



# 第四届CCUS国际论坛暨 第三届CCUS联盟年会



## 化学链燃烧技术的研发进展

Recent progress on chemical looping combustion

赵海波，马珽晨，郑楚光

[hzhao@mail.hust.edu.cn](mailto:hzhao@mail.hust.edu.cn)

煤燃烧国家重点实验室

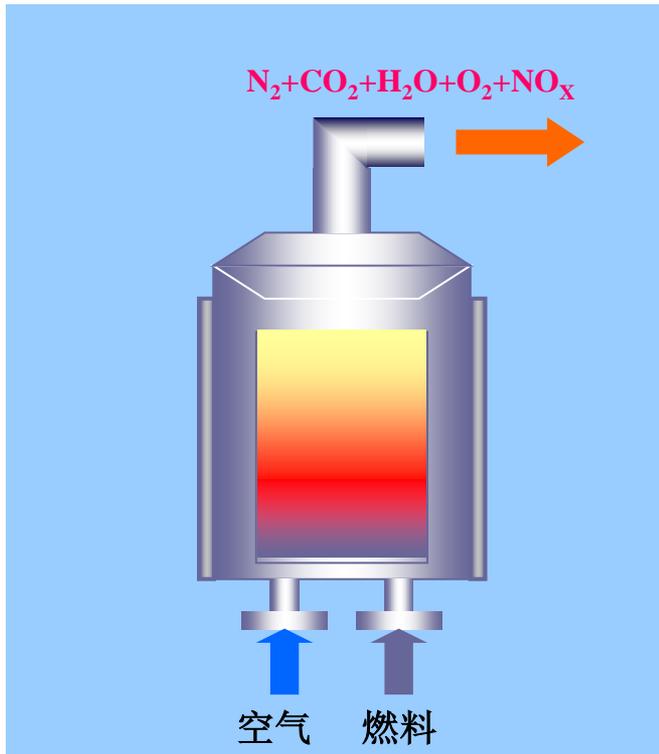
华中科技大学

2017年4月，北京

# 新一代低碳能源利用

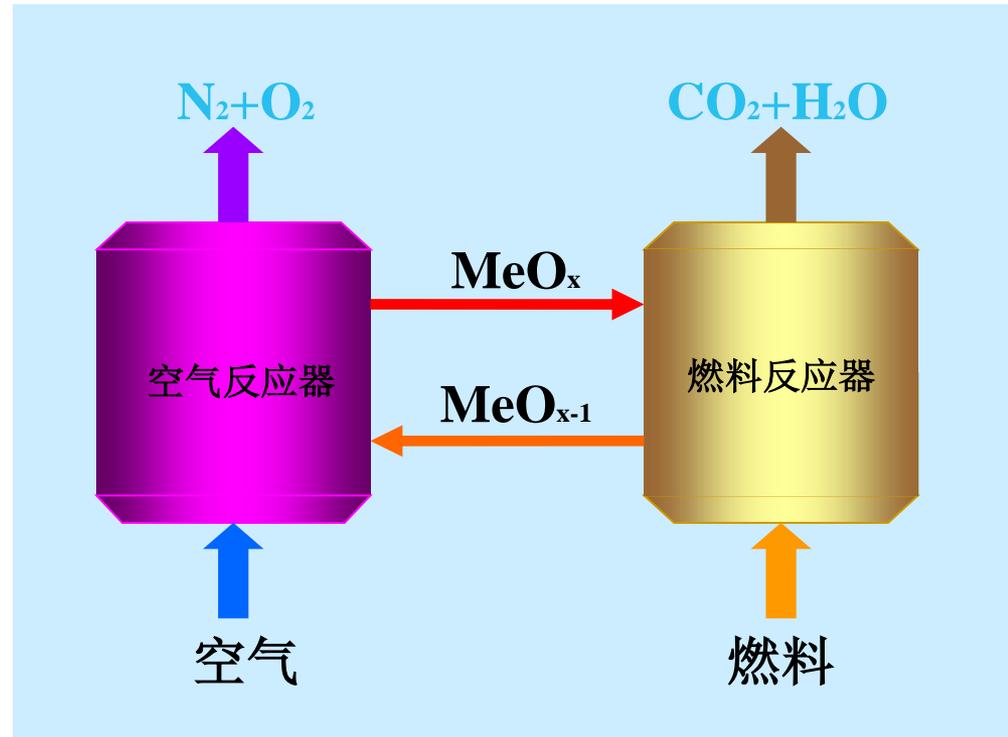


# 化学链燃烧(Chemical Looping Combustion)



常规燃烧 (混合烟气、 $NO_x$ )

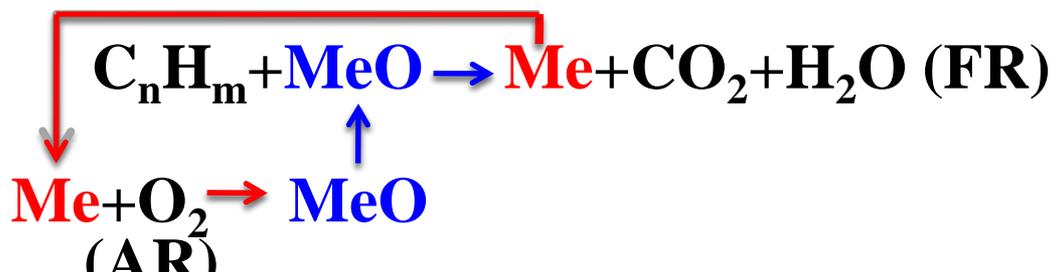
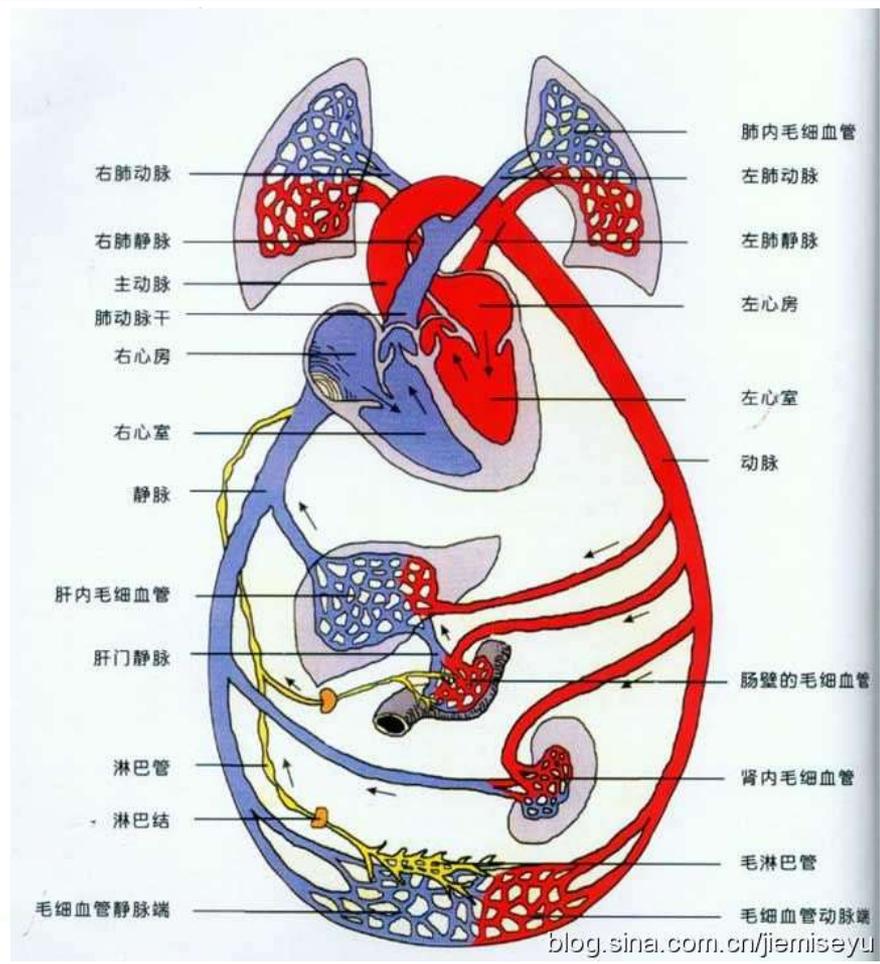
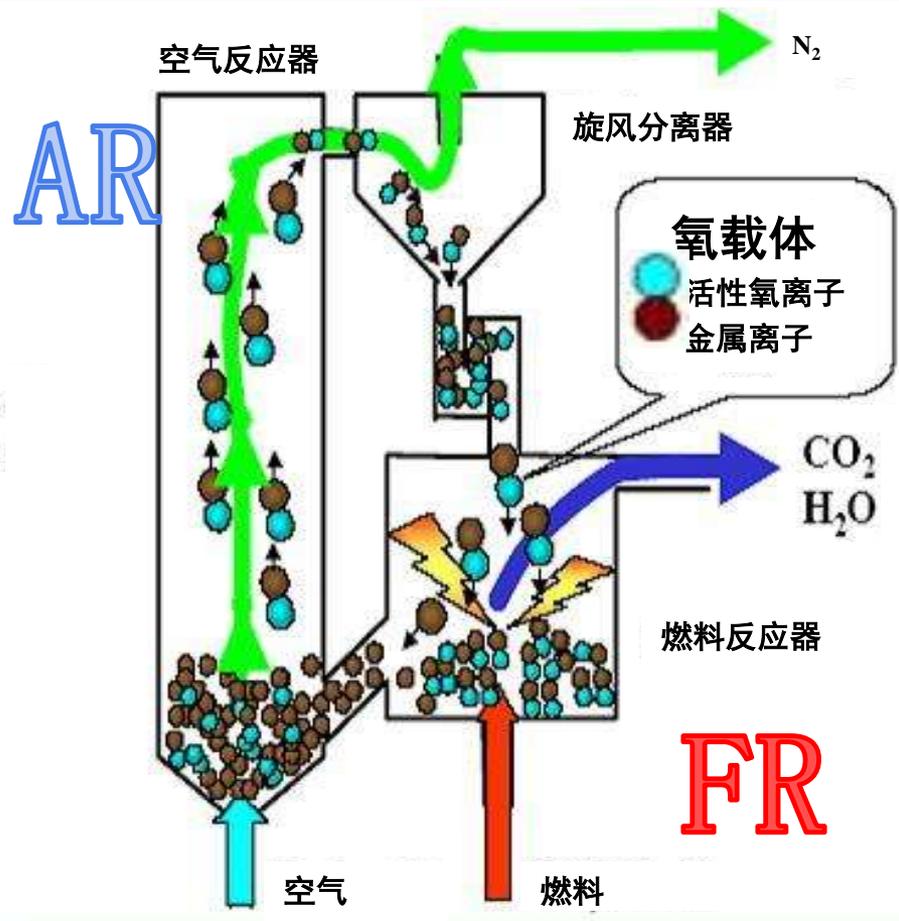
- $CO_2$ 浓度为10~15%
- 大量 $NO_x$ 等污染物
- 碳氢燃料可用能损失巨大



化学链燃烧 (分离 $CO_2$  抑制 $NO_x$ )

- ➡  $CO_2$ 内分离
- ➡ 低 $NO_x$
- ➡ 化学能梯级利用

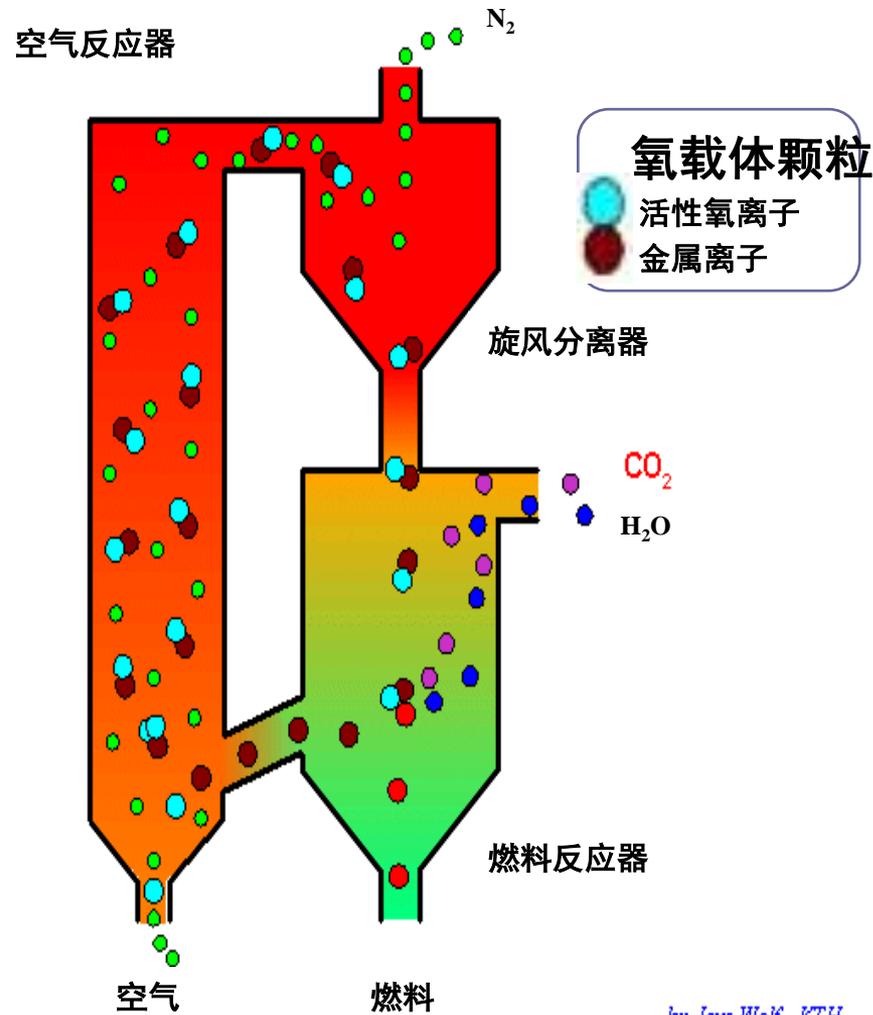
# 化学链燃烧 (Chemical Looping Combustion)



➡ 血液循环是自然选择的“化学链燃烧”

➡ Blood circulation = CLC

# 基本特征：载体循环实现有序化学反应

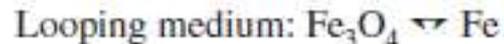
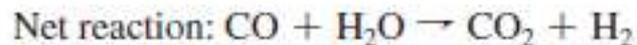
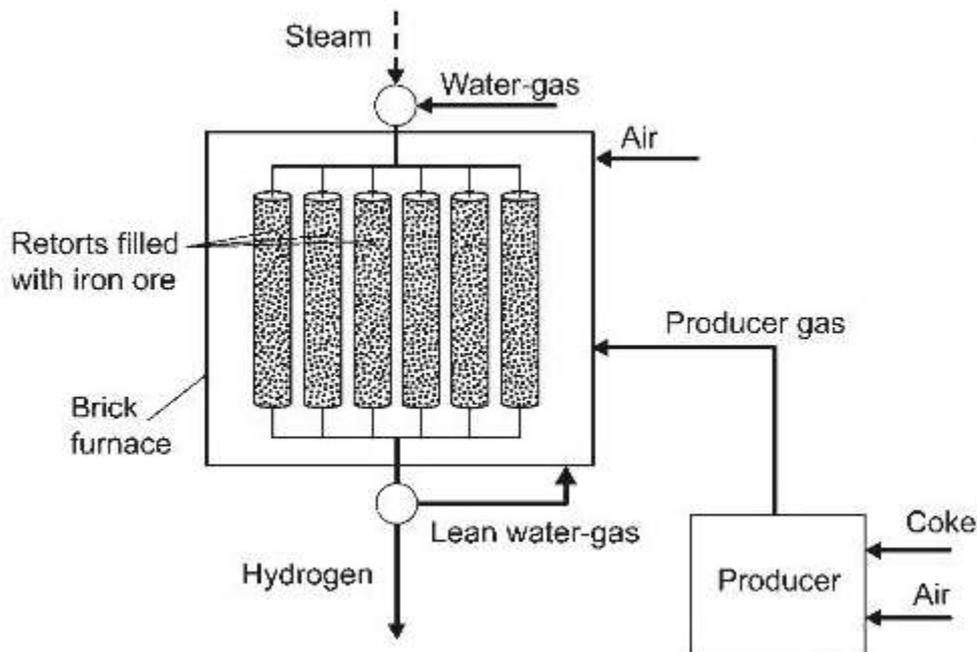


1. 一个反应被分解为多个子反应来尽可能降低反应过程火用损
2. 载体循环利用以便于产物分离和污染物有序控制

1. Low exergy loss: divided by some reactions
2. Orderly control: based on the recirculation of OC

# Chemical Looping的历史(1)

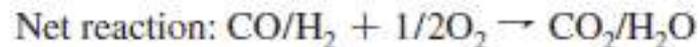
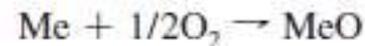
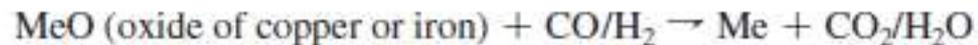
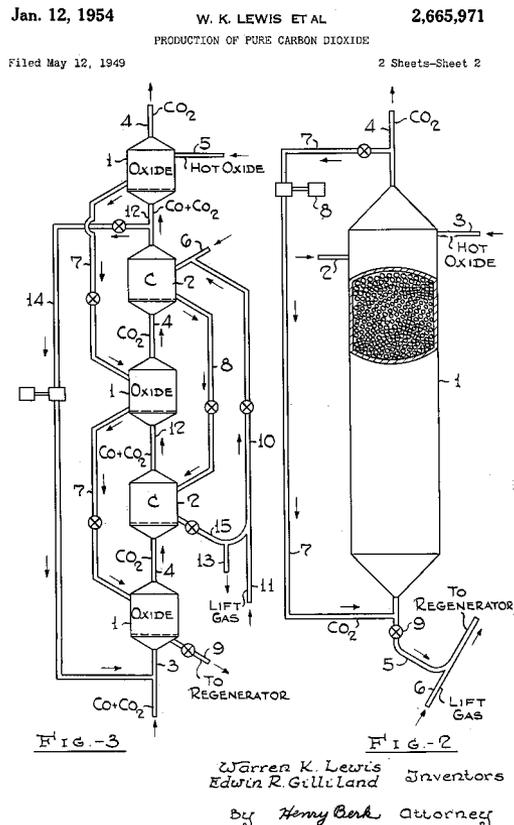
**Lane H**, Iron-steam process(铁蒸汽过程)制氢： 19世纪末期和20世纪初期



**Lane, H. Process for production of Hydrogen. U.S. Patent 1,078,686, 1913**

# Chemical Looping的历史(2)

Lewis & Gilliland, 制纯CO<sub>2</sub>: 20世纪50年代, 使用双流化床, 固体燃料



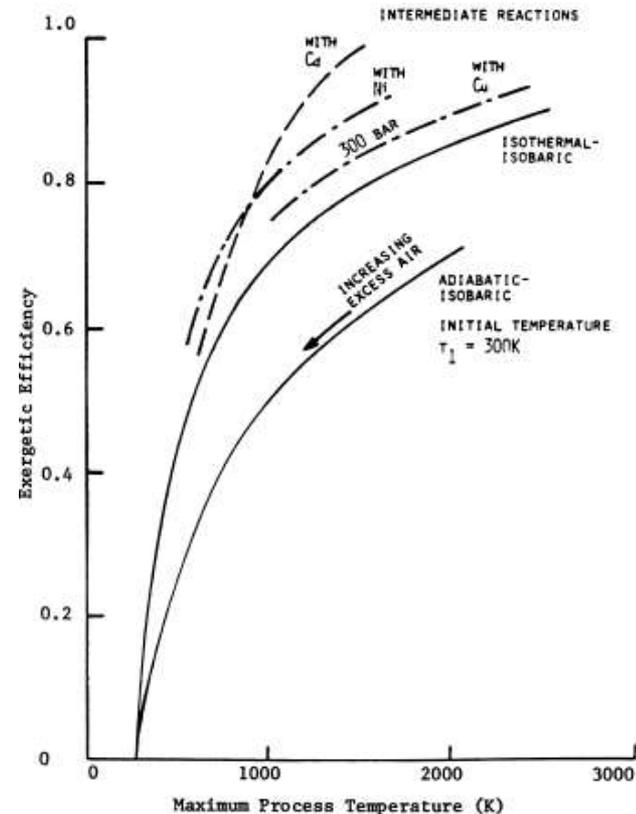
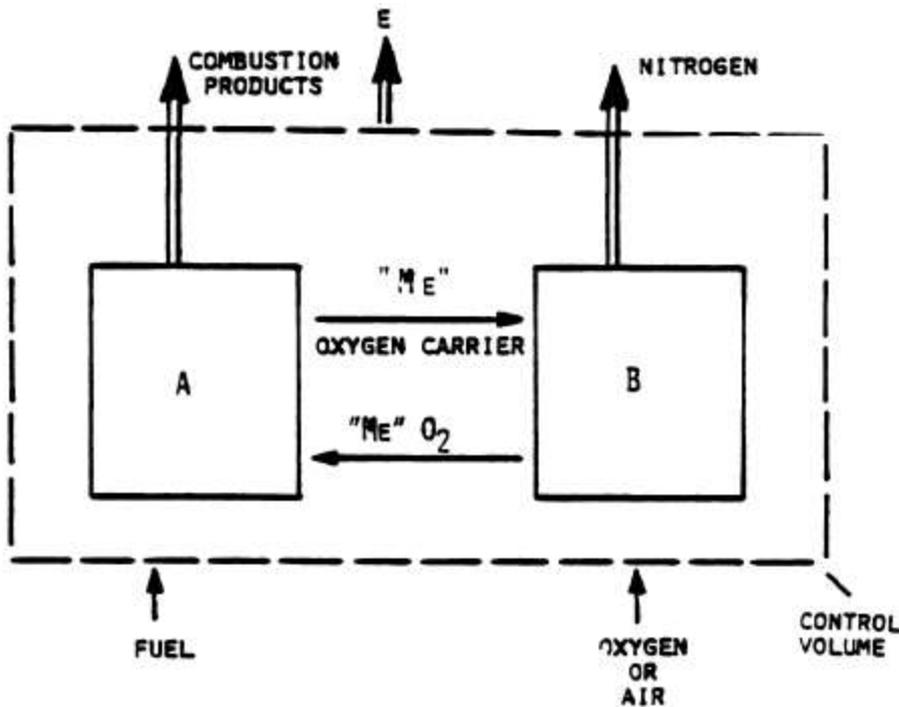
Looping medium: Oxides of copper or iron

Lewis, W. K.; Gilliland E. R. Production of Pure Carbon Dioxide. U.S. Patent 2,665,972, 1954.

Lewis, W. K.; Gilliland, E. R.; Sweeney, M. P. Gasification of Carbon, Metal Oxides in a Fluidized Powder Bed. Chem. Eng. Prog. 1951, 47, 251–256.

# Chemical Looping的历史(3)

Richter & Knoche, 减少燃烧火用损: 20世纪60年代到80年代

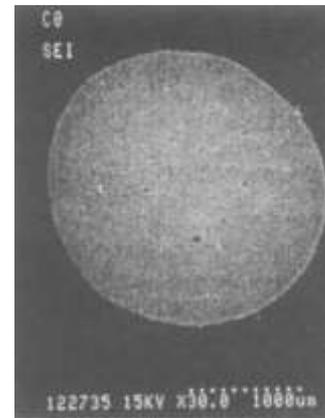
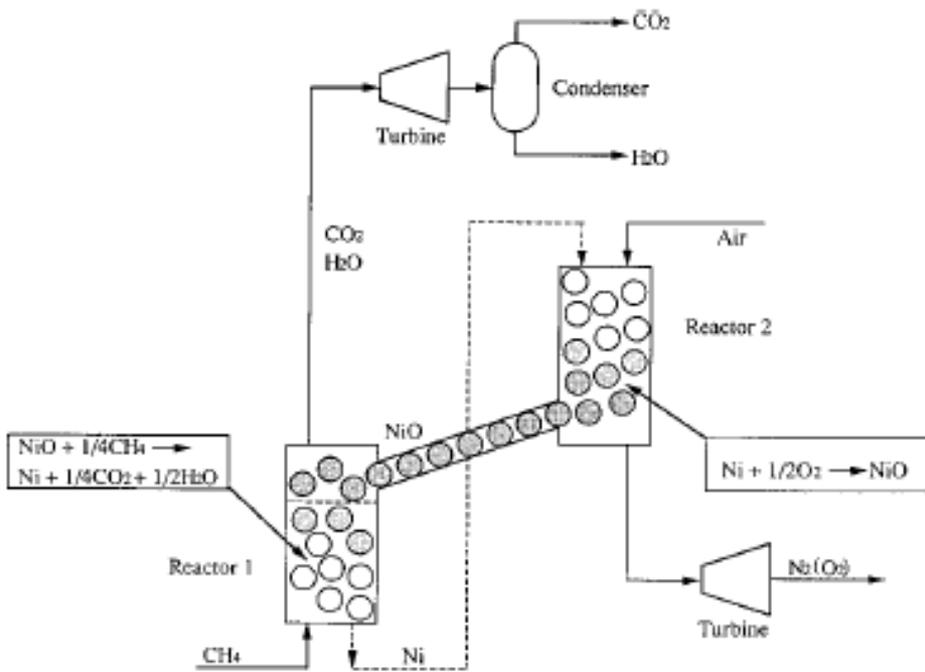


Knoche, K. F.; Richter, H. Improvement of the Reversibility of Combustion Processes. *Brennstoff-Waerme-Kraft* 1968, 20 (5), 205-210.

Richter, H.; Knoche, K. Reversibility of Combustion Processes. *ACS Symp. Ser.* 1983, 235, 71-86

# Chemical Looping的历史(4)

Ishida & 金红光, 内分离CO<sub>2</sub>和减少NO<sub>x</sub>:20世纪80年代到本世纪初

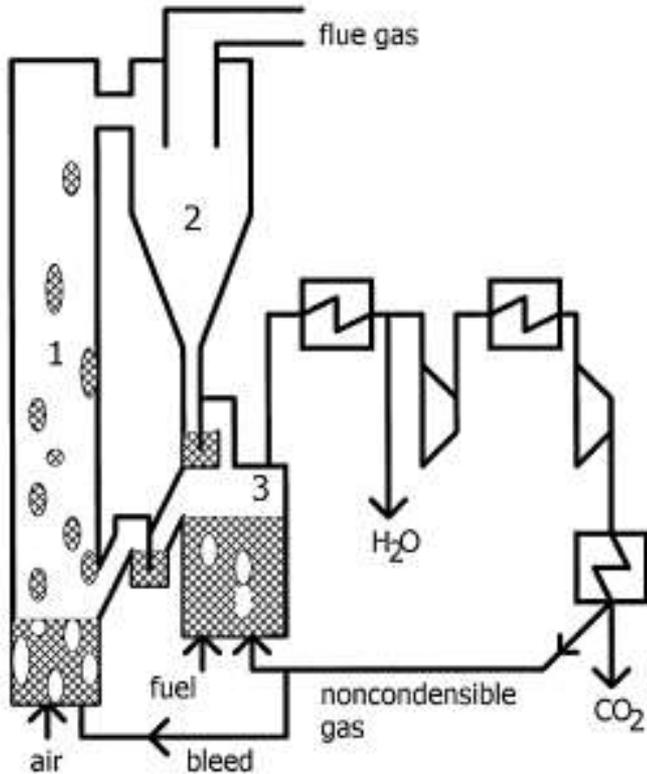


注重热力学分析和氧载体颗粒

- Ishida, M.; Zheng, D.; Akehata, T. Evaluation of a Chemical-Looping-Combustion Power-Generation System by Graphic Exergy Analysis. *Energy* 1987, 12 (2), 147–154
- Ishida, M.; Jin, H. G.; Okamoto, T. A Fundamental Study of a New Kind of Medium Material for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 1996, 10 (4), 958–963

# Chemical Looping的历史(5)

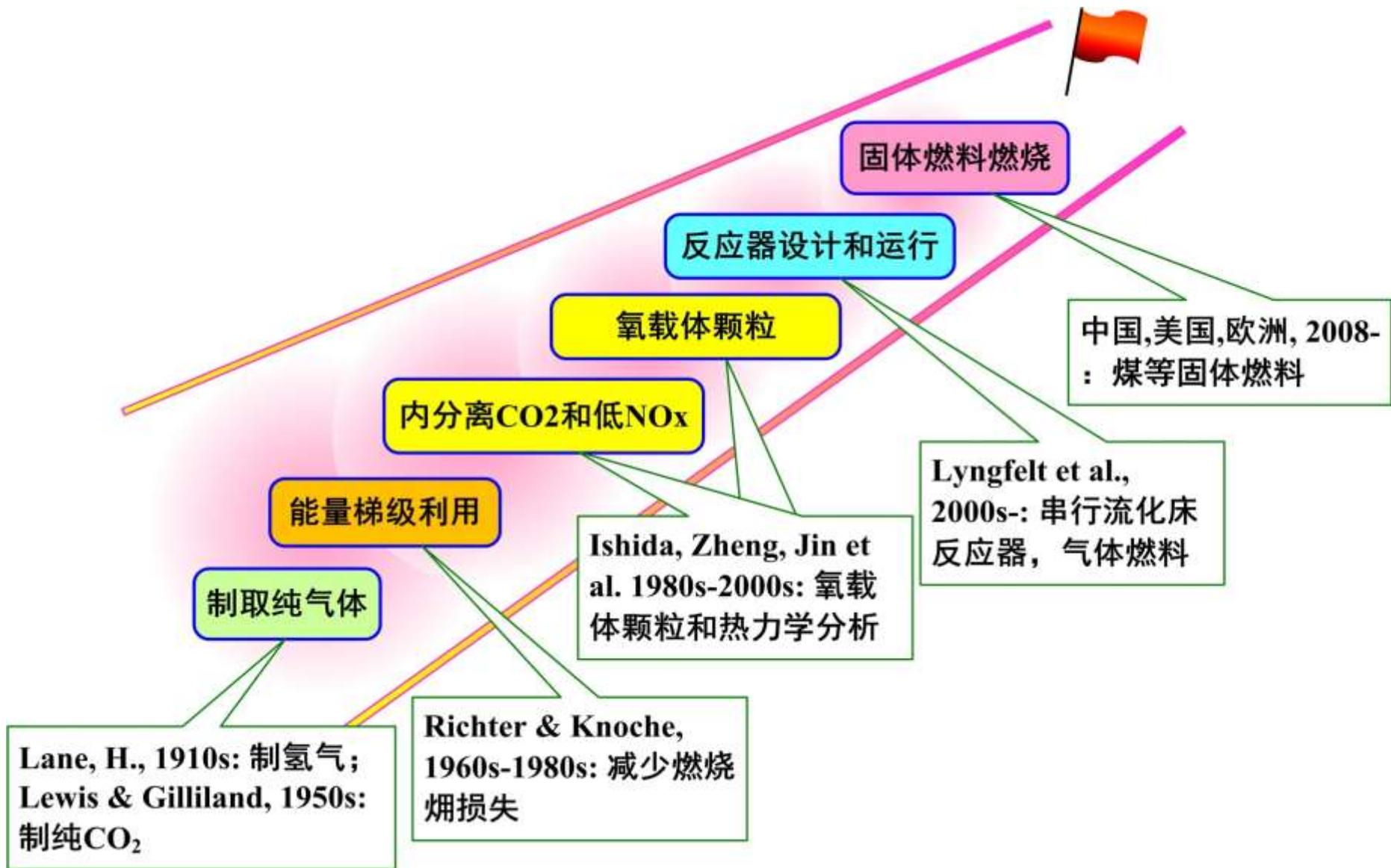
Lyngfelt, 串行流化床反应器:本世纪初到目前



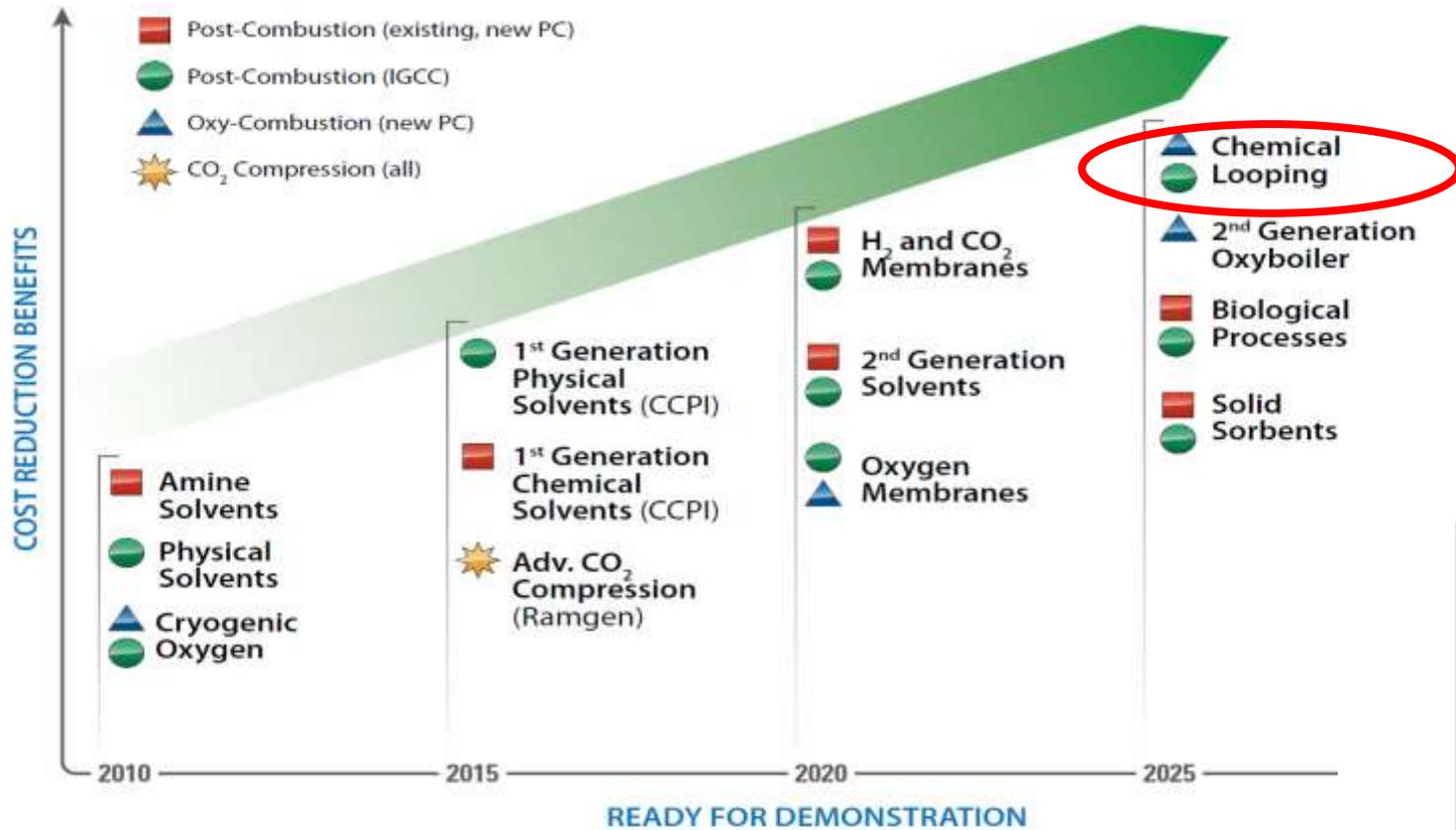
注重反应器放大  
和氧载体发展

A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattisson, A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation; application of chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1 – 13  
Mattisson, T., Lyngfelt, A., Leion, H., 2009. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3, 11–19.

# 化学链燃烧：历史沿革总结



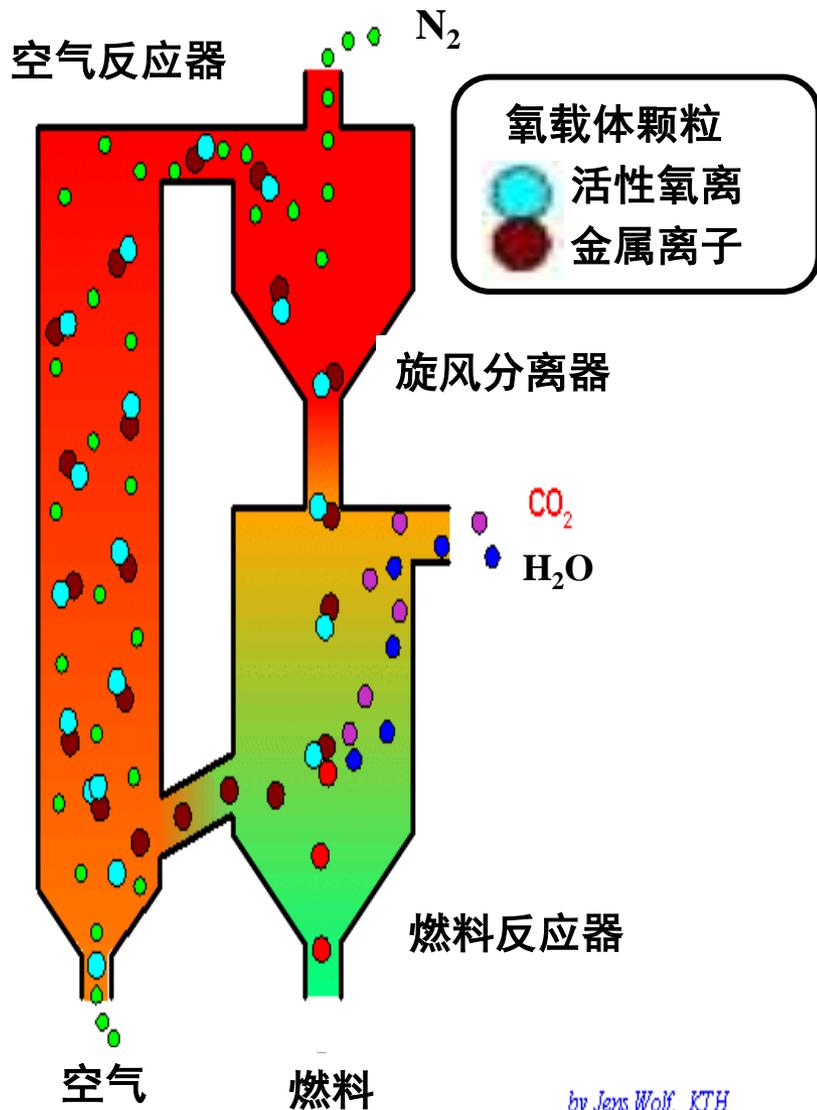
# 美国能源部将化学链作为碳捕集革新性技术之一



3 MW<sub>th</sub> CLC for solid fuels  
ALSTOM, USA [390]

Figuerola, J. D., et al. *Int J Greenh Gas Con.* 2008, 2(1): 9-20;  
Adanez, J., et al. *Prog Energy Combust Sci.* 2012, 38(2): 215-282

# 煤的化学链燃烧



传统/富氧燃烧	化学链燃烧
一步剧烈燃烧反应	两步温和反应
气-气分离(制氧)	气-固分离
氧气助燃	晶格氧反应
烟气循环	固体循环



1. 氧载体/煤颗粒表界面尺度  
反应动力学 reaction kinetics

2. 串行流化床反应器热质传  
递及反应的调控 heat & mass  
management

# 微观层次氧载体的功能原理:晶格氧利用机理

功能原理

裁剪设计

颗粒表面界面

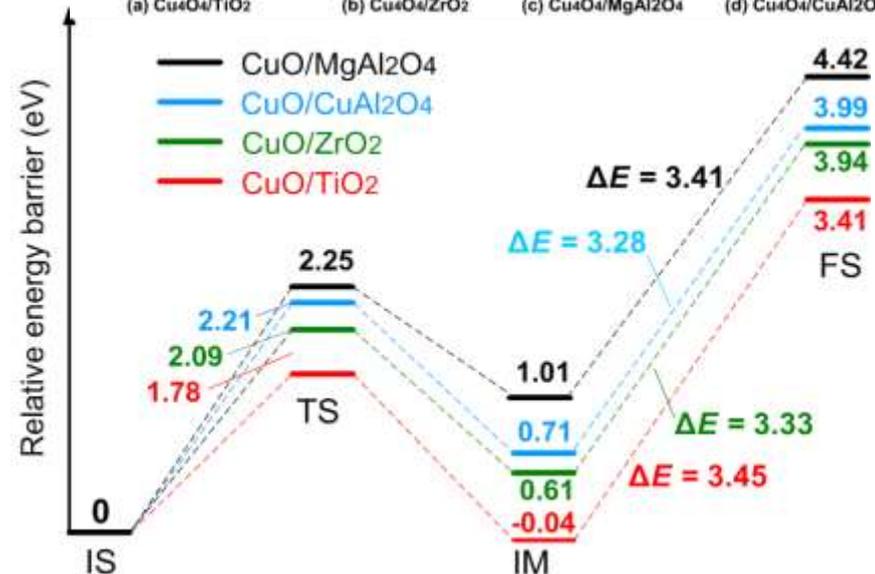
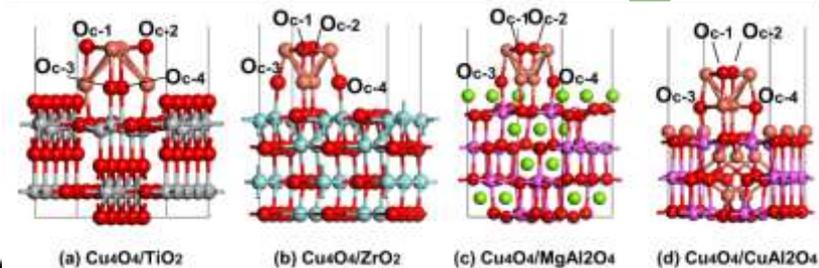
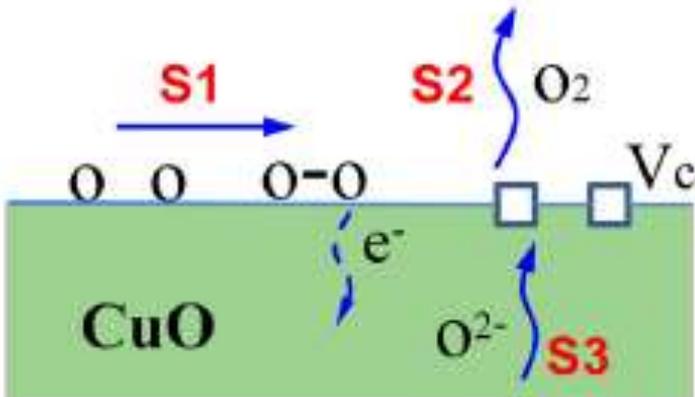
煤-氧载体匹配

污染物及控制

●晶格氧利用机理

●活性-惰性组分相互作用

1. 体相氧迁移到表面、表面 $O_2$ 形成、 $O_2$ 脱附
2. 表面 $O_2$ 形成和脱附是速率限制步骤
3. 惰性载体抑制烧结, 不利于晶格氧传输



H. Zhao\*, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 3381–3388

Zhang Y, Zhao H\*, et al., *Combust Flame* 2015, 162: 1265-1274

功能原理

裁剪设计

颗粒表界面

煤-氧载体匹配

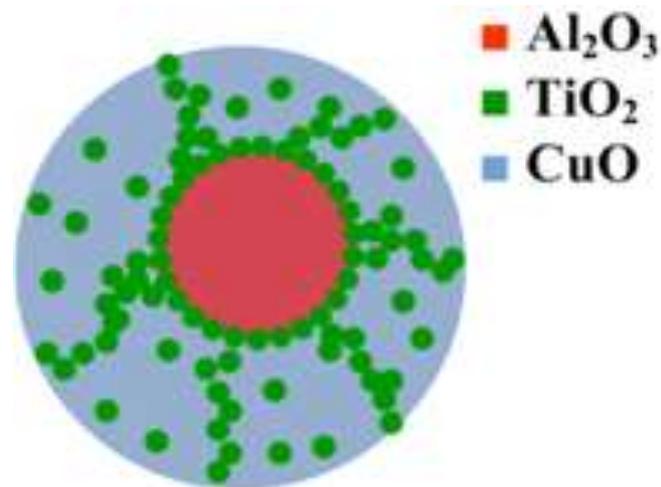
污染物及控制

● 优化制备工艺调控物理化学结构(铁基氧载体)

● 自下而上裁剪设计铜基氧载体

● 双金属氧化物协同效应(如 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 氧载体)

● 氧载体批量低成本制备(颗粒群平衡模拟实现给料优化)



壳核有序结构

1. H Zhao\*, et al. *Fuel* 2011, 90: 2359-2366;
3. *Energy & Fuels* 2015, 29(10): 6605–6615;
5. *Energy & Fuels* 2014, 28, 3970-3981;
7. *Energy & Fuels* 2013, 27 (5): 2723–2731;
9. *Energy & Fuels* 2008, 22(2): 898-905;
11. *Fuel Process. Technol.* 2012, 96(1):104-115 ;
13. *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2014, 22: 154-164;

2. *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2015, 41: 210–218;
4. *Energy & Fuels* 2015, 29(10): 6605–6615;
6. *Energy & Fuels* 2014, 28 (11): 7043–7052;
8. *Energy & Fuels* 2011, 25 (7), 3344–3354;
10. *Energy & Fuels* 2015, 29(10): 6625–6635;
12. *Chem. Eng. Technol.* 2014, 37(7): 1211-1219
14. *J. Anal. App. Pyrol.* 2011, 91(1): 105-113;

功能原理

裁剪设计

颗粒界面

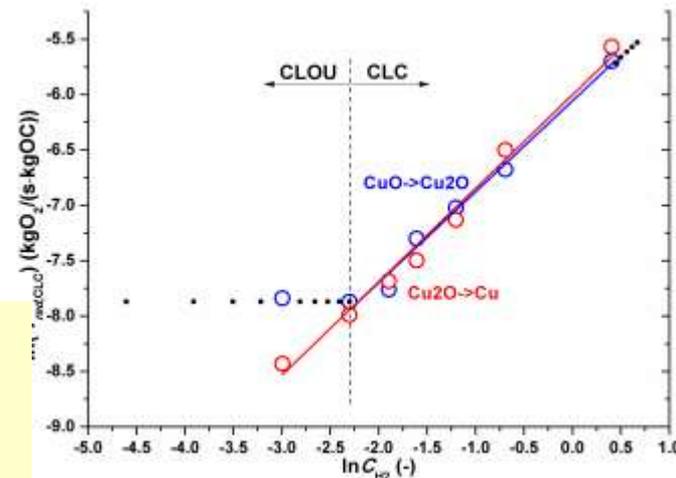
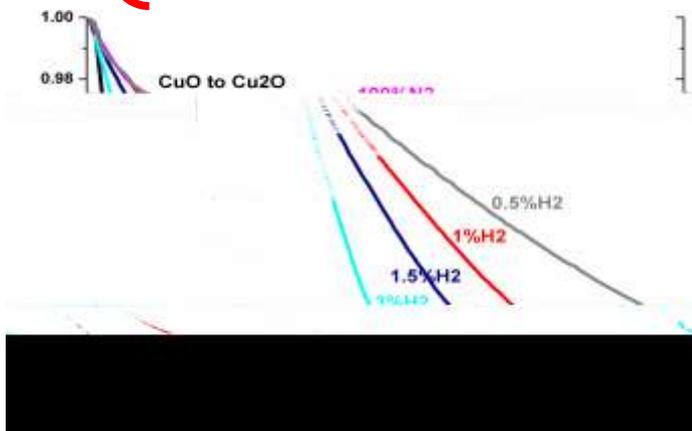
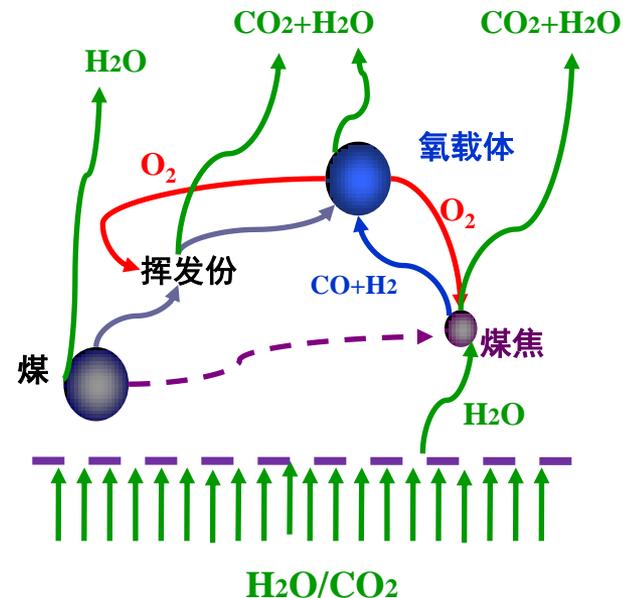
煤-氧载体匹配

污染物及控制

● 氧载体表面反应

● 煤焦气化/燃烧

1. CuO氧载体界面存在内外扩散的竞争，可燃气体浓度大于1%时，直接还原(CLC)反应为主导
2. 低氧燃烧受控于O<sub>2</sub>扩散，CO<sub>2</sub>气化受控于化学反应，较低转化率时CO<sub>2</sub>气化的贡献大于低氧燃烧

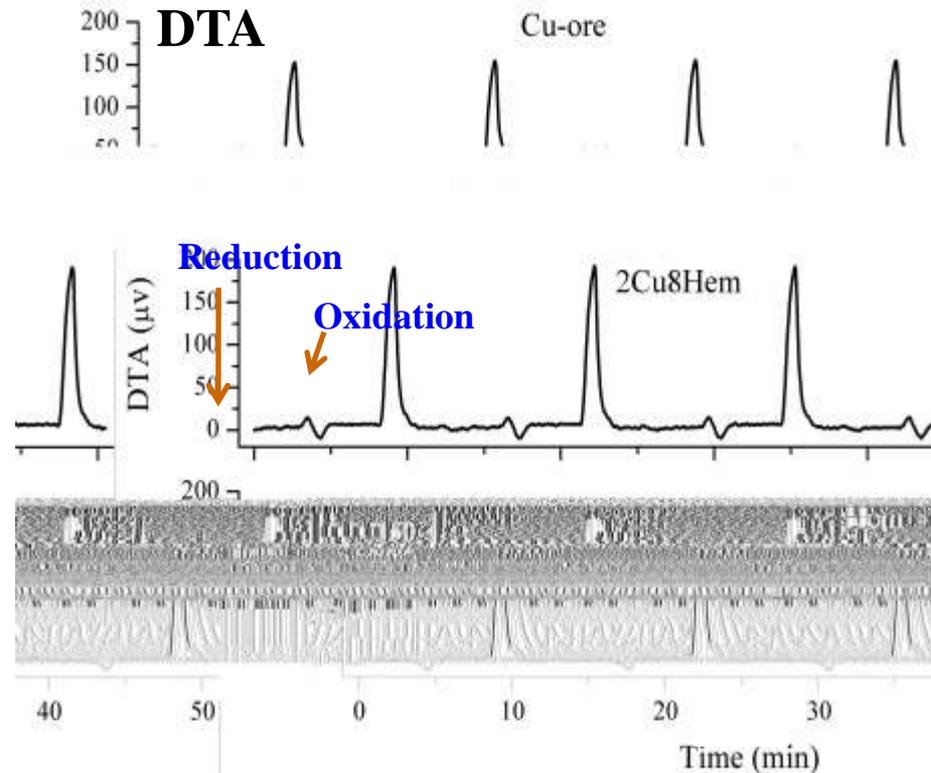


H Zhao\*, et al. *Fuel Process. Technol.* 2015, 133:210-219;

*J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, 123:1-12



氧载体特征	煤种	化学链方式
完全释氧载体 (CuO/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、铜矿石)	无烟煤	化学链氧解耦燃烧
部分释氧载体 (CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 、铜矿石+铁矿石)	烟煤	部分氧解耦化学链燃烧
非释氧载体 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、铁矿石)	褐煤	化学链燃烧

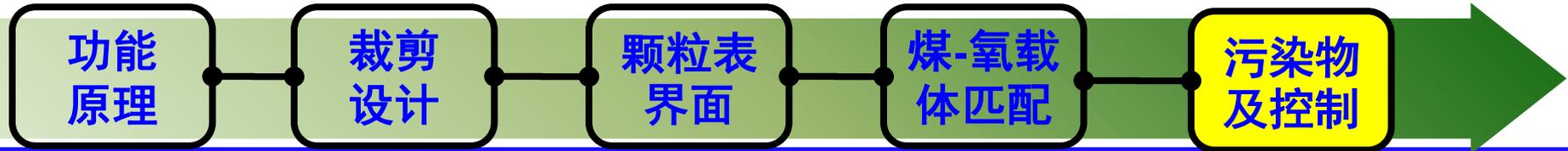


20 wt.%铜矿石+80wt.%铁矿石实现燃料反应器热中性

H Zhao\*, et al. *Proceedings of the Combustion Institute* 2015, 35: 2811-2818

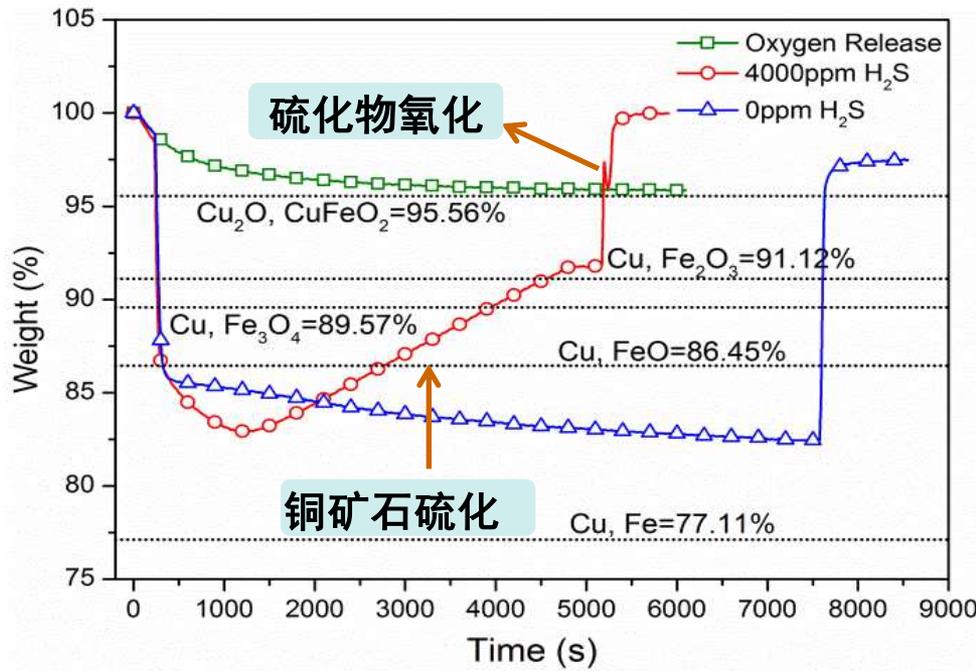
H Zhao\*, et al. *Combustion and Flame* 2015, 162: 1265-1274

H Zhao\*, et al. *Combustion and Flame* 2015, 162: 3030-3045



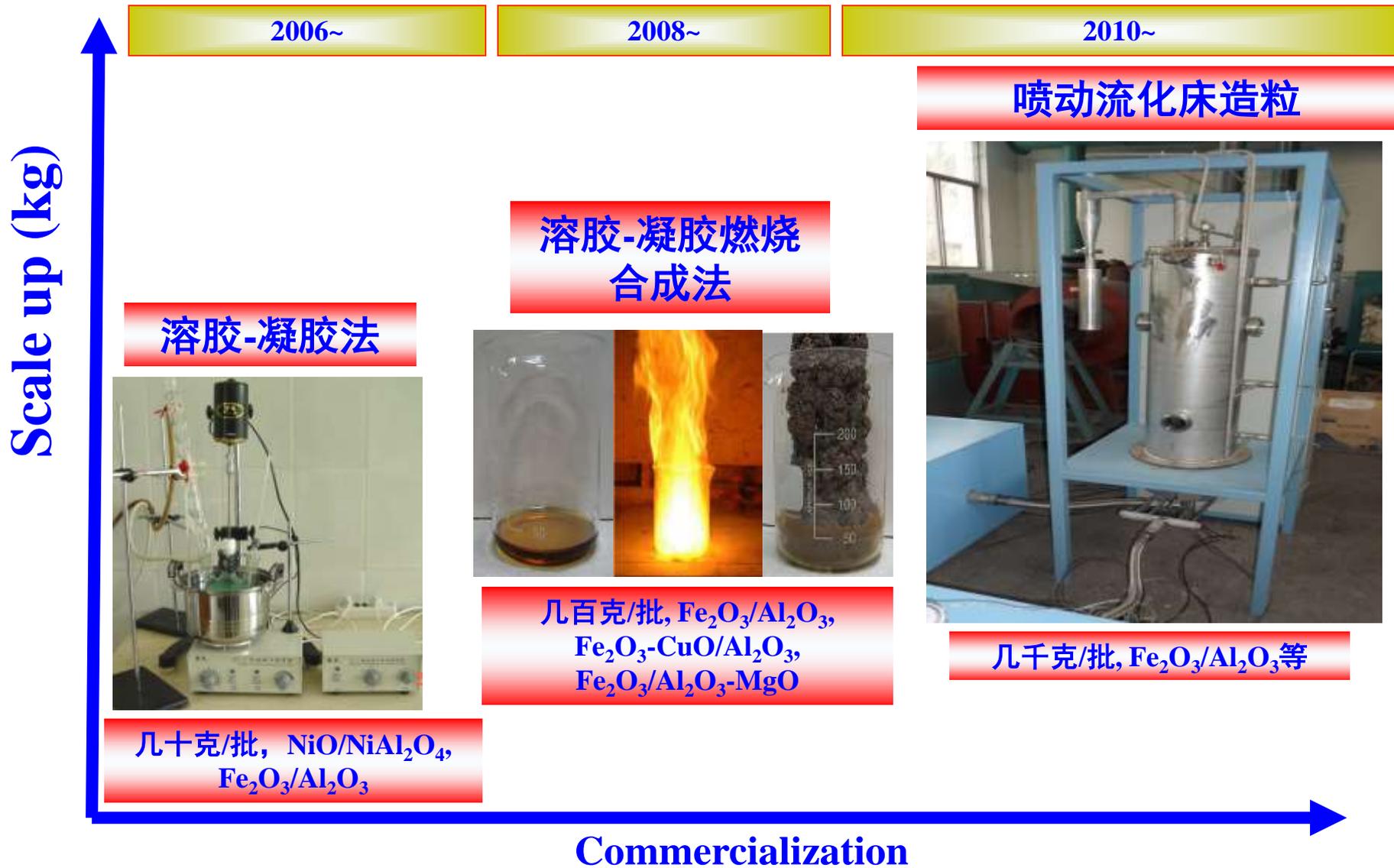
# 煤化学链燃烧中污染物释放规律及控制方法

- 煤灰对氧载体副作用及有效分离
- 硫化物释放规律、与氧载体相互作用及脱除
- 氮的赋存形态及分布规律
- 氯化物有效脱除

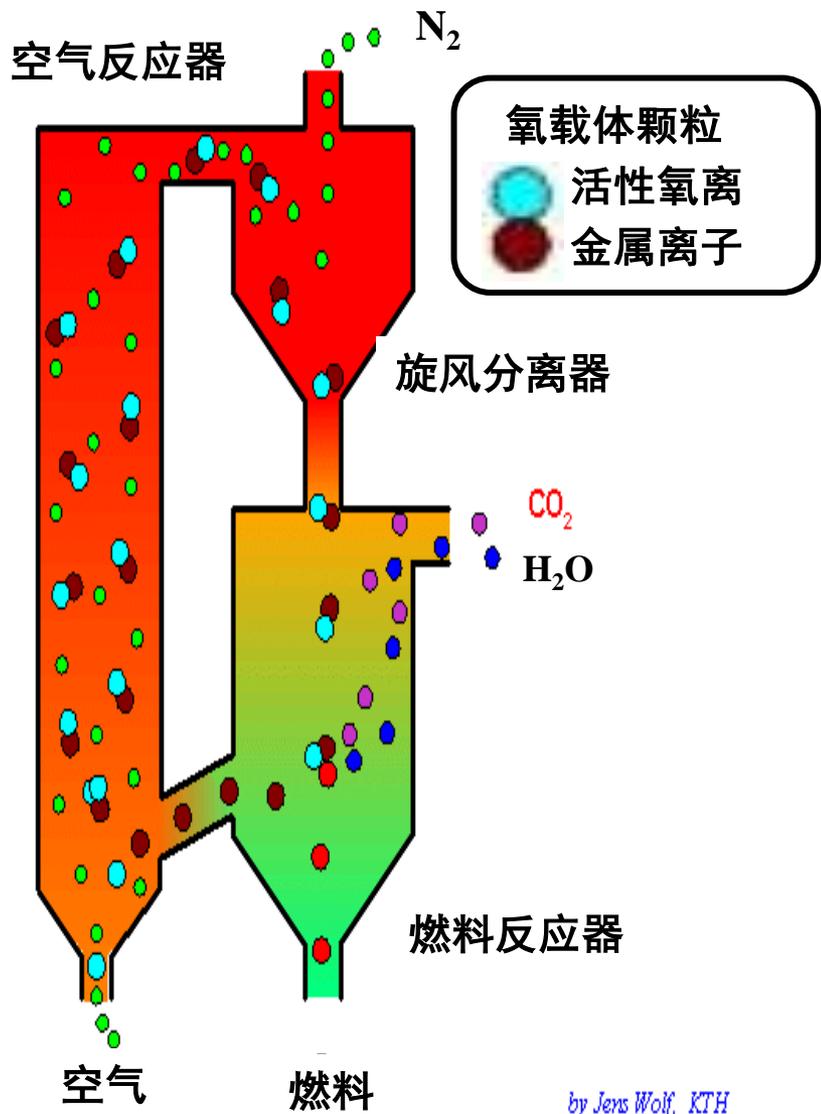


1. 赵海波\*, et al. *3<sup>rd</sup> Int. Conf. Chemical looping*, 2014, Gothenburg, Sweden (唯一的最佳论文奖)
2. X. Tian, K. Wang, H. Zhao\*, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, DOI: 10.1016/j.proci.2016.08.056
3. *Fuel* 2016, 165: 235-243;
4. *Fuel* 2016, 170: 226-234;
5. *Applied Energy* 2016, in revision;
6. *Energy & Fuels* 2008; 22(2); 1012-1020;
7. *Energ. Convers. Manage.* 2015, 106: 1048-1056;
8. *Chem. Eng. Technol.* 2013, 36: 1488-1495;
9. *J. Environ. Sci.-China* 2014, 26(5): 1062-1070
10. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 118(3): 1593-1602

# 氧载体颗粒制备放大



# 煤的化学链燃烧



传统/富氧燃烧	化学链燃烧
一步剧烈燃烧反应	两步温和反应
气-气分离(制氧)	气-固分离
氧气助燃	晶格氧反应
烟气循环	固体循环



1. 氧载体/煤颗粒表界面尺度  
反应动力学 reaction kinetics

2. 串行流化床反应器热质传递及反应的调控 heat & mass management

by Jens Wolf, KTH

多尺度  
模型

CFD  
模拟

连续  
实验

物料输  
运调控

设计 &  
放大

## 流化床颗粒聚团的多尺度曳力模型

常规模型

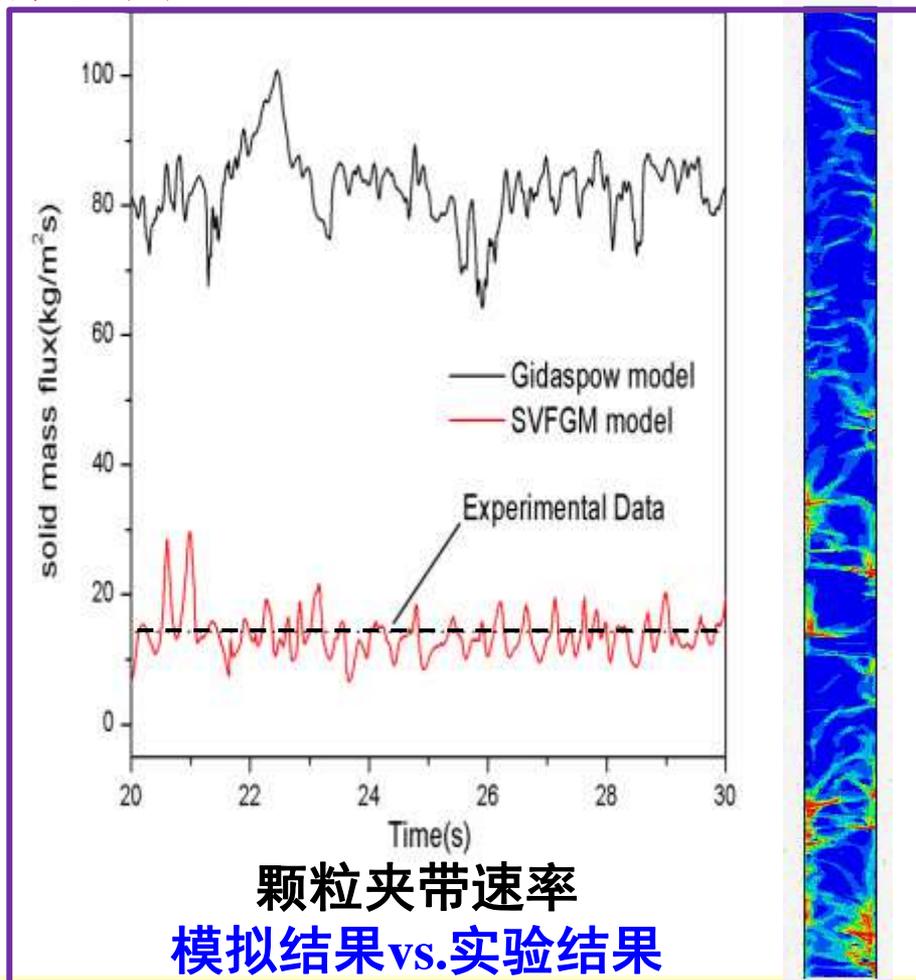
多尺度模型

$$\beta = f(\text{Re}, \phi)$$

$$\beta = f(\text{Re}, \phi, \frac{d\phi}{dx})$$

### 研究成果

- 常规气固相间曳力模型不适用于颗粒浓度不均匀的网格局部
- 提出新模型考虑网格内颗粒浓度梯度，从零阶精度(均匀流态化)提升到高阶精度(非均匀团聚体)



赵海波\*, et al. *AIChE J.* 2016, DOI:10.1002/aic.15573; *Int. J. Multiphas. Flow* 2016, 83:12-26; *Particuology* 2015, 21: 135-145; *Comput. Fluids* 2013, 71: 196-207

多尺度  
模型

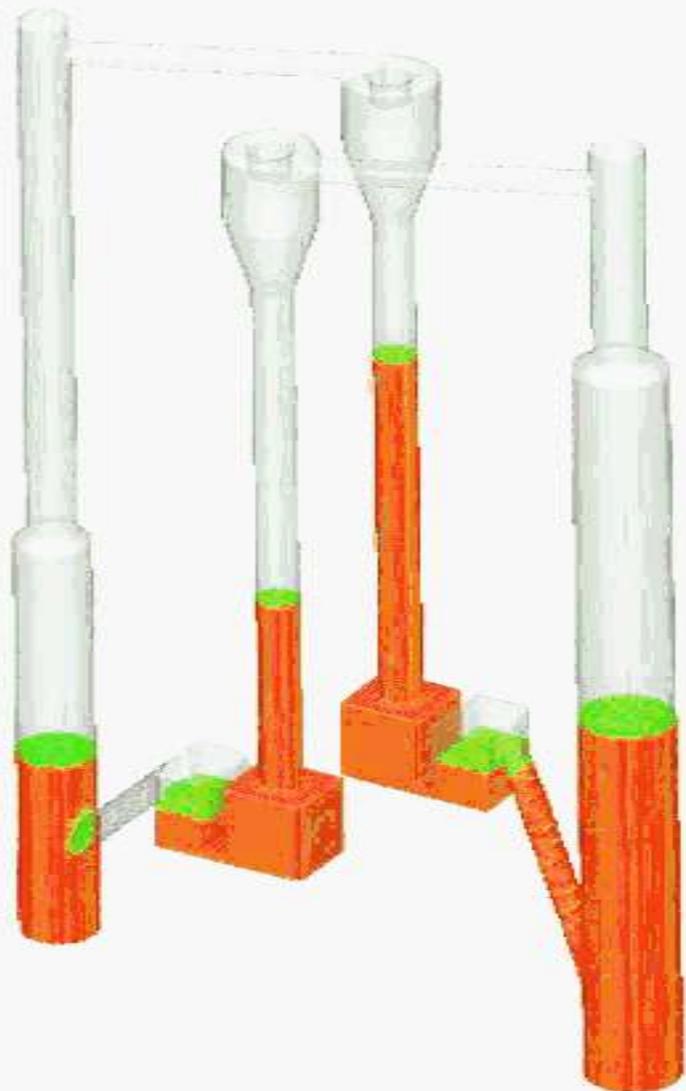
CFD  
模拟

连续  
实验

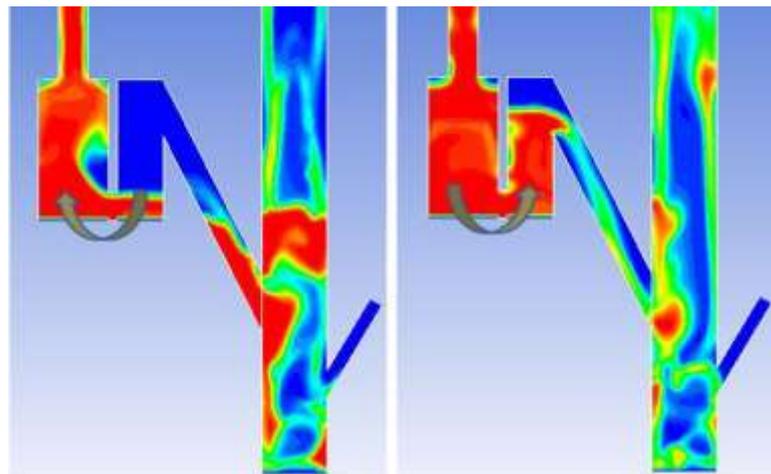
物料输  
运调控

设计&  
放大

## ○ 串行流化床反应器热质传递和反应过程的CFD模拟



- 气体泄漏路径及调控
- 固体循环速率 vs. 操作条件
- 压力平衡及调控
- CFD模拟服务于反应器设计放大和操作条件优化



H Zhao\*, et al. *Energy Conversion and Management* 2015, 105: 1–12

多尺度  
模型

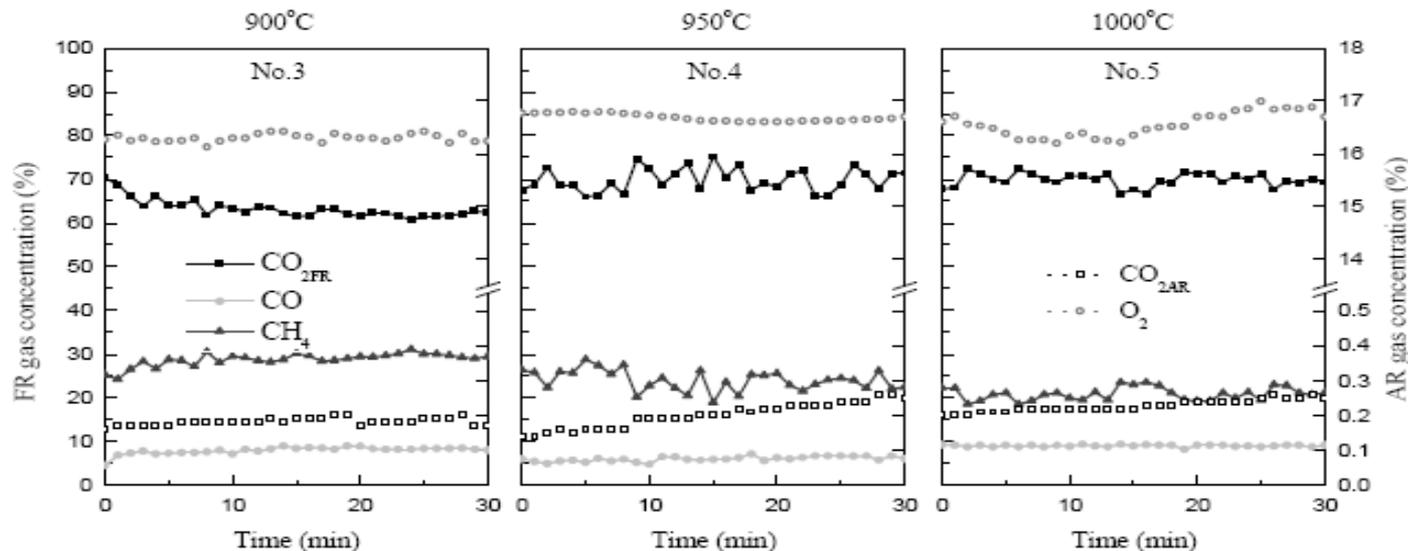
CFD  
模拟

连续  
实验

物料输  
运调控

设计 &  
放大

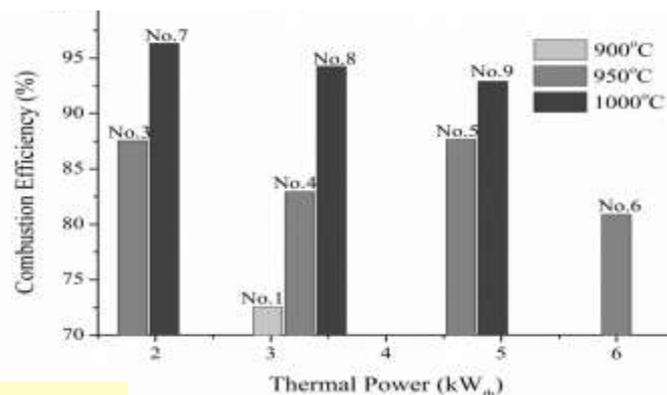
## 5kW<sub>th</sub> 串行流化床反应器连续实验(以甲烷或煤为燃料)



■ 300小时连续平稳实验

■ 各操作参数(温度、流化风速、循环速率、床料量)影响和优化

■ 氧载体反应性和循环稳定性



H Zhao\*, et al. *Applied Energy* 2015, 157: 304-

H Zhao\*, et al. *Energy & Fuels* 2015, 29(5): 3257-3267

多尺度  
模型

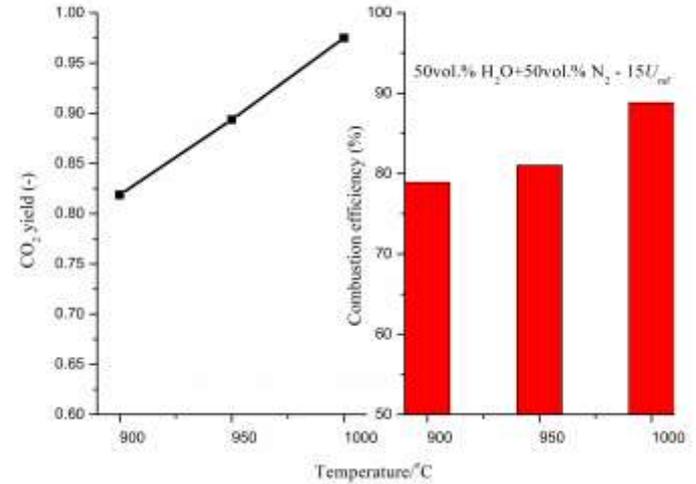
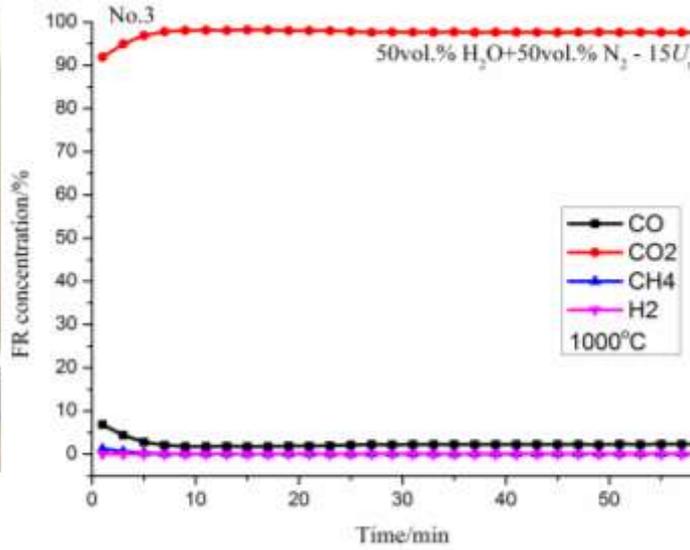
CFD  
模拟

连续  
实验

物料输  
运调控

设计 &  
放大

## 50kW<sub>th</sub> 双循环流化床热态实验 continuous operation of coal



- 50kW<sub>th</sub> 成功运行
- CO<sub>2</sub> 气产率高达 97.6%
- 固体循环流量 300kg/h
- 关键操作参数：床料量 & 温度
- 铁矿石：高反应活性，廉价，绿色

- 50kW<sub>th</sub> successfully run in HUST
- CO<sub>2</sub> yield 97.6%
- solid circulation 300kg/h
- Key operational parameters: bed inventory & temperature
- Hematite : high reactivity, low cost, environmentally friendly

多尺度  
模型

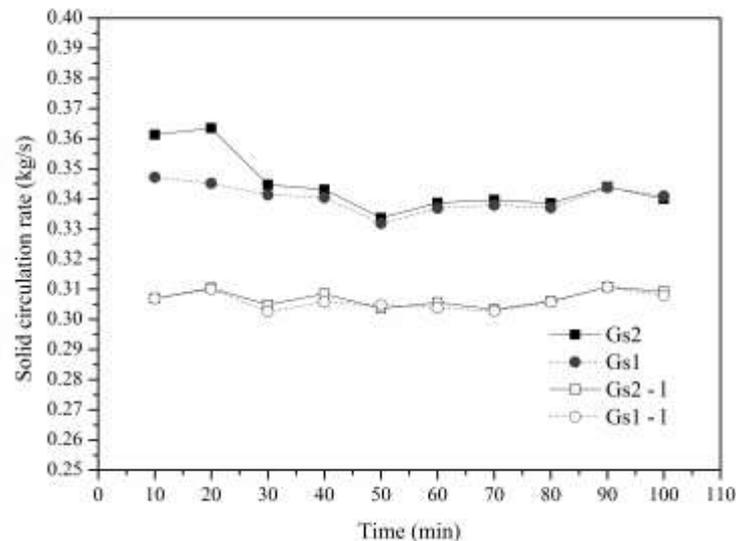
CFD  
模拟

连续  
实验

物料输  
运调控

设计&  
放大

## 双向流动密封阀和双循环流化床实现物料运输柔性调控



- 100小时连续运行
- 固体循环速率调控在设计值  $\pm 50\%$
- 气体泄漏  $< 0.2\%$

赵海波\*, et al. 发明专利, ZL 201210475702.6  
*Powder Technology*, 2016, in submission

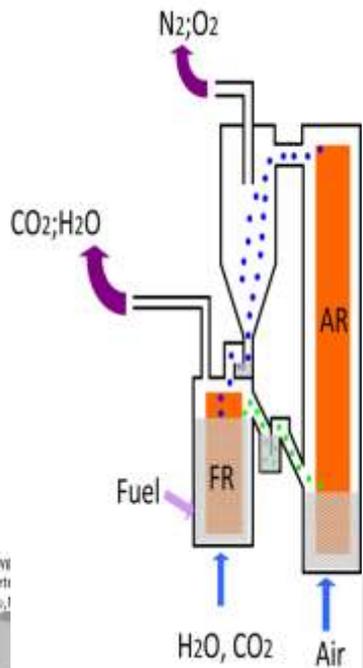
多尺度  
模型

CFD  
模拟

连续  
实验

物料输  
运调控

设计 &  
放大



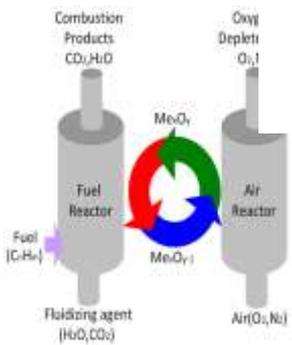
原型系统



中等规模  
试验

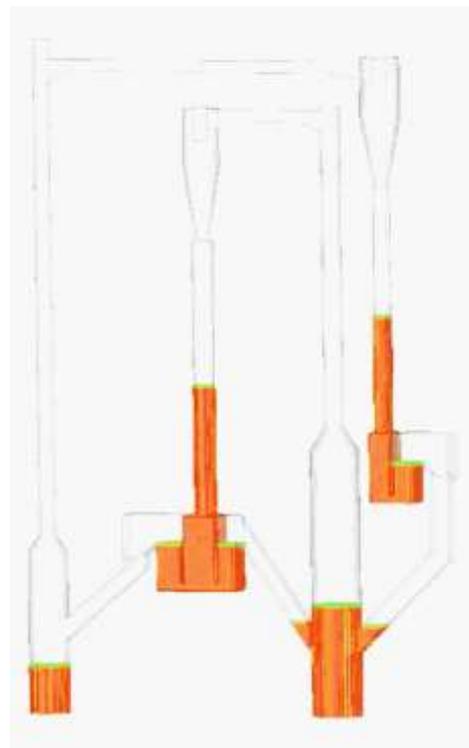


工业应用



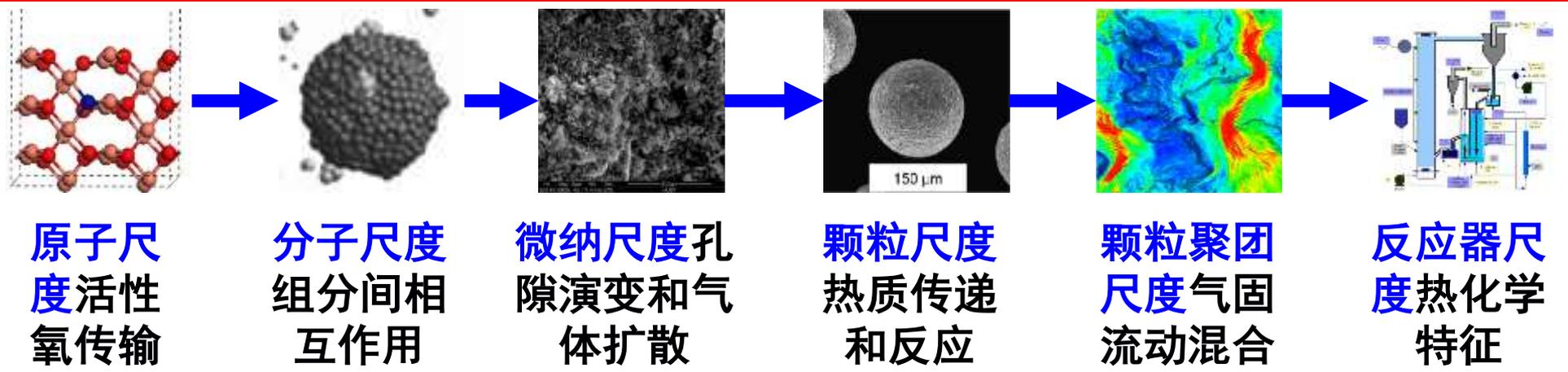
概念系统

结合冷态实验、热态小型实验  
( $1\text{kW}_{\text{th}}/5\text{kW}_{\text{th}}/50\text{kW}_{\text{th}}$ )、数值模拟，  
开展 $\text{MW}_{\text{th}}$ 级反应器设计



# 总结

- ❖ 目前，化学链燃烧研发重点和难点从氧载体转移到反应器热质传递调控，从宏观规律研究转移到多尺度层面的机理研究。
- ❖ 中国逐渐成为化学链燃烧特别是煤化学链燃烧的主战场。
- ❖ 更大功率中试实验是化学链燃烧作为一种新型能源利用技术脱颖而出的必须环节。





# 第四届CCUS国际论坛暨 第三届CCUS联盟年会



# 谢谢!

[hzhao@mail.hust.edu.cn](mailto:hzhao@mail.hust.edu.cn)

<http://cpc.energy.hust.edu.cn>



燃烧源颗粒及CO<sub>2</sub>  
COMBUSTION-INDUCED PARTICLE AND CO<sub>2</sub>

