为 816.41 $^{\circ}\text{C}$ 和 0.1 MPa; 该系统的最小氧载体煤比为 11.7, 本文中的氧载体煤比取为 14.0; 该系统的最小空气煤比为 6.5, 本文选取的空气煤比为 7.8。

(2) 与常规燃煤系统相比, 化学链燃煤系统具有如下优势: 较低的燃烧温度, 无热力型和快速型 NO_x 产生; 有利于实现 CO_2 的分离和收集; 具有更高的系统热效率、系统熵效率和 C 捕捉率; 产生的有害气体 NO_x 、 CO 的量较少, 但是在控制 SO_x 的排放方面没有明显优势。

参 考 文 献

- [1] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of Combustion Process, Efficiency and Costing, Second Law Analysis of Processes [J]. ACS Symposium Series, 1983, 235: 71–85
- [2] 金红光, 洪慧, 王保群, 等. 化学能与物理能综合梯级利用原理 [J]. 中国科学 E 辑 – 工程科学材料科学, 2005, 35(3): 299–313
JIN Hongguang, HONG Hui, WANG Baoqun, et al. A New Principle of Synthetic Cascade Utilization of Chemical Energy and Physical Energy [J]. Science in China Series E-Engineering & Materials Science, 2005, 35(3): 299–313
- [3] Hansen J, Sato M, Kharecha P, et al. Climate Change and Trace Gases [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2007, 365(1856): 1925–1954
- [4] 朱斌, 王珏. 中国科学院高技术发展报告 – 全球变暖与中国能源发展 [R]. 中国科学院, 2002
ZHU Bin, WANG Yu. High Technology Development Report of Chinese Academy of Sciences-Global Warming and Chinese Energy Development [R]. Chinese Academy of Sciences, 2002
- [5] ZHAO H B, LIU L M, WANG B W, et al. Sol-Gel-Derived $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion by Coal Char [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(2): 898–905
- [6] 李英杰, 赵长遂, 段伦博. O_2/CO_2 气氛下煤燃烧产物的热力学分析 [J]. 热能动力工程, 2007, 22(3): 332–335
LI Yingjie, ZHAO Changsui, DUAN Lunbo. A Thermodynamic Analysis of Coal Combustion Products in O_2/CO_2 Atmosphere [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2007, 22(3): 332–335
- [7] 张斌. 基于 Aspen Plus 建立喷流床煤气化炉模型 [J]. 化工学报, 2003, 54(8): 30–34
ZHANG Bin. Modelling of Entrained Bed Coal Gasifiers with Aspen Plus [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(8): 30–34
- [8] 张宗飞, 汤连英, 吕庆元, 等. 基于 Aspen Plus 的粉煤气化模拟 [J]. 化肥设计, 2008, 46(3): 14–18
ZHANG Zongfei, TANG Lianying, LÜ Qingyuan, et al. Pulverized Coal Gasification Simulation Based on Aspen Software [J]. Chemical Fertilizer Design, 2008, 46(3): 14–18
- [9] Aspen Technology. Aspen Plus User Guide [M]. USA: Aspen Technology, 2000
- [10] Aspen Technology. Aspen Plus Property Methods and Models [M]. USA: Aspen Technology, 2000