

Analysis of Reactivity of CuO Oxygen Carrier During Chemical-Looping Combustion of Coal

Guoxian Wang, Shuzhong Wang, Ming Luo

School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China
gx.wang@stu.xjtu.edu.cn, szwang@mail.xjtu.edu.cn, luoming.01@stu.xjtu.edu.cn

Abstract: The reactivity of using CuO as oxygen carrier during coal chemical-looping combustion has been investigated using thermogravimetric analysis (TGA). Experimental results showed that CuO showed highly reactivity in reduction by coal, CuO can initiate the reduction reaction at 600°C. With increasing reaction temperature and addition of oxygen carrier, the coal conversion rate increases, the optimum reaction temperature was about 800°C and CuO excess coefficients was 1.5 would be suitable. High levels of CO₂ could increase efficiency of gasification, this was beneficial to coal chemical-looping combustion. CuO oxygen carrier was more suited to reaction with high coalification degree and low volatile coal. The study of coal chemical-looping combustion focuses on increasing efficiency of reduction and developing high performance of oxygen carrier.

Keywords: Chemical-looping combustion; CuO oxygen carrier; CO₂ separation

煤化学链燃烧中 CuO 载氧体的反应性能研究

王国贤, 王树众, 罗 明

西安交通大学能源与动力工程学院, 西安, 中国, 710049
gx.wang@stu.xjtu.edu.cn, szwang@mail.xjtu.edu.cn, luoming.01@stu.xjtu.edu.cn

摘 要: 利用热重分析仪, 研究了煤化学链燃烧中 CuO 载氧体的反应性能。实验结果表明: CuO 载氧体与煤的反应活性很高, 在温度达到 600°C 时反应即可开始。随着反应温度的提高和载氧体加入量的增加, 煤的转化率逐渐增大, 最佳反应温度在 800°C 左右, CuO 载氧体过量系数为 1.5 时是较合适的。高浓度的 CO₂ 气氛有利于提高煤的气化效率, 对煤的化学链燃烧是有利的。CuO 载氧体更适合与煤化程度较高、挥发分含量较低的煤反应。煤化学链燃烧的研究重点在于提高还原反应效率和开发高性能的载氧体。

关键词: 化学链燃烧; CuO 载氧体; CO₂ 分离

1 引言

化学链燃烧 (Chemical-Looping Combustion, 简称 CLC) 是一种洁净、高效的新型燃烧技术^[1], 它将燃料与空气直接接触的传统燃烧借助于载氧体在两个反应器之间的循环交替反应来实现燃料的燃烧过程。化学链燃烧原理图如图 1 所示。载氧体在空气反应器中被氧化, 然后与燃料进行还原反应, 因其基于两步化学反应, 能够实现能量的梯级利用, 所以具有更高的能源利用率^[2]。CLC 与传统燃烧相比最大的优点是燃料反应器出口处气体反应产物中绝大部分是 CO₂ 和

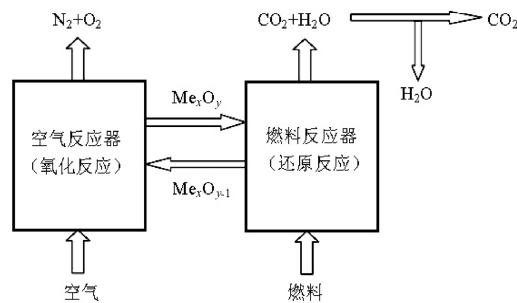
H₂O, 只需要冷凝就可得到高纯 CO₂, 实现了 CO₂ 与其它废气的分离, 避免了分离 CO₂ 时所需的昂贵设备和系统效率的损失^[3]。化学链燃烧自从 1983 年提出以后, 研究的重点主要集中在气体燃料, 例如甲烷、天然气等^[4]。但对中国而言, 天然气等气体燃料远不能满足国家能源的长远需求^[5]。固体燃料应用于 CLC 有着广阔的发展前景, 特别是对于减少以化石燃料为主要能源的电力生产中排放的大量 CO₂, 意义深远。

实现固体燃料化学链燃烧的基本途径有 2 种^[6]: 第一种需要引入一个单独的固体燃料气化过程。这个

Figure 1. Schematic diagram of chemical-looping combustion

图 1. 化学链燃烧原理示意图

基金项目: 国家科技支撑计划 (2006BAKA02B03) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-07-0678) 资助项目



过程需要首先气化固体燃料，使其生成 CO 和 H₂，再与载氧体发生还原反应。但是，由于气化过程难度很大并且需要高耗能的空气分离器，气化反应器的布置使系统成本增加，这个缺点将大大限制这种方案的发展。第二种途径是将固体燃料直接引入燃料反应器，燃料的气化以及之后与载氧体的反应在燃料反应器中同时进行。这种途径得到了国内外研究者越来越多的认可和应用^[7-8]。它的缺点是燃料和载氧体之间发生的固-固反应效率是非常低的^[9]。寻找高性能的载氧体成为解决此问题的关键。

载氧体是制约整个化学链燃烧系统的关键因素，它既要向空气反应器向燃料反应器送入燃料燃烧所需的氧量，又提供维持燃料反应器内反应的热量。载氧体除应在多次循环中保持足够高的氧化-还原速率外，还应能承受较高的反应温度、具有足够的机械强度以及抗烧结能力；另外，还应考虑其价廉物美，且对环境无害。目前研究较多的载氧体包括 Cu、Ni、Fe、Co、Cd 和 Mn 等金属的氧化物以及这些金属氧化物与惰性载体混合制成的颗粒。Cao 等^[7]和 Siriwardane 等^[10]通过热重分析仪对 CuO、NiO、CoO 和 Fe₂O₃ 等载氧体进行了初步的筛选，指出它们都具有较大的氧传递能力，是固体燃料 CLC 的合适载氧体。Lyngfelt 和 Leion 等^[6]在 10KW 串行流化床上分别以石油焦和不同的煤作为燃料对 Fe₂O₃/MgAl₂O₄ 以及天然铁矿石载氧体的反应性能作了详细的研究，发现具有较高的燃料转化率。沈来宏等^[8]在 10KW 串行流化床上对煤与 NiO 的化学链燃烧的可行性进行了研究，发现载氧体展现出良好的氧化还原性能和较强的持续循环能力。

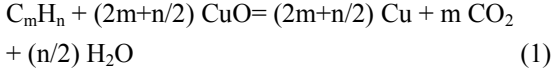
尽管 CuO 载氧体由于其较低的熔点可能导致燃料反应器床料的团聚，并且在反应中易于分解，但 CuO 载氧体在氧化和还原反应中都具有高反应性，其独有的放热特性非常有益于反应的稳定进行，同时 CuO 的

成本也是较低的^[11]。因此，CuO 载氧体仍然是非常有希望的。实验中采用热重分析仪（TGA）从还原气氛、CuO 过量系数、还原氧化温度和煤种的适应性等方面对 CuO 载氧体的煤化学链燃烧进行了实验研究。

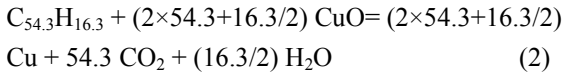
2 实验部分

2.1 实验条件

实验中所采用的热分析仪器使用的是北京光学仪器厂 WCT-2C 型热重分析仪。选取五种煤化程度不同的煤样作为燃料试样，并依次标记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]和 5[#]，五种煤样的工业分析和元素分析列于表 1 中。所有煤样均在空气中经过粉碎、研磨和筛选后，筛取粒径为 50~100 μm。所用 CuO 载氧体来自天津博迪化工有限公司（含量≥99%），粒径≤100 μm。煤与 CuO 的混合比例采用煤质量平衡法^[12]确定。计算过程如表 2 所示。煤与 CuO 的实际反应都可以表示成式(1)的形式，即：



以 5[#]煤样为例，每 1kg 煤中含有碳 54.3mol，含有氢 16.3mol，煤可表示为 C_{54.3}H_{16.3} 的碳氢化合物形式。CuO 载氧体在燃料反应器内的实际反应可表示为：



实验所用样品中煤与载氧体的比例如表 3 所示。

Table 1. Proximate and ultimate analysis of different coal sample
表 1. 不同煤样的工业分析和元素分析

煤样	工业分析 (Wt%)				元素分析 (Wt%)				
	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	C _d	H _d	N _d	O _d	S _d
1 [#]	1.74	7.04	20.57	70.65	72.08	2.53	1.03	3.11	0.3
2 [#]	1.89	9.23	32.74	56.14	59.58	2.61	1.05	3.18	0.2
3 [#]	1.53	12.07	19.03	67.37	68.49	3.13	1.17	3.46	4.4
4 [#]	8.12	17.72	44.48	29.68	36.95	2.27	0.62	9.04	2.7
5 [#]	9.71	28.73	8.93	52.63	72.20	3.43	1.17	13.1	0.2

2.2 实验数据处理

在研究 CuO 反应性能的过程中，做了如下定义：

(1) CuO 过量系数：
$$\phi_{ec} = \frac{m_{ac}}{m_{tc}} \quad (3)$$

(2) 煤的转化率：
$$X_{coal} = \frac{\Delta m_s - \Delta m_{CuO}}{m_{Coal}} \quad (4)$$

Table 2. Mass balance calculation for the chemical looping combustion of different coal sample

表 2. 不同煤样化学链燃烧中煤质量平衡法的确定

煤样	自由氢和自由氧的实际份额 (Wt %)				与 CuO 还原反应时的碳 及剩余氢 (Wt %)		1kg 煤中含有的 C,H 摩尔数 (mol)		分子 组成 C _m H _n
	水中的氢	水中的氧	自由氢	自由氧	C	H	C	H	
1 [#]	0.19	1.55	2.34	1.56	72.08	2.14	59.0	21.0	C _{59.0} H _{21.0}
2 [#]	0.21	1.68	2.40	1.50	59.58	2.21	48.7	21.7	C _{48.7} H _{21.7}
3 [#]	0.17	1.36	2.96	2.10	68.49	2.70	56.2	26.6	C _{56.2} H _{26.6}
4 [#]	0.90	7.22	1.37	1.82	36.95	1.14	28.3	10.5	C _{28.3} H _{10.5}
5 [#]	1.08	8.63	2.35	4.44	72.20	1.80	54.3	16.3	C _{54.3} H _{16.3}

$$(3) \text{ CuO 氧化分数: } X_{ox} = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_{ac} 是混合物中 CuO 的实际加入量; m_{ic} 是 CuO 的理论加入量; Δm_s 是煤和 CuO 的实际失重量; Δm_{CuO} 是 CuO 的理论失重量; m_{Coal} 是煤的理论失重量; m 是煤和 CuO 的瞬时重量; m_{red} 是煤和 CuO 还原反应之后的重量; m_{ox} 是样品完全氧化后的重量。

Table 3. Theoretical mixture ratio of different coal sample to CuO oxygen carrier (Based on 1kg coal)

表 3 不同煤样与 CuO 载氧体理论混合比 (以 1kg 煤为例)

煤种	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$m_{CuO}(kg)$	10.28	8.66	10.06	4.95	9.34

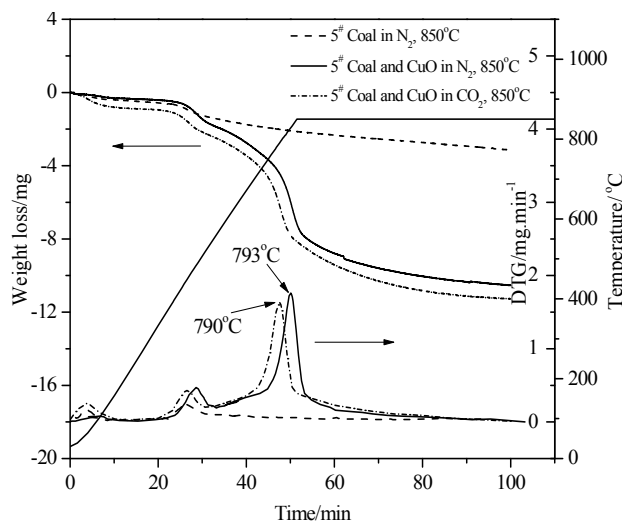
2.3 实验流程

实验在热重分析仪中进行时, 未加特殊说明, 还原反应时气体选用 N₂, 氧化气体为空气 (N₂ 占 21%, O₂ 占 79%), 气体流量均取 60ml/min, 升温速率为 15 °C/min, 参比物为 Al₂O₃, 每次实验混合物中煤的质量均取 5mg, 混合物中载氧体理论加入量按表 3 确定。

3 结果与讨论

3.1 煤与 CuO 的还原反应过程

图 2 显示了 5[#]煤与煤和 CuO 的混合物分别在 N₂ 和 CO₂ 气氛下加热到 850°C 时的失重曲线 (TG) 和失重速率曲线 (DTG), 反应时间为 100mins。从图 2 可以看出, 反应温度低于 600°C 时, 各种情况下的 TG 曲线和 DTG 曲线均相似, DTG 曲线出现了水分的析出、煤热解两个失重峰; 此后, 未加 CuO 的煤的 TG 和 DTG 曲线逐渐变得缓和, 而混合物的 TG 曲线快速下降, DTG 曲线则出现了第三个明显的失重峰, 即焦炭气化产物与 CuO 的还原反应过程。这说明, 煤与 CuO 的还原反应可以在较低的温度 (600°C) 下发生, 并随着温度的增加, 还原反应速率快速增加。

Figure 2. Weight loss and DTG curves for 5[#] coal and mixed samples of 5[#] coal and CuO in N₂ and CO₂图 2. 5[#]煤与煤和 CuO 的混合物在 N₂ 和 CO₂ 气氛下还原反应的 TG 和 DTG 曲线

3.2 气氛的影响

化学链燃烧的优点在于燃料反应器出口处能够获得高浓度的 CO₂, 而且煤气化一般采用 CO₂ 和水蒸气作为气化剂, 因此, 燃料反应器中高浓度 CO₂ 的存在对还原反应的影响也是研究重点。从图 2 可看出, 无论气氛是 CO₂ 或 N₂, 混合物还原反应过程中的 TG 和 DTG 曲线均相似, 反应结束后, 混合物在 N₂ 和 CO₂ 气氛下的失重量分别为 10.54mg 和 11.28mg, 煤的转化率分别为 73.5% 和 78.6%, 最大失重温度 T_m 分别为 793°C 和 790°C, 说明在 CO₂ 气氛下, 煤和 CuO 的反应更易发生。这是因为在 CO₂ 气氛下, 煤更容易被气化, 生成更多的气化产物与 CuO 进行反应, 这也显示煤与 CuO 的固-固反应的关键在于提高煤的气化效率。综上, 高浓度的 CO₂ 气氛对煤的化学链燃烧是有利的。

3.3 CuO 过量系数的影响

从表 3 中可以看出, CuO 与不同煤样的理论质量比分别为 10.28、8.66、10.06、4.95 和 9.34。载氧体的

加入量直接影响燃料反应器中载氧体的存储量,对燃料的充分转化以及化学链燃烧系统的经济稳定运行至关重要。选取 5[#]煤研究了 CuO 在不同过量系数 (ϕ_{ec} =1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 和 1.6) 下对反应过程的影响, TG 曲线如图 3 所示, 反应温度 850℃。从图 3 可以看出, 随着 ϕ_{ec} 的增加, 煤与 CuO 混合物的总失重量也在逐渐增加, 但增加程度在减缓。在 120mins 的反应时间内, 混合物的失重量分别为 11.69mg、11.77mg、12.33mg、12.55mg、13.12mg、13.13mg 和 13.08mg。图 4 为 CuO 过量系数对煤的转化率的影响。从图 4 中可以看出, 在不同 ϕ_{ec} 下, 煤的转化率依次为 81.49%、82.01%、85.92%、87.44%, 91.45%, 91.45 和 91.26%。整体上, 增加 CuO 载氧体的加入量对煤的转化率是有利的, 但当 ϕ_{ec} 超过 1.4 时, 煤的转化率趋于稳定。从图 4 中我们也能直观的看出各个时段对整个煤的转化率的“贡献”大小, 由于在 40~60mins 时间段 TG 曲线快速下降, 说明此时间段的反应最为剧烈, 而且此时间段的反应温度与实际煤的化学链燃烧的反应温度相近, 因此是研究重点。在 40~60mins 时间段内, 煤的转化率分别为 42.39%、42.45%、43.38%、49.60%、48.23%、52.74%和 56.48%。综上, 载氧体加入量增加, 确实可以达到较好的燃料转化率, 但同时考虑到经济性意义, 在本实验中 CuO 与煤反应时的过量系数 ϕ_{ec} 取 1.5 是相对合适的。因此, 以下实验研究中, 不加特别说明, CuO 载氧体与不同煤的反应的过量系数 ϕ_{ec} 都取 1.5。

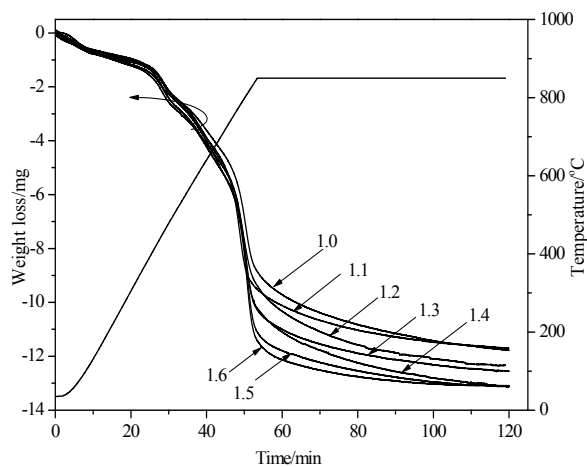


Figure 3. Weight loss curves for the 5[#] coal and CuO at different excess coefficients

图 3. 5[#]煤与 CuO 在不同过量系数下反应的 TG 曲线

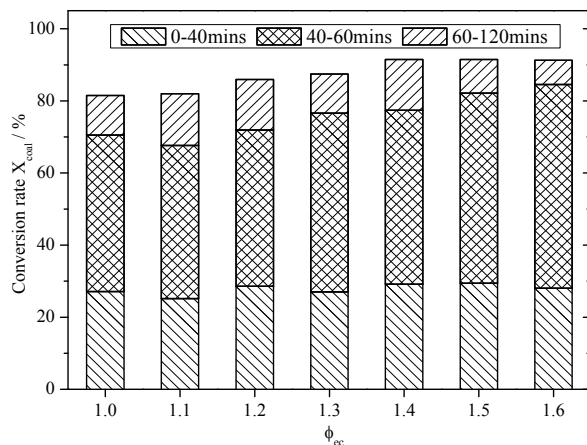


Figure 4. Effect of CuO excess coefficients on coal conversion rate

图 4. CuO 过量系数对煤的转化率的影响

3.4 还原氧化温度的影响

图 5 是还原温度 ($T=650^{\circ}\text{C}$ 、 700°C 、 750°C 、 800°C 和 850°C) 对煤转化率的影响。从图 5 中可以看出, 温度达到 650°C 时反应即可以进行, 但是煤的转化率较低, 仅为 41.86%; 随着反应温度的升高, 煤的转化率随之增加, 当反应温度为 850°C 时, 煤的转化率可达 94.25%, 这说明反应温度越高, 煤和 CuO 反应的平均速率越快。图 6 是氧化温度对 CuO 氧化分数的影响。从图 6 中可以看出, CuO 氧化分数在不同温度下均可达 100%, 但随着氧化温度的升高, 所需的反应时间在减小, 这说明随着氧化温度的升高, 载氧体恢复晶格氧的反应速率也越快。当温度高于 750°C 时, 氧化温度似乎对 CuO 氧化分数几乎没影响。

通过对比图 5 和图 6 中还原和氧化过程, 在各个温度下, 还原反应的速率明显比氧化反应的速率慢的多, 这说明在煤化学链燃烧中, 还原过程比氧化过程难发生, 整个过程受到还原阶段反应速率低的限制。此外, CuO 在高于 850°C 时容易分解生成 Cu_2O ^[12], 煤和 CuO 还原反应温度在 800°C 时是较为合适的。

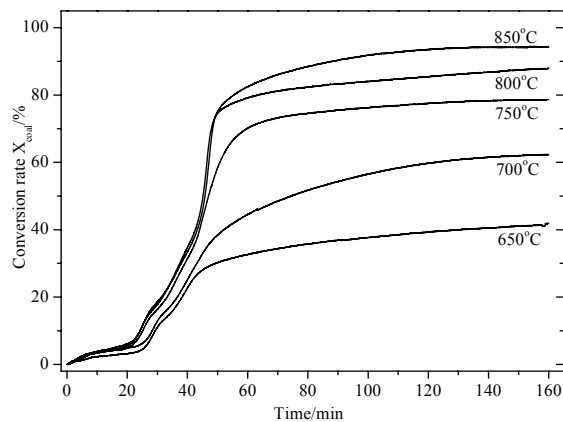


Figure 5. Effect of reduction temperature on coal conversion rate
图 5. 还原温度对煤转化率的影

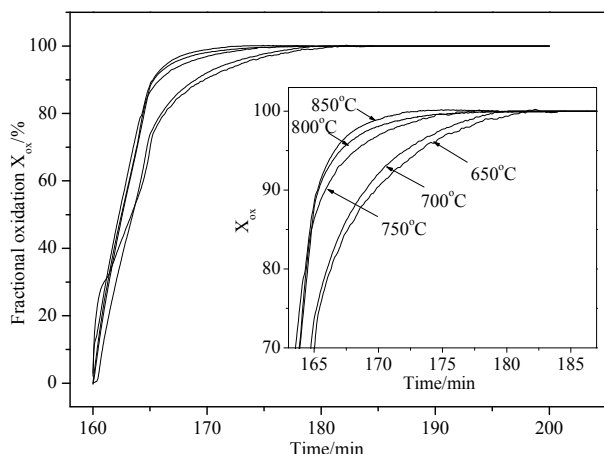


Figure 6. Effect of oxidation temperature on fractional oxidation
图 6. 氧化温度对 CuO 氧化分数

3.5 煤种的适应性

图 7 为 CuO 载氧体分别与 1[#]~5[#]煤样混合物还原反应过程的 DTG 曲线示意图。从图 7 可以看出, 煤热解过程中的最大失重温度 T_m 随着煤样挥发份含量的增加而减小, 这是因为煤的挥发分含量多, 热解时挥发分析出也更容易。从焦炭气化产物与 CuO 的反应峰可以看出, 4[#]煤的最大失重速率最小, 而 3[#]煤最大。这可能是因为煤化程度越高, 煤中固定碳的含量越多, 气化产物就越多, 与 CuO 的反应就更容易也更剧烈。综上, CuO 载氧体更适合与煤化程度较高、挥发分含量较低的煤反应。

4 结论

(1) CuO 载氧体与煤的反应活性很高, 温度达 600℃时反应即可开始, 在 800℃~850℃温度范围内, CuO 体现了较高的反应活性。

(2) 煤与 CuO 发生反应时, 反应温度对煤的转化率影响很大。随着反应温度的提高, 煤的转化率逐渐增大, 最佳反应温度在 800℃左右。

(3) 高浓度的 CO₂ 气氛有利于提高煤的气化效率, 对煤的化学链燃烧是有利的。

(4) 随着 CuO 加入量的增加, 燃料的转化率也在增加, 但 CuO 过量系数超过某一数值时, 燃料转化率趋于稳定, CuO 过量系数为 1.5 时是较合适的。

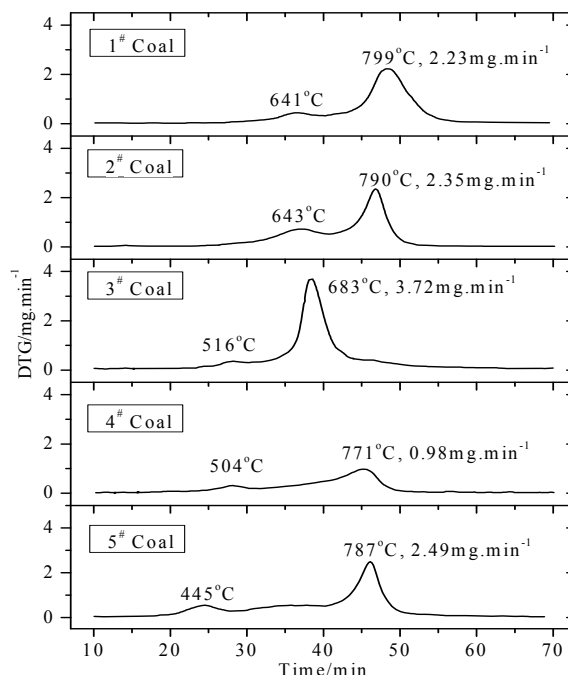


Figure 7. Adaptability of CuO to different coal sample
图 7. CuO 载氧体对不同煤种的适应性研究

(5) CuO 载氧体更适合与煤化程度较高、挥发分含量较低的煤反应。

(6) 煤化学链燃烧过程受到还原阶段反应速率低的限制, 研究重点在于提高还原反应效率和开发高性能的载氧体。

References (参考文献)

- [1] Richter H, Knoche K. Reversibility of combustion processes [J]. ACS Symposium Series, 1983, 235(1): 71-86.
- [2] Jin H G, Wang B Q. Principle of cascading utilization of chemical Energy[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2004, 25(2): 181-184.
- [3] Ishida M, Jin H G. A New Advanced power-generation system using chemical-Looping combustion[J]. *Energy*, 1994, 9(4): 415-422.
- [4] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; pplication of chemical-looping combustion[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56: 3101-3113.
- [5] Gao Z P, Shen L H, Xiao J. Use of coal as fuel for chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carrier[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47: 9279-9287.
- [6] Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion[J]. *Fuel*, 2007, 86(12-13): 1947-1958.
- [7] Cao Y, Pan W P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 1836-1844.
- [8] 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 reactor[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(7): 1377-1385.
- [9] 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: 11-19.

- [10] Siriwardane R, Tian H J, Richards G, et al. Chemical-looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 3885-3892.
- [11] Mohammad M. Hossain, Hugo I. de Lasa. Chemical-looping combustion for inherent CO₂ separations-a review[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63: 4433-4451.
- [12] 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.