

富氧燃烧技术兼容性设计理念的基础研究与技术挑战

郑楚光*, 柳朝晖, 向军, 张立麒, 张世红, 罗聪, 赵永椿

摘要: 富氧燃烧技术是一项颇具潜力的燃煤电站大规模 CO₂ 减排的 CO₂ 捕集与存储 (CCS) 新技术。以华中科技大学等为代表的中国若干高校和企业已经在该技术从 0.4 MW_{th} 到 35 MW_{th} 规模的试验平台上取得了较大进展, 200 MW_{th} 商业化示范工程的可行性研究也已顺利完成。中国富氧燃烧技术的研发示范进展已经被纳入全球富氧燃烧技术路线图的重要进程。空气燃烧 / 富氧燃烧的兼容性设计是示范路线图的重要部分, 针对富氧燃烧技术的一些挑战, 本文简明阐述了该技术的基础研究与技术创新, 包含稳燃、传热、系统运行、矿物演变、腐蚀特性等研究; 为了进一步降低碳捕集的成本以及部署大规模应用, 本文也简述了下一代新型富氧燃烧技术, 包括新型制氧技术和无焰富氧燃烧技术。

关键词: 富氧燃烧, 研发与示范, CO₂ 捕集

1 前言

温室气体的排放是近年来应对气候变化的国际谈判焦点话题。煤燃烧是 CO₂ 排放的主要来源, 2007 年我国

CO₂ 排放量已经超过美国, 成为世界上最大的 CO₂ 排放国。2010 年, 我国 CO₂ 排放量达到 82 亿吨 [1]。CO₂ 捕集、利用与封存 (CCUS) 技术是应对全球气候变化最有潜力的技术之一。中国政府、高校、研究院、工业界以及一些国际组织已经开展了一系列 CCUS 技术相关的基础研究和示范工程 [2], 涵盖燃烧后 CO₂ 捕集技术、富氧燃烧技术和燃烧前 CO₂ 捕集技术等各种技术路线。

由于中国以煤为主的能源结构现状在短期内不可能改变, 富氧燃烧技术被认为是大规模商业化应用最具潜力的 CCUS 技术 [3, 4]。该技术中, 燃料将与氧气和循环尾气 (RFG) 组成的混合气进行燃烧。因此, 与传统的化石燃料电站用空气作为氧化剂不同的是, 富氧燃烧电站需要一个空气分离装置来制备氧气, 再与 RFG 混合成富氧气体作为氧化剂 (图 1)。氧气与 RFD 的混合可避免因纯氧燃烧而导致火焰温度过高的情况发生。富氧燃烧的尾气在除去了水分和少量其他杂质后, 就可得到高浓度的 CO₂, 进而可压缩后封存。

富氧燃烧技术最早是 1982 年提出的, 目的是为了产生 CO₂ 用于提高石油采收率 (EOR) [5]。随后该技术被应用于燃煤电站的 CO₂ 捕集研究。大量研究结果表明, 富氧燃烧技术是 3 种 CCUS 主流技术路线中捕集成本最低的一种, 且拥有更高的热效率和更低的能源损失。该技术既可适用于新建电站又可适用于大量现有存量电站的改造, 在技术推广上具有较大的灵活性。此外, 它是一项环境

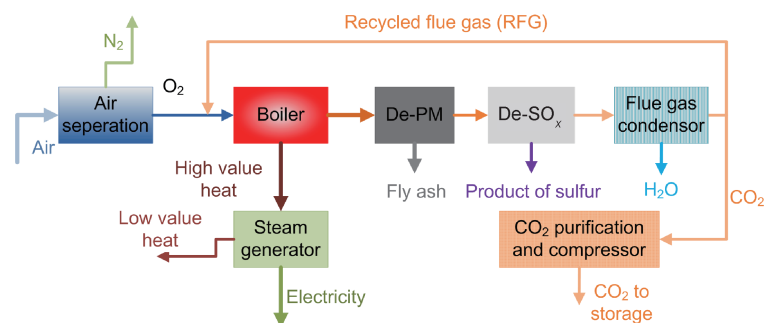


图 1. 富氧燃烧的流程。

State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

* Correspondence author. E-mail: cgzheng@hust.edu.cn

Received 2 February 2015; received in revised form 25 February 2015; accepted 25 March 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

引用本文: Chuguang Zheng, Zhaohui Liu, Jun Xiang, Liqi Zhang, Shihong Zhang, Cong Luo, Yongchun Zhao. Fundamental and Technical Challenges for a Compatible Design Scheme of Oxyfuel Combustion Technology. *Engineering*, DOI10.15302/J-ENG-2015008

友好的技术,可以同时减少多种污染物的排放 [4-7]。近年来,全球陆续开始中试规模和工业示范平台的相关研究,有望在 2020 年左右实现富氧燃烧技术的商业化运行。

中国对富氧燃烧技术的基础研究起源于 20 世纪 90 年代。华中科技大学、东南大学、华北电力大学等高校和院所最早涉足此技术领域的研发 [6]。最近,基于煤粉炉和流化床的富氧燃烧技术研发与平台建设都非常活跃 [7]。华中科技大学已经规划了富氧燃烧的研发路线图(图 2)。在 2005 年他们建成了一个 $400 \text{ kW}_{\text{th}}$ 的小试规模试验平台,之后 2011 年在武汉未来科技城建成了一套 3 MW_{th} 的全流程富氧燃烧碳捕获试验平台,可捕集 CO_2 $10\,000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。到目前为止,该 3 MW_{th} 的全流程试验平台仍然是中国最大的煤粉炉富氧燃烧平台。与此同时,华中科技大学在湖北应城久大集团建设的 $35 \text{ MW}_{\text{th}}$ 富氧燃烧碳捕获试验平台预计在 2015 年开始运行, CO_2 捕集量为 $0.1 \text{ Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ 。此外,国华电力集团投资的 $200 \text{ MW}_{\text{e}}$ 的富氧燃烧示范平台在 2012 年就开始了可行性研究,预期在 2020 年左右实现商业化示范运行,该平台每年 CO_2 捕集量将达百万吨级。

图 3 是国际能源署 (IEA) 规划的全球富氧燃烧项目的

研发路线图 [8],表 1 和表 2 列出了全球富氧燃烧半工业级和大规模示范项目。中国的富氧燃烧技术的整体水平与世界先进水平保持一致。英国政府正在进行一个 $426 \text{ MW}_{\text{e}}$ 富氧燃烧碳捕集大型示范项目的工程预可行性研究 (FEED),中国也在进行一个 $200 \text{ MW}_{\text{e}}$ 的大型示范项目的工程预可行性研究。

虽然富氧燃烧技术被广泛研究,但是仍然有不少关键问题需要解决。首先,只有向富氧锅炉通入适量的氧气和 RFG 才能保证快速点火并稳定燃烧;其次,由于空气泄漏并逐渐积累在 RFG 中,出口烟气的污染物浓度会比理论状态有所增加;第三,烟气循环的过程将降低系统的整体效率。为了解决这些问题,并深入掌握富氧燃烧的规律,笔者进行了一系列试验与模拟研究,通过近二十年的研发,提出了能兼容空气燃烧和富氧燃烧的新型富氧燃烧概念平台,在此方法下,系统能分别以空气燃烧和富氧燃烧的方式运行。本文阐述了该方法的基础理论和关键问题的研究,包括着火、燃烧特性、传热、换热面布置和富氧的切换等,希望能为示范项目提供有力支持,并推进富氧燃烧技术的发展。

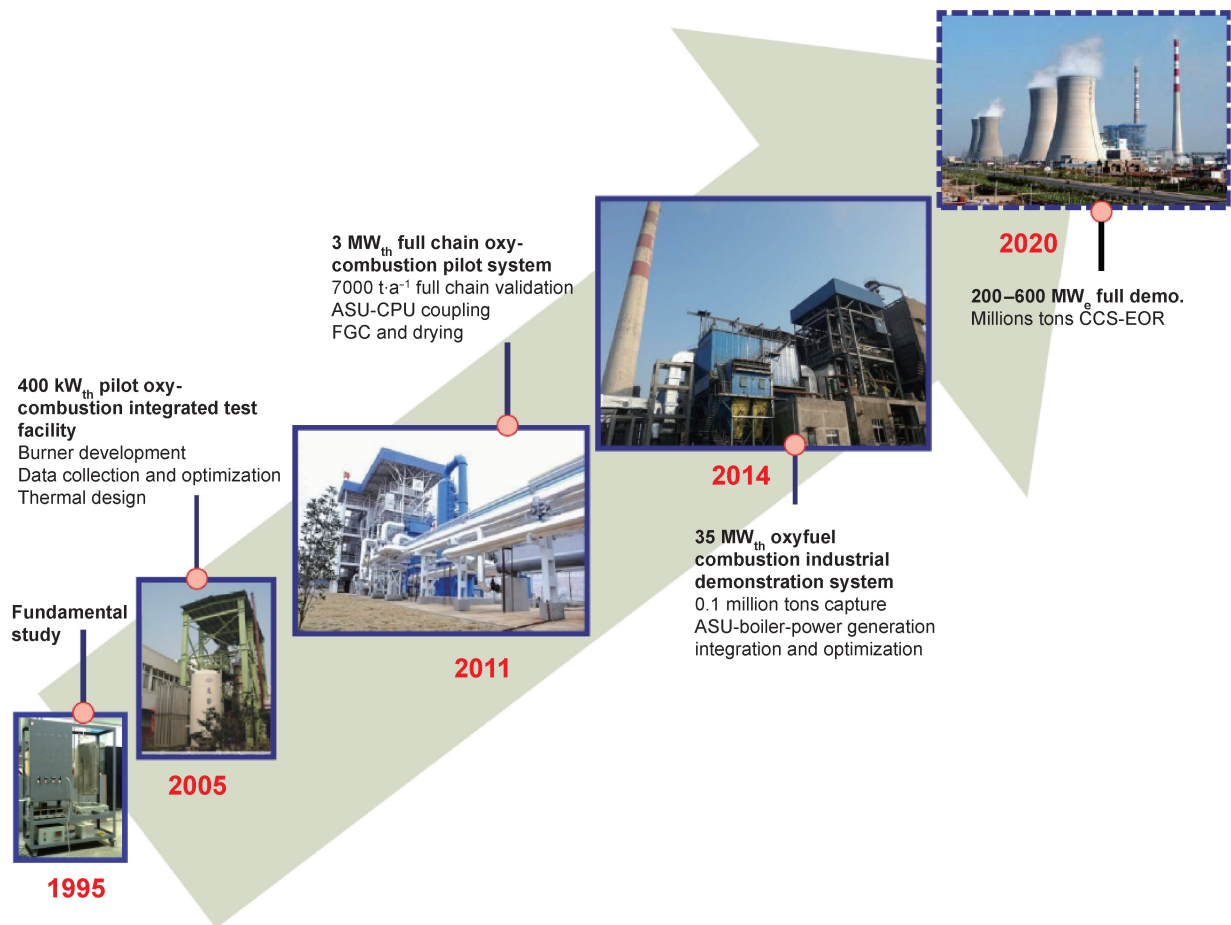


图 2. 华中科技大学的富氧燃烧的研发路线图。

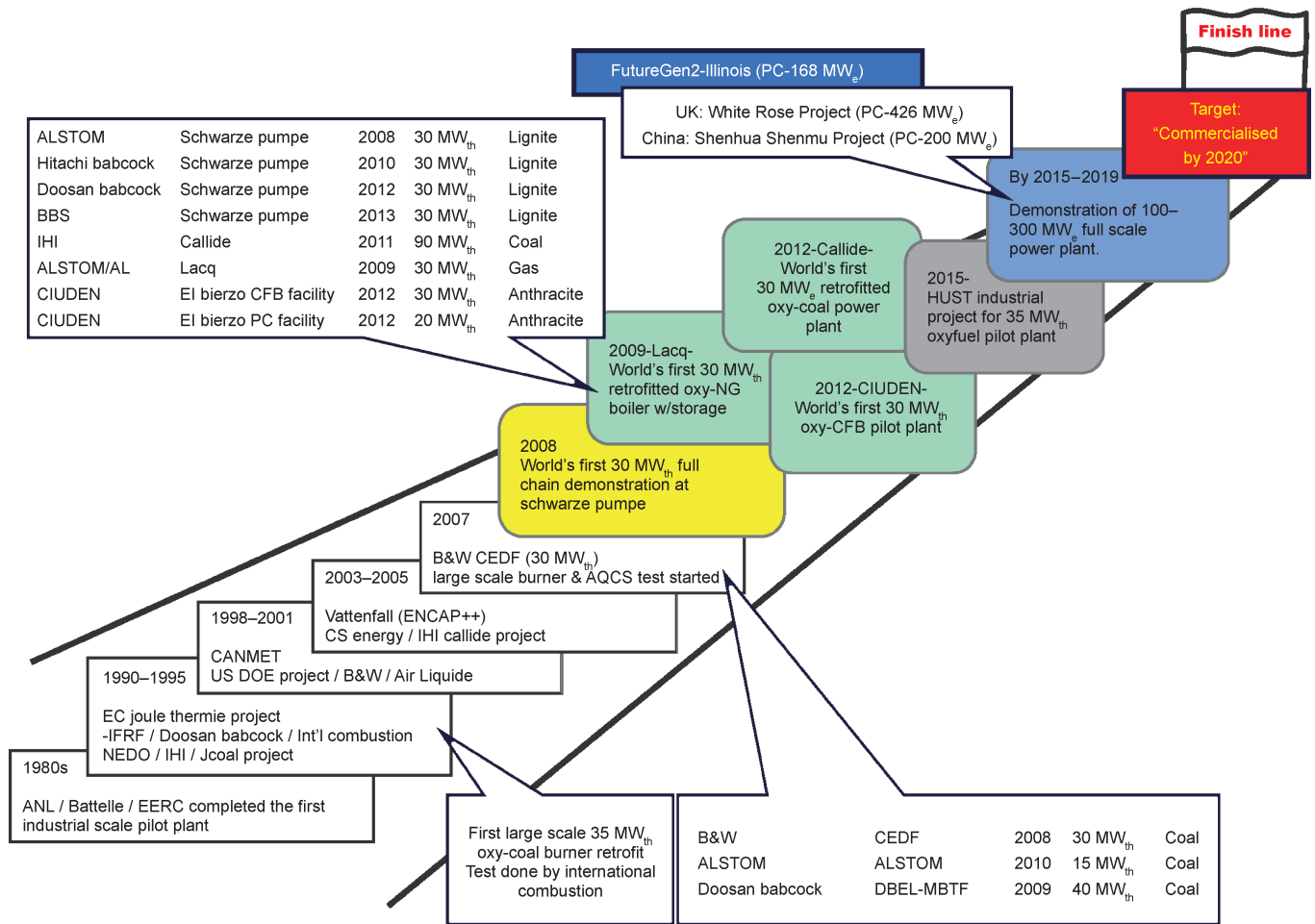


图 3. 国际能源署的富氧燃烧的研发路线图。

表 1. 全球工业级富氧燃烧示范项目

| Country | Project name | Scale (MW _e) | Type | Start date | Fuel | Power gen. |
|-----------|--------------|--------------------------|-------|------------|------|------------|
| Germany | Vattenfall | 10 | New | 2008 | Coal | N |
| Australia | Callide | 30 | Retro | 2010 | Coal | Y |
| France | TOTAL | 10 | Retro | 2009 | Gas | Y |
| Spain | CIUDEN | 7 | New | 2010 | Coal | N |
| China | Yingcheng | 12 | Retro | 2011 | Coal | Y |

表 2. 全球大规模富氧燃烧示范项目

| Country | Project | Scale and parameters | Technology source | Progress and launch time |
|---------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| UK | Capture Power White Rose | 426 MW _e supercritical | ALSTOM AP | FEED study, commission before 2020 |
| China | Shenmu | 200 MW _e subcritical | Shenhua, HUST, DEC | FEED study, commission before 2020 |

Notes: ALSTOM—ALSTOM Power Inc.; AP—Air product; DEC—Dongfang Electric Corporation.

2 富氧燃烧技术的关键问题

2.1 着火与燃烧特性

根据早期被报道的实验研究，维持燃烧的稳定性是富氧燃烧技术的主要挑战之一 [9, 10]。这个挑战主要是由高

浓度 CO₂ 下较低的绝热火焰温度、较慢的火焰传播速度和煤粉颗粒的着火延迟引起的。

O₂/CO₂ 气氛下较慢的火焰传播速度是显而易见的。Chen [11] 采用 CHEMKIN 中的火焰速度计算模块研究了层流火焰速度，发现 CH₄ 在 O₂/CO₂ 气氛下的绝热火焰温

度和火焰传播速度都比其在 O_2/N_2 气氛下更低。而且, 这种差异随着 CO_2 浓度的增加而增大。Kiga 等 [12] 采用微重力实验装置也发现煤粉在 O_2/CO_2 气氛下燃烧时具有较低的火焰传播速度。

煤粉的匀相着火和非匀相着火在 O_2/CO_2 气氛下均被观察到 [13]。基于 GRI-Mech 3.0 反应机理, Chen 等 [11] 采用 CHEMKIN 的封闭匀相反应器模型研究了匀相着火 (用甲烷代替挥发物), 发现煤粉在高浓度 CO_2 条件下的着火时间较 N_2 条件下有所延长, 并且燃烧温度在 CO_2 条件下降低了 400 K。Shaddix 和 Molina [14] 比较高挥发成分烟煤在 O_2/CO_2 和 O_2/N_2 气氛下的着火特性时也发现了相似的延迟。Huang 等 [15, 16] 对中国典型动力煤在富氧燃烧下的着火特性和脱挥发物特性开展了系统研究。结果如图 4 所示, 着火延迟时间与 $Y_{O_2}^n$ 成反比, 其中 n 等于 0.15~0.2。高浓度 CO_2 的存在会导致高挥发物煤粉着火延迟增加和着火稳定性降低。但与之相反, 可以改善低挥发物无烟煤的着火延迟和着火稳定性。利用热网反应器开展了 CO_2 对两种煤焦非匀相着火的影响的研究 [17]。

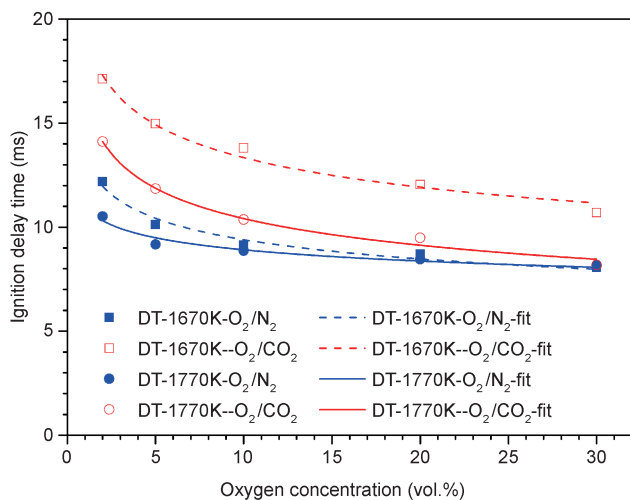


图 4. DT 烟煤在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下的着火延迟。

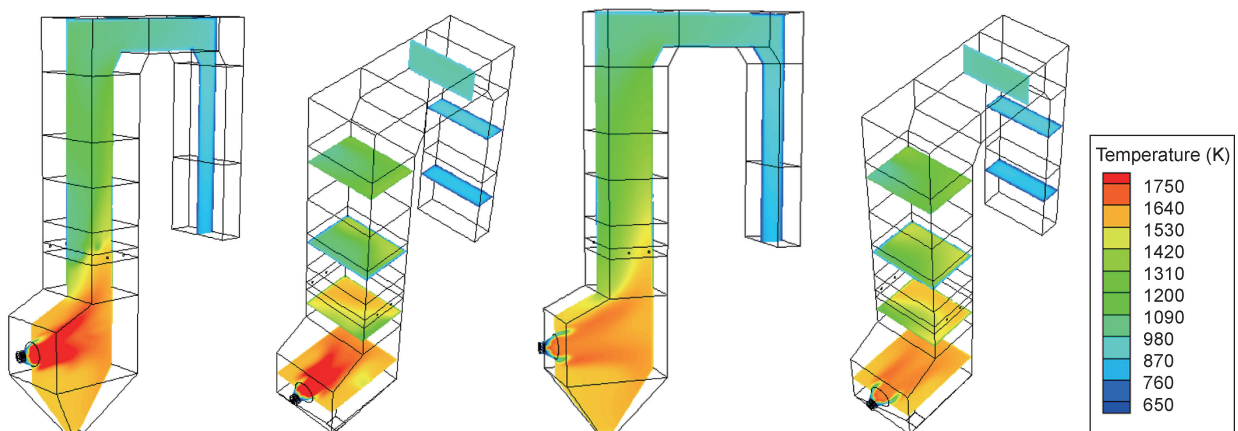


图 5. 采用单支旋流燃烧器的 3 MW 炉膛温度分布预测 (左: 空气燃烧; 右: 富氧燃烧)。

低层流燃烧速度和较窄可燃极限可能降低富氧燃烧条件下的燃烧不稳定性 [11]。有必要进一步有针对性地研发富氧燃烧器, 需考虑: ①尾气循环倍率; ②一次风、二次风、三次风中的 CO_2 浓度; ③不同风的气体容积分布和它们的动量; ④不同风的预热温度。

笔者设计了一系列的旋流富氧燃烧器并应用于 $0.4 MW_{th}$ 、 $3 MW_{th}$ 和 $35 MW_{th}$ 的富氧燃烧平台中 [18, 19]。研究了钝体的堵塞比例、旋流数、注氧管的数量、尺寸、一次风的氧浓度和循环倍率等的影响。为了在空气和富氧燃烧下分别获得稳定的煤粉燃烧火焰, 研究发现的最佳方式是: 氧气在注入炉内前先和循环尾气混合作为一次风或二次风; 一次风中的氧分压需维持在 18% 以下, 确保燃烧稳定性, 同时在二次风中提供氧气; 应该关闭三次风以确保一次风、二次风有相似的动量比例; 一次风的动量需保持不变, 确保一次风的气动输送容积。3 MW_{th} 的旋流富氧燃烧器的性能已在 3 MW_{th} 的示范台架中得以全面验证, 即燃烧过程很稳定: 在富氧燃烧条件下燃尽率达到 98%, 在空气燃烧条件下燃尽率达到 95%。图 5 显示了 3 MW 的锅炉中的预测温度分布。虽然富氧燃烧条件下的温度峰值减少了 200 K, 但是, 总的来说空气燃烧和富氧燃烧条件下的温度分布相似。这些燃烧系统的设计规则同样适用于 200 MW_e 富氧电站锅炉燃烧系统的设计, 包括切圆燃烧和墙式燃烧。

2.2 炉内传热特性

在富氧燃烧锅炉中, 存在着高浓度的辐射参与性气体 (如 CO_2 和 H_2O), 导致炉内气体发射率产生很大变化, 从而影响了炉内的辐射传热和热量吸收。

近年来, 为了准确计算富氧燃烧中的辐射传热, 一些改进的灰气体加权和 (WSGG) 模型被用来适应炉内大

范围变化的 H_2O 与 CO_2 比例。华中科技大学富氧燃烧团队基于最新的 HITEMP 2010 数据库, 通过结合 WSGG 模型与全光谱 k 分布 (FSK) 模型, 得到了新的 WSGG 模型系数, 其吸收系数与权重因子直接从 k 分布中得到, 并改进了吸收系数的拟合公式 [20]。在一维平板系统中, 以辐射源项和发射率为比较对象, 通过与 HITEMP 2010 数据库计算的 LBL 模型结果进行对比, 验证了改进的 WSGG 模型。图 6 为新的 WSGG 模型系数以及文献中不同 WSGG 模型系数所预测发射率的比较。计算结果表明, 应用改进的 WSGG 模型可以更好地提高富氧燃烧下的预测精度。

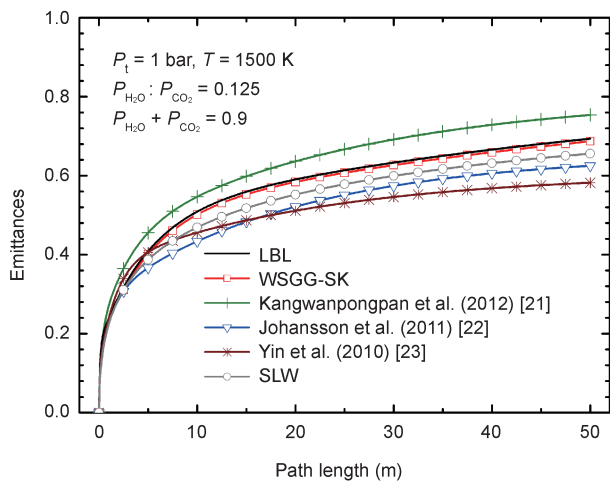


图 6. 在富氧干循环下不同模型预测的总体发射率的比较。

不同研究者得到的富氧燃烧传热计算结果有所不同, 为保证有效运行, 此数据需要进一步优化确认。但对于改造的富氧燃烧锅炉, 炉内传热能实现与空气燃烧下匹配, 对于给定的烟气氧浓度, 富氧燃烧锅炉的炉膛出口气温降低, 烟气输送管内的对流换热的匹配是主要问题。Andersson 等 [24] 认为如果将现有的空气燃烧锅炉改造为富氧燃烧锅炉, 则循环倍率是一个调节富氧燃烧下与空气燃烧下锅炉特性匹配的关键参数。他们发现富氧火焰温度和整体辐射强度随着烟气循环倍率的减少而增加。此外, 只要空气燃烧和富氧燃烧的温度分布相似, 则它们整体辐射强度也可以保持相似。Smart 等 [25] 研究了富氧燃烧和空气燃烧的对流传热系数, 他们发现烟气循环倍率存在一个最优范围, 在此范围内可实现富氧燃烧的对流传热和空气燃烧的对流传热保持相似。因此, 不需要替换现有的燃煤电站锅炉和换热装置就可以对其进行改造, 从而实现富氧燃烧。

图 7 是根据 200 MW_e 四角切圆燃烧锅炉的模拟数据、其他大容量锅炉模拟结果和试验数据得到的富氧与空气燃烧的相对传热量。根据 Black 等 [26] 的模拟结果

和 Callide 30 MW_e 锅炉 [27]、Schwarze Pumpe 30 MW_{th} 锅炉 [28] 的试验数量, 氧气浓度对相对传热量有轻微影响。特别是 30 MW_e 锅炉的测量数据显示随着氧气浓度从 25% 增加到 30%, 相对传热倍率增加了几个百分点。笔者研究发现, 当干循环和湿循环的入炉氧分压分别为 28.5% 和 27.1% 时, 可实现与空气燃烧相等的传热量。但是, 在锅炉热力计算中, 由于其基于热化学平衡的理论, 忽略了较慢的 CO 反应的影响, 达到匹配时锅炉所需的氧气浓度约为 26%。因此, 需要将锅炉数值模拟和热力计算的结果在大规模的示范平台进行进一步验证。最优的氧气浓度需要全面考虑炉内的燃烧特性和传热特性。

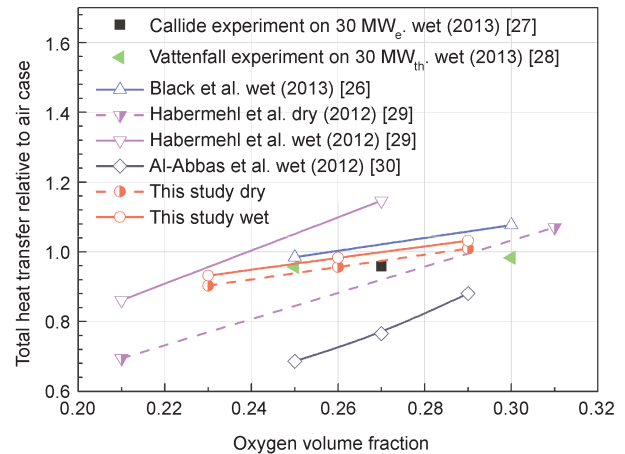


图 7. 大容量锅炉的归一化总传热对比。

2.3 系统运行与优化

在富氧燃烧系统中, 典型的运行过程均是先在空气条件下启动, 然后逐步将烟气循环到炉内, 从而实现富氧燃烧 [31]。但是, 如何平稳地从空气燃烧过渡到富氧燃烧仍然是一大难题 [11], 目前针对切换过程控制的研究仍十分有限。根据研究方法的差异可将相关研究分为两类: 中试试验和过程模拟。一些研究者在中试富氧燃烧平台上进行了试验研究, 试验结果为实现空气-富氧的切换过程提供了许多参考依据, 为富氧燃烧技术实现商业化运行提供了可借鉴的宝贵经验 [32, 33]。但是, 由于实验数据有限, 新技术的动态特征仍然需要更深入的研究。动态仿真可应用于富氧燃烧电站的动态特性研究。

基于 3 MW_{th} 富氧中试电站系统, 使用 Aspen Dynamics 流程模拟软件建立了对应的过程模型, 稳态和动态模型的模拟结果与实际数据有着良好的相似性 [34]。此外, 通过动态模拟空气-富氧的切换过程也进行了仿真优化 [35]。切换过程的实施需要调节空气进口阀、烟气循环阀、排气阀和氧气注入阀等, 同时需要监测和控制炉膛烟气和一次风、二次风中的氧气浓度, 也需要控制好一次风、二次风的流量。图 8 显示了从空气燃烧切

换到富氧燃烧的过程中一次风流量和氧气浓度的变化。为了维持锅炉中稳定的辐射传热特性,需要将进口的氧气浓度在切换过程中缓慢升高并最终维持在 26%。炉膛出口的氧气浓度的波动幅度需要控制在 2%~5%,并最终稳定在 3% 以保障安全高效地运行。此外,一次风中的氧气分压需要维持在 18%,并只能允许小幅的波动以保障煤粉安全地传输。从空气燃烧切换到富氧燃烧的过程需要约 30 min 的时间完成,并且已将切换的过程成功应用于 3 MW_{th} 的中试平台。

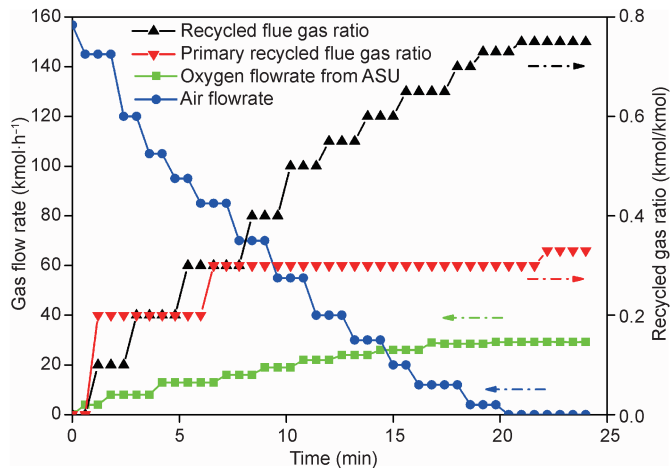


图 8. 空气 - 富氧燃烧切换过程中的流量变化。

系统的运行除需要关注从空气切换到富氧的过程外,还需关注系统的空气泄露问题。当空气泄露达到 8% 时,CO₂ 的浓度将会下降 6% [36]。这会对烟气成分的评价造成很大影响,因为基于 CO₂ 捕集的富氧燃烧技术的一个重要难点是 CO₂ 的纯度问题。在 3 MW_{th} 的平台测试中进行了运行压力条件的测试,测试了空气泄露对系统的整体影响。如图 9 所示,当炉内的压力设置在 60 Pa 时,CO₂ 的浓度会逐步升高。研究结果表明炉内采用正压运行是提高富氧燃烧尾气 CO₂ 浓度的必要手段。图 9 显示在最优控制条件下,无论是模拟还是实际测量的尾气 CO₂ 浓度均可达 80% 以上。

2.4 矿物质与腐蚀问题

煤中矿物质会引起积灰、腐蚀、结渣、换热器表面的结垢等问题,并最终导致换热管的破裂、换热能力变差和锅炉的热效率降低等后果。因此,近年来富氧燃烧中的矿物质演变行为也引起了广泛关注。

在富氧燃烧气氛下,高浓度的 CO₂ 会加速灰的沉积 [37],同时不同气氛下矿物质的迁移和转化机理也有所不同 [38]。早先基于总灰的 XRD 分析结果表明,富氧条件下矿物质碳酸化现象并不明显。近年来的研究主要集中在铁基和钙基矿物质的演变行为,研究结果发现,在富

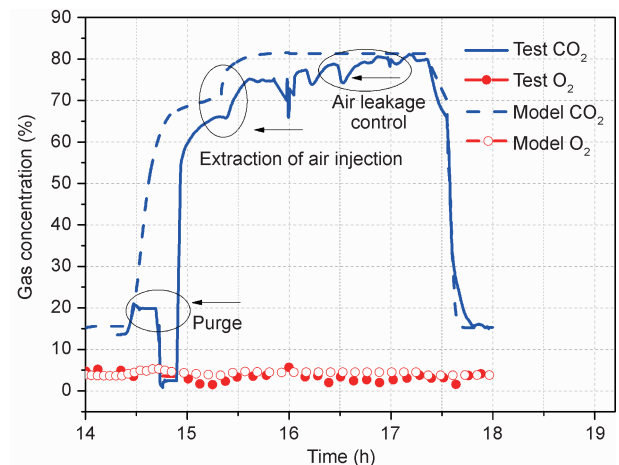


图 9. 空气 - 富氧燃烧切换过程中的 CO₂ 和 O₂ 浓度变化。

氧气氛下积灰和结渣的趋势更加严重。同时,相较于传统的空气燃烧气氛,在富氧燃烧气氛下,高浓度的 CO₂ 会加速黄铁矿的分解,使得黄铁矿更易于转化为赤铁矿。并且, TG-DSC 结果表明,在富氧条件下,方解石的分解温度增加,从空气燃烧时的 697 °C 增高到富氧燃烧时的 867 °C。在富氧气氛下,矿物质的熔点温度比空气燃烧时有所降低,导致矿物质更容易熔融,这也会对灰沉积产生重要影响。

图 10 显示了准东次烟煤在空气燃烧和富氧燃烧下的矿物质变化规律 [39]。煤灰在 (1700 K) 的高温滴管炉中产生,其矿物质特性由计算机控制扫描电子显微镜 (CCSEM) 分析得到。由图 10 可以看出,在富氧条件下低熔点的碳酸物 (Ca, Fe, Mg) 更易产生,这会加剧锅炉结渣;与此同时,产生了更多中熔点的硅酸盐和硅酸铝,加上煤焦的氧化过程中产生了大量 CO,结果导致矿物质凝聚的加剧。

SO₃ 的生成与控制是富氧燃烧的另一个重要问题,这是因为 SO₃ 会引起炉膛换热面、烟气管、磨煤机等设备的腐蚀。由于富氧燃烧采用了烟气循环,其中 SO₃ 浓度要比空气燃烧时高出 3~5 倍,这会使尾部烟气中的酸露点温度从 400 K 增加到 430 K,更易导致设备的腐蚀。

空气气氛下的 SO₂ 向 SO₃ 的转化已经被广泛研究,SO₂ 可以通过高温氧化性气体和矿物质催化转化为 SO₃。采用选择性催化还原 (SCR) 法控制氮氧化物排放时,SO₂ 也会被 SCR 催化剂催化产生大量的 SO₃。一般来说,空气燃烧和富氧燃烧条件下的 SO₂ 向 SO₃ 的转化率为 1%~5%,因此,高浓度的 SO₂ 会导致高浓度的 SO₃ 的产生。目前,仍然没有证据表明在富氧条件下 SO₂ 向 SO₃ 的转化率会增加。笔者最新的研究结果表明,在高浓度的 CO₂ 气氛下,SCR 催化剂的存在使 SO₂ 向 SO₃ 的转化大幅降低 (图 11),这是由 CO₂ 和 SO₂ 在 SCR 活性吸附

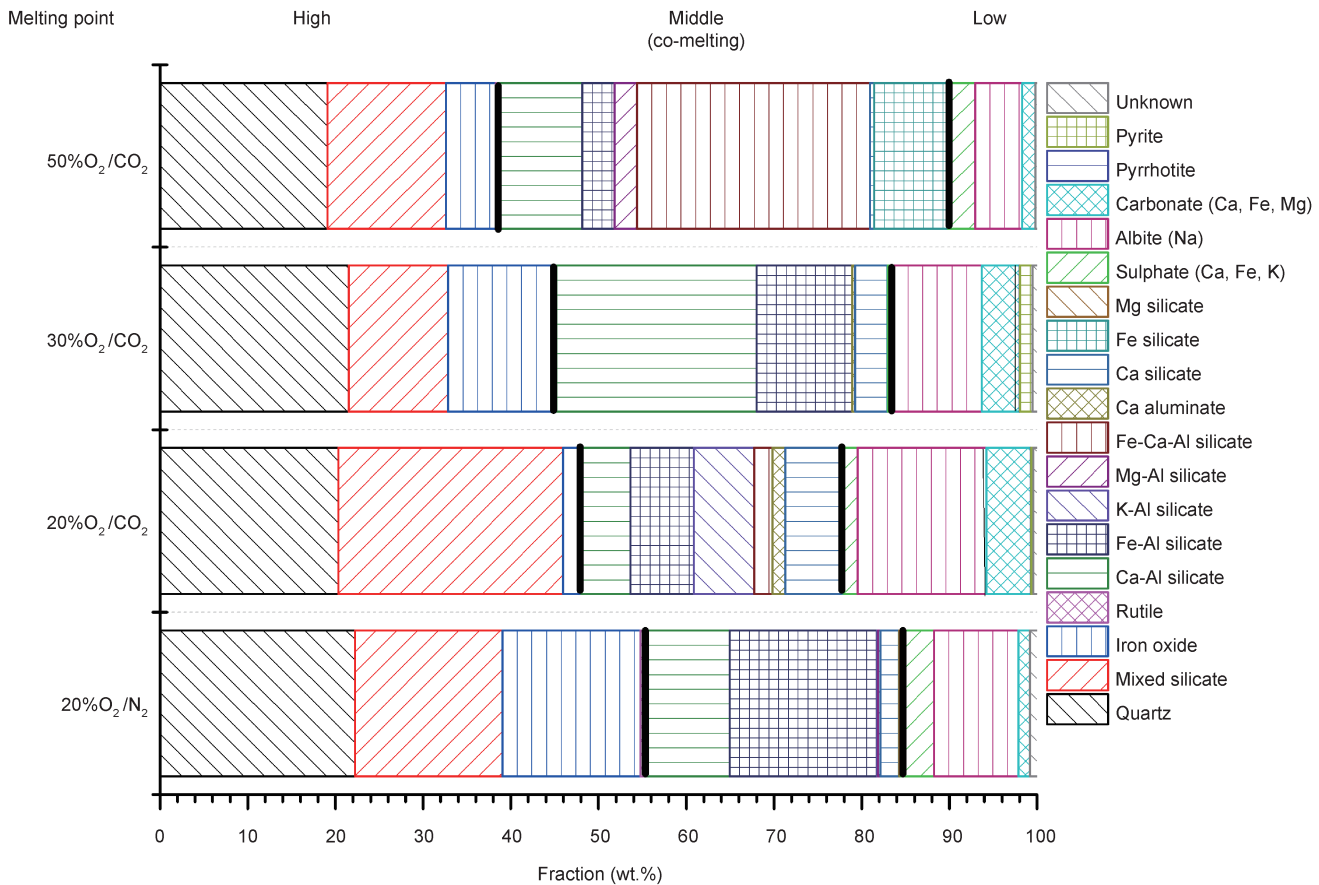


图 10. 准东煤在空气燃烧和富氧燃烧时不同矿物质的质量变化。

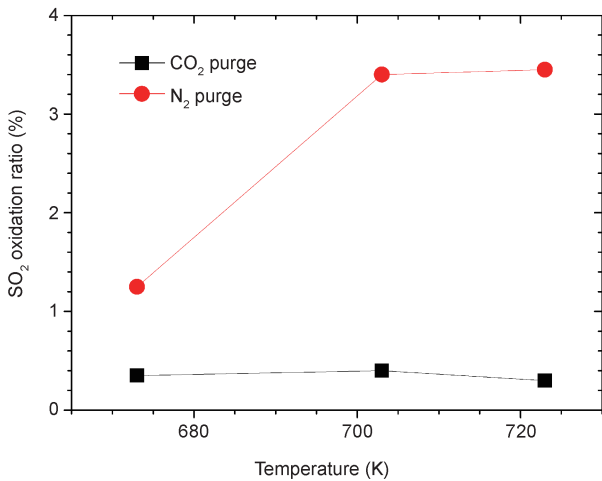


图 11. 纯 N₂ 和 CO₂ 气氛下的 SO₂ 向 SO₃ 的转化率 [40]。

位点的竞争所产生。因此，不仅常规燃煤电厂需要 SCR 脱硝设备，富氧燃烧燃煤电厂也需要 SCR 脱硝设备；若没有，SO₃ 的腐蚀将会变得更加严重。

可以采用多种方法控制 SO₃，减少锅炉腐蚀。首先，现有的湿法脱硫 (WFGD) 的 SO₂ 脱除率可以达到 95%~99%，因此，对于含硫量高于 1% 的煤，尾部烟气先用 WFGD 脱硫然后再循环到富氧锅炉中，可以降低炉内 SO₂ 和 SO₃ 的浓度，减少腐蚀的可能性；然后可以

通过烟气冷凝器 (FGC) 降低并干燥烟气的温度到 300 K 左右，通过减少循环烟气的湿度来降低腐蚀。但是，WFGD 和 FGC 的使用会增加投资和运行成本，因此需要寻找更廉价的替代方法。向炉内喷入钙基 SO₂ 吸收剂或在循环烟气预热器之前喷入碱金属 SO₃ 吸收剂将是一个更为廉价的方法。

3 下一代富氧燃烧技术

3.1 新型制氧方法

富氧燃烧电站需要空气分离装置 (ASU) 提供氧气。目前的制氧方法主要是深冷蒸馏法。研究发现它的运行成本约占碳捕集总成本的 60%，使电站的效率下降约 7%~9% [41]。进一步研究尝试采用链式制氧的新方法代替传统的深冷蒸馏法 ASU 制氧以降低能量的消耗。新方法用钙钛矿型氧化物作为载氧体，可以为富氧燃烧过程提供纯 O₂ 或 O₂/CO₂ [42]。如图 12 所示，制氧的过程可以分为两个主要步骤：①氧吸附；②氧脱附。

首先，使钙钛矿型氧化物在空气反应器中吸收 O₂，使钙钛矿的载氧量增加到饱和；然后，将向饱和氧量的钙钛矿循环到 CO₂ 反应器中，与含有高浓度 CO₂ 的富氧

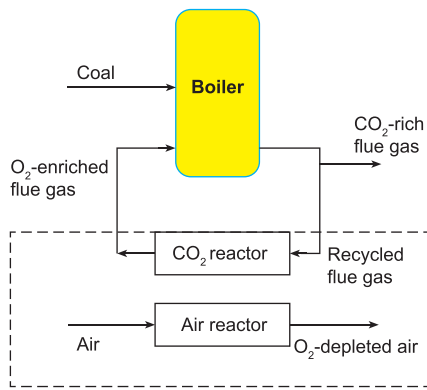
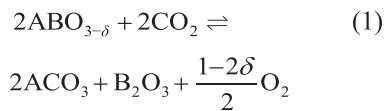


图 12. 新型钙钛矿型氧化物链式制氧的简图。

燃烧尾气发生还原反应，并释放出 O_2 。基于钙钛矿型氧化物的吸附/脱附过程是个可逆反应，其表达式如下：



已有一些不同类型的钙钛矿被认为是可利用的链式载氧体[43–45]。一个最大的问题就是这样钙钛矿的氧气脱附量相对较低。最近，Shen等[46]研发了新型 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 钙钛矿载氧体，它具有良好而稳定的循环释氧性能。总而言之，目前的钙钛矿链式制氧的方法仍然处于概念或实验室规模的研究阶段。

3.2 MILD富氧燃烧的新方法

如前所述，富氧燃烧技术虽然得到了广泛的研究与应用，但仍然有不少技术障碍有待克服。首先，富氧气氛的比热容和热辐射较空气气氛高，导致富氧燃烧火焰的稳定性降低。其次，虽然富氧燃烧总的有害气体排放量减少了，但是尾气的 NO_x 浓度仍然由于空气泄漏和尾气循环的累积影响而偏高。其三，循环过程降低了系统的整体热效率。

MILD(moderate or intense low-oxygen dilution)燃烧，又称无焰燃烧，是一种新型高效的燃烧技术，其特征是炉内热流分布均匀，燃烧峰值温度

低[47, 48]。通常，要实现MILD燃烧，需要将反应物预热至燃料的自燃温度，同时在燃烧过程中要将反应物浓度稀释至燃烧极限以下[49–51]。有鉴于此，结合富氧燃烧和MILD燃烧的特点，可望形成一种新型MILD富氧燃烧技术，将具有以下优点。

(1) 较高的反应物初始温度和MILD燃烧均匀的温度分布可提高富氧燃烧火焰的稳定性。

(2) MILD燃烧局部氧浓度和燃烧峰值温度降低，抑制了 NO_x 的生成。

(3) MILD燃烧可以利用循环烟气的热量，从而提高了整体热效率。

(4) CO_2 气氛降低了火焰温度，且 CO_2 参与反应有助于形成MILD燃烧。

李鹏飞等[52]研究了不同气体燃料的MILD富氧燃烧特性，认为富氧气氛有利于形成MILD燃烧，高浓度的 CO_2 会增大MILD燃烧的有效区域；同时，在富氧气氛下，

通过充分稀释反应物，在不进行反应物预热的情况下，也可实现气体的MILD燃烧。

煤粉的流动性和可燃性等较气体燃料差，因此实现煤粉MILD富氧燃烧的难度较大。Stadler等[53]在实验中发现，将氧化剂(O_2/CO_2)以高速射流注入炉膛，当入射速度达到 $100\sim 280\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时，可实现在不预热反应物的情况下，即常温状态下的煤粉MILD富氧燃烧。此外，Saha等[54]通过热烟气在炉膛中的内循环，实现了高阶和低阶煤在较低的射流速度($86.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)下的MILD富氧燃烧。

值得一提的是华中科技大学在0.4 MW平台上开展了煤粉MILD富氧燃烧中试试验[55]，在不预热反应物的情况下成功实现了煤粉的MILD富氧燃烧(图13)，试验包含了完整的烟气循环系统，包括除尘和除湿等主要流程。试验结果验证了在工业上应用MILD富氧燃烧的可行性。

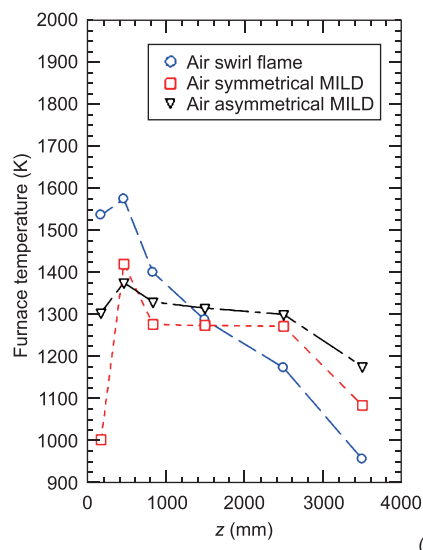


图 13. 华中科技大学 0.4 MW 平台基于煤粉的 MILD 富氧燃烧的实验结果 [55]。(a) 不同燃烧方式的火焰图；(b) 炉内中心线的温度分布。

4 总结与展望

经过 30 年的发展,富氧燃烧技术已趋于成熟,国内外研究者进行的大量基础研究为该技术的商业化提供了有力保障。尤为重要的是,富氧燃烧技术适用于中国已有的存量燃煤电站,具有广阔的市场。中国富氧燃烧技术的研发与国际先进水平同步,并在关键技术的设计、运行模式和工业流程等基础研究方面积累了不少重要经验。

中国面临着以煤为主的能源结构带来的巨大温室气体减排压力,因此也增加了即将大规模实现富氧燃烧技术商业运行的可能性。与此同时,为了进一步减少 CO₂ 捕集成本,该技术在新概念与新方法方面仍然需要进一步深入研究。

致谢

本项目感谢国家重点基础研究发展计划项目(2011CB707301)、国家科技支撑项目(2011BAC05B00)、2013 年度高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20130142130009)和煤燃烧国家重点实验室资助项目的资助。

Compliance with ethics guidelines

Chuguang Zheng, Zhaohui Liu, Jun Xiang, Liqi Zhang, Shihong Zhang, Cong Luo, and Yongchun Zhao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- United Nations Statistics Division, Millennium Development. Goals indicators: carbon dioxide emissions (CO₂), thousand metric tonnes of CO₂. <http://mdgs.un.org/unsd/mdg/SeriesDetail.aspx?srid=749&crld>
- Department of Social Development, The Ministry of Science and Technology (MOST) of China. Carbon capture, utilization and storage technology development in China. 2011
- I. Hadjipaschalis, G. Kourtis, A. Poullikkas. Assessment of oxyfuel power generation technologies. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2009, 13: 2637–2644
- M. B. Toftegaard, J. Brix, P. A. Jensen, P. Glarborg, A. D. Jensen. Oxyfuel combustion of solid fuels. *Prog. Energy Combust.*, 2010, 36: 581–625
- F. L. Horn, M. Steinberg. Control of carbon dioxide emissions from a power plant (and use in enhanced oil recovery). *Fuel*, 1982, 61: 415–422
- C. G. Zheng. *Greenhouse Effects and Its Control Strategy*. Beijing: China Electric Power Press, 2001 (in Chinese)
- B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, T. F. Wall. Oxyfuel combustion technology for coal-fired power generation. *Prog. Energy Combust.* 2005, 31: 283–307
- S. Santos. Oxy-coal combustion power plant with CCS-current status of development. In: *Proceedings of the 39th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems*. Clearwater, FL, USA, 2014
- T. Nozaki, S. Takano, T. Kiga, K. Omata, N. Kimura. Analysis of the flame formed during oxidation of pulverized coal by an O₂/CO₂ mixture. *Energy*, 1997, 22(2–3): 199–205
- N. Kimura, K. Omata, T. Kiga, S. Takano, S. Shikisima. The characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures for CO₂ recovery. *Energy Convers. Manage.*, 1995, 36: 805–808
- L. Chen, S. Z. Yong, A. F. Ghoniem. Oxyfuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. *Prog. Energy Combust.*, 2012, 38: 156–214
- T. Kiga, et al. Characteristics of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion. *Energy Convers. Manage.*, 1997, 38: S129–S134
- R. H. Essenhigh, M. K. Misra, D. W. Shaw. Ignition of coal particles: A review. *Combust. Flame*, 1989, 77(1): 3–30
- C. R. Shaddix, A. Molina. Particle imaging of ignition and devolatilization of pulverized coal during oxy-fuel combustion. *Proc. Combust. Inst.*, 2009, 32(2): 2091–2098
- X. Huang, J. Li, Z. Liu, M. Yang, D. Wang, C. Zheng. Ignition and devolatilization of pulverized coals in lower oxygen content O₂/CO₂ atmosphere. In: *Cleaner Combustion and Sustainable World*, 2013: 99–104
- X. Huang. Oxyfuel combustion characteristics of pulverized coal based on flat-flame assisted entrained flow reactor (Dissertation for the Doctoral Degree). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013 (in Chinese)
- Y. Qiao, L. Zhang, E. Binner, M. Xu, C. Z. Li. An investigation of the causes of the difference in coal particle ignition temperature between combustion in air and in O₂/CO₂. *Fuel*, 2010, 89(11): 3381–3387
- J. Liu. A study of numerical optimization design and experiment on oxycoal burner. Dissertation for the Doctoral Degree. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012 (in Chinese)
- J. Liu, et al. Mathematical modeling of air- and oxy-coal confined swirling flames on two extended eddy-dissipation models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51(2): 691–703
- J. Guo, et al. Numerical investigation on oxy-combustion characteristics of a 200 MW_e tangentially fired boiler. *Fuel*, 2015, 140: 660–668
- T. Kangwanpongpan, F. H. R. França, R. C. Silva, P. S. Schneider, H. J. Krautz. New correlations for the weighted sum of gray gases model in oxy-fuel conditions based on HITEMP 2010 database. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2012, 55: 7419–7433
- R. Johansson, B. Leckner, K. Andersson, F. Johnsson. Account for variations in the H₂O to CO₂ molar ratio when modelling gaseous radiative heat transfer with the weighted-sum-of-grey-gases model. *Combust. Flame*, 2011, 158: 893–901
- C. Yin, L. C. R. Johansen, L. A. Rosendahl, S. K. Kær. New weighted sum of gray gases model applicable to computational fluid dynamics (CFD) modeling of oxy-fuel combustion: Derivation, validation, and implementation. *Energy Fuels*, 2010, 24: 6275–6282
- K. Andersson, R. Johansson, S. Hjærtstam, F. Johnsson, B. Leckner. Radiation intensity of lignite-fired oxyfuel flames. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2008, 33: 67–76
- J. P. Smart, P. O' Nions, G. S. Riley. Radiation and convective heat transfer, and burnout in oxy-coal combustion. *Fuel*, 2010, 89(9): 2468–2476
- S. Black, et al. Effects of firing coal and biomass under oxy-fuel conditions in a power plant boiler using CFD modelling. *Fuel*, 2013, 113: 780–786
- T. Yamada, T. Uchida, T. Gotou, T. Kiga, C. Spero. Operation experience of oxy-fuel boiler. In: *The 3rd Oxy-fuel Combustion Conference*. Spain, 2013
- G. Steffen. Tests and results of Vattenfall's oxyfuel pilot plant. In: *The 3rd Oxy-fuel Combustion Conference*. Spain, 2013
- M. Habermehl, J. Erfurth, D. Toporov, M. Förster, R. Kneer. Experimental and numerical investigations on a swirl oxycoal flame. *Appl. Therm. Eng.*, 2012, 49: 161–169

30. A. H. Al-Abbas, J. Naser, D. Dodds. CFD modelling of air-fired and oxy-fuel combustion in a large-scale furnace at Loy Yang A brown coal power station. *Fuel*, 2012, 102: 646–665
31. W. Terry, S. Rohan, S. Stanley. Demonstrations of coal-fired oxyfuel technology for carbon capture and storage and issues with commercial deployment. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2011, 5: S5–S15
32. F. Kluger, B. Prodhomme, P. Mönckert, A. Levasseur, J. F. Leandri. CO₂ capture system-confirmation of oxy-combustion promises through pilot operation. *Energy Procedia*, 2011, 4: 917–924
33. K. McCauley, et al. Commercialization of oxy-coal combustion: Applying results of a large 30 MW_{th} pilot project. *Energy Procedia*, 2009, 1: 439–446
34. W. Luo, Q. Wang, X. Huang, Z. Liu, C. Zheng. Dynamic simulation and transient analysis of a 3 MW_{th} oxy-fuel combustion system. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2015, 35: 138–149
35. W. Luo, Q. Wang, Z. Liu, C. Zheng. Dynamic simulation of the transition process in a 3 MW_{th} oxy-fuel test facility. *Energy Procedia*, 2014, 63: 6281–6288
36. I. Guedea, et al. Control system for an oxy-fuel combustion fluidized bed with flue gas recirculation. *Energy Procedia*, 2011, 4: 972–979
37. D. X. Yu, W. J. Morris, R. Erickson, J. O. L. Wendt, A. Fry, C. L. Senior. Ash and deposit formation from oxy-coal combustion in a 100 kW test furnace. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2011, 5: S159–S167
38. C. D. Sheng, J. Lin, Y. Li, C. Wang. Transformation behaviors of excluded pyrite during O₂/CO₂ combustion of pulverized coal. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2010, 5(2): 304–309
39. T. Zhang, et al. Slagging behavior of selected coals under oxy-combustion, final report for HUST-ALSTOM collaboration project on oxyfuel combustion. 2015
40. S. Chen, et al. An experimental investigation of SO₃ determination under oxyfuel combustion, final report for HUST-ALSTOM collaboration project on oxyfuel combustion. 2015
41. J. Davison. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy*, 2007, 32(7): 1163–1176
42. Q. Yang, Y. S. Lin, M. Bülow. High temperature sorption separation of air for producing oxygen-enriched CO₂ stream. *AIChE J.*, 2006, 52(2): 574–581
43. Z. H. Yang, Y. S. Lin. High-temperature oxygen sorption in a fixed bed packed with perovskite-type ceramic sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(19): 4376–4381
44. Z. Rui, J. Ding, Y. Li, Y. S. Lin. SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} sorbent for high-temperature production of oxygen-enriched carbon dioxide stream. *Fuel*, 2010, 89(7): 1429–1434
45. S. Guntuka, S. Banerjee, S. Farooq, M. P. Srinivasan. A- and B-site substituted lanthanum cobaltite perovskite as high temperature oxygen sorbent. 1. Thermogravimetric analysis of equilibrium and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47(1): 154–162
46. Q. Shen, Y. Zheng, C. Luo, C. Zheng. Development and characterization of Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite for oxygen production in oxyfuel combustion system. *Chem. Eng. J.*, 2014, 255: 462–470
47. J. A. Wüning, J. G. Wüning. Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation. *Prog. Energy Combust.*, 1997, 23: 81–94
48. A. Cavaliere, M. de Joannon. Mild combustion. *Prog. Energy Combust.*, 2004, 30: 329–366
49. P. Sabia, M. de Joannon, M. Lubrano Lavadera, P. Giudicianni, R. Ragucci. Auto-ignition delay times of propane mixtures under MILD conditions at atmospheric pressure. *Combust. Flame*, 2014, 161(12): 3022–3030
50. P. Li, et al. Progress and recent trend in MILD combustion. *Sci. China Technol. Sci.*, 2011, 54(2): 255–269
51. Y. Minamoto, N. Swaminathan. Scalar gradient behaviour in MILD combustion. *Combust. Flame*, 2014, 161(4): 1063–1075
52. P. Li, B. B. Dally, J. Mi, F. Wang. MILD oxy-combustion of gaseous fuels in a laboratory-scale furnace. *Combust. Flame*, 2013, 160(5): 933–946
53. H. Stadler, D. Toporov, M. Förster, R. Kneer. On the influence of the char gasification reactions on NO formation in flameless coal combustion. *Combust. Flame*, 2009, 156(9): 1755–1763.
54. M. Saha, B. B. Dally, P. R. Medwell, E. M. Cleary. Moderate or intense low oxygen dilution (MILD) combustion characteristics of pulverized coal in a self-recuperative furnace. *Energy Fuels*, 2014, 28(9): 6046–6057.
55. P. Li, et al. Moderate or intense low-oxygen dilution oxy-combustion characteristics of light oil and pulverized coal in a pilot-scale furnace. *Energy Fuels*, 2014, 28(2): 1524–1535