

# 固定床上 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 载氧燃烧特性实验研究

陈时熠, 向文国, 薛志鹏, 石伟伟, 孙小燕

(东南大学能源与环境学院, 江苏省南京市 210096)

## Investigation on Chemical-looping Combustion Using $\text{Fe}_2\text{O}_3$ as Oxygen Carrier in a Fixed Bed Reactor

CHEN Shi-yi, Xiang Wen-guo, XUE Zhi-peng, SHI Wei-wei, SUN Xiao-yan

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

**ABSTRACT:** Hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  can be used as oxygen carrier in chemical-looping combustion with inherent  $\text{CO}_2$  separation. Experiments were carried out in a fixed bed reactor (i.d.40mm, H1600mm) to investigate the behaviors of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as oxygen carrier. Chemical-looping combustion was simulated by exposing the oxygen carrier to alternating reducing ( $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{N}_2$  as the reduction gas) and oxidizing ( $\text{O}_2+\text{N}_2$  as the oxidation gas) conditions. In each experiment, 385 g oxygen carrier was used. Impacts of  $\text{CO}_2$  on the reduction were tested at  $900^\circ\text{C}$  as a preliminary. The influences of particle size and operation temperature on the reaction were also investigated. To analyze the reactivity and stability of the oxygen carrier, multi reduction-oxidation cycles were conducted at  $900^\circ\text{C}$  with different reducing atmospheres. Experimental results show that carbon deposition caused by Boudouard reaction occurred under pure CO atmosphere and  $\text{CO}_2$  can be used to suppress carbon formation. The CO conversion is higher with higher BET surface area and more developed porous particles. Elevated temperature restrains the CO conversion in the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  phase, but higher temperature benefits the CO conversion in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{0.947}\text{O/Fe}$  phase. Multi-cycles experiments show that the characteristics of oxygen carrier become stable after the first cycle.

**KEY WORDS:** chemical-looping combustion (CLC); oxygen carrier; iron oxide; carbon monoxide; carbon dioxide

**摘要:**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为载氧体可以在载氧燃烧过程中实现  $\text{CO}_2$  的分离。在固定床试验台(内径 40 mm, 高 1 600 mm)上, 通过改变载氧体在反应器中所处的还原氧化氛围模拟载氧燃烧

过程, 研究载氧体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的载氧燃烧特性。实验载氧体量 385 g,  $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{N}_2$  为还原气体,  $\text{O}_2+\text{N}_2$  为氧化气体。在  $900^\circ\text{C}$  下针对  $\text{CO}_2$  对反应的影响进行研究, 对载氧体粒径和反应温度的影响进行探讨。为了分析载氧体的反应活性与稳定性, 在  $900^\circ\text{C}$  下对载氧体颗粒进行多次还原氧化循环实验。结果表明, 在纯 CO 的氛围下, Boudouard 反应会导致还原过程发生析碳, CO 还原气中加入  $\text{CO}_2$  可以抑制析碳的产生。还原反应中载氧体颗粒的比表面积和孔隙率越大, CO 的转化率越高。在  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  阶段, 高温不利于 CO 的转化, 但有助于 CO 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{0.947}\text{O/Fe}$  阶段中的转换。通过 5~6 次的循环实验发现, 载氧体在经过第 1 次反应后会出现一定程度的失活, 此后性质保持稳定。

**关键词:** 载氧燃烧; 载氧体; 铁氧化物; CO;  $\text{CO}_2$

## 0 引言

载氧燃烧(chemical-looping combustion)是一种新型的燃烧技术<sup>[1-3]</sup>, 原理如图 1 所示。以金属的氧化还原反应为基础, 高价态的金属氧化物 MeO 在燃料反应器中被燃料还原, 生成的产物为低价态的金属氧化物或金属 Me 以及  $\text{CO}_2$  与水蒸气, 冷凝后分离出其中的水, 就获得了高纯度的  $\text{CO}_2$ ; 还原后的低价态金属氧化物或金属单质 Me 再进入空气反应器被空气氧化, 得到再生。总反应为燃料与氧气的燃烧反应, 获得的热量与常规燃烧反应得到的热量相同。因能实现在燃烧过程中分离  $\text{CO}_2$ , 载氧燃烧受到了越来越受重视<sup>[4-10]</sup>, 并已成为研究热点。目前, 采用镍、铜或铁的氧化物以及与惰性载体比如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  的混合物作为载氧体, 也有采用硫酸钙等非金属氧化物作为载氧体<sup>[11-12]</sup>。在金属氧化物载氧体中, 镍氧化物作为载氧体在循环中表现出较好的反应活性并能取得较高的  $\text{CO}_2$  捕集效率<sup>[13-16]</sup>, 但是镍

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划项目(973 计划)(2007CB210101); 国家自然科学基金项目(50776018)。

The National Basic Research Program (973 Program)(2007CB210101); Project Supported by National Natural Science of China (50776018).

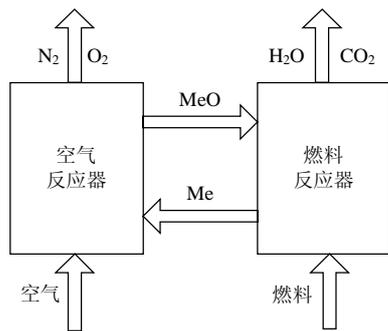


图 1 载氧燃烧原理图

Fig. 1 Schematic description of the CLC process

氧化物容易结渣<sup>[13-14]</sup>，并且镍是一种重金属，易对环境产生不良影响；铜也有较好的反应活性，然而单质铜的熔点较低，在反应过程中易出现烧结<sup>[17]</sup>；铁氧化物作为载氧体具有反应活性高，熔点高，无毒和价格低廉等一系列优点，因此被认为是一种较好的载氧体<sup>[18-19]</sup>。但是铁氧化物形态复杂，在不同的反应气氛中存在着不同的相态，其在循环过程中的反应机制，如相态变化、循环活性和析碳特性等有待进一步认识。

本文选择氧化铁载氧体作为研究对象，通过改变反应器中的还原氧化氛围模拟载氧燃烧过程，即利用 CO 作为还原气在固定床试验台上对氧化物进行还原，并对还原后的颗粒进行氧化，期望对该循环过程中铁氧化物反应性质的变化和析碳的机制提供有益的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

试验台如图 2 所示，主要是由配气系统、进料系统、反应器主体、煤气净化系统、电加热系统和分析系统组成。反应器主体由内径 40 mm，高度 1600 mm 的 0Cr25Ni20 耐热合金管材制成，可承受的最高温度为 1200℃。反应器底部有一块布风板，板上有 7 个风帽，每个风帽上开有 8 处孔，开孔率 2%。在距布风板高度 40、300、600、950 和 1400 mm 处分别设置有温度和压力测点。整个炉体采用硅碳棒加热，加热部分由 3 套控温仪表完成。实验中出口的煤气由铝箔采样袋收集，采样时间为 3~5 min/袋。煤气分析仪为 EMERSON 煤气成分分析仪，可以检测的气体为 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>；量程分别为 0~100%、0~100%、0~10%、0~25% 和 0~50%；除 H<sub>2</sub> 的分辨率为 0.1%，其余气体均为 0.01%。流量计采用 LZB 系列玻璃转子流量计，准确度等级为 4 级。

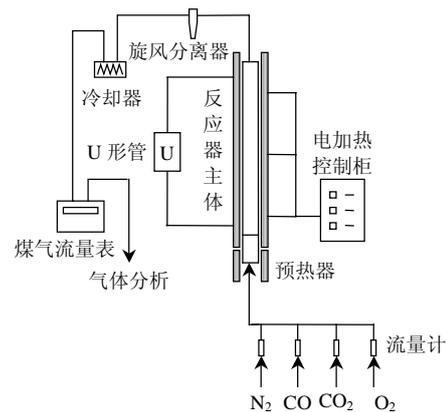


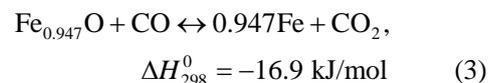
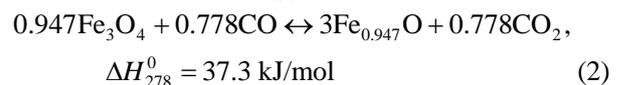
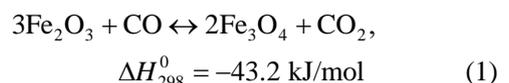
图 2 载氧燃烧试验台简图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

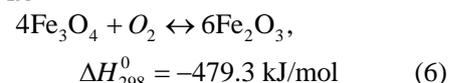
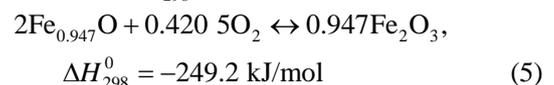
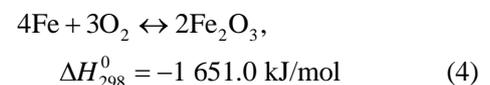
### 1.2 实验原理

载氧燃烧由还原和氧化 2 个过程组成。由于铁的热力学和化学动力学特性的限制，还原反应是一个速度缓慢并且伴随着物相变化的复杂过程；空气氧化是一个快速的反应过程，故还原反应限制了整个循环的速率，并且成为整个循环过程的研究重点。选择合成气作为燃料，主要成分为 CO 和 H<sub>2</sub>。H<sub>2</sub> 具有较强的还原特性，反应速率快，副产物少<sup>[20-21]</sup>；CO 的还原特性远不及 H<sub>2</sub>，并且会析碳以及 Fe<sub>3</sub>C 生成，从而带来氧化过程中的 CO<sub>2</sub> 排放问题，所以铁氧化物载氧体在 CO 气氛下的还原反应将是本文研究的重点。

在燃料反应器中的反应：



在空气反应器中的反应：



试验台的炉体为单管，实际的载氧燃烧过程需要燃料与空气 2 个反应器。本文通过气体切换的方式模拟双反应器的载氧燃烧过程。

### 1.3 实验原料与气体

氧化铁 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，呈柱状，φ5 mm×5 mm，南京化

工研究院制造,有效质量分数为90%,其余为惰性成分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。作为床料, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 研磨后分为2组,粒径分别为0.355~1.00 mm和1.00~2.00 mm。根据质量分布,计算2组颗粒的平均粒径分别为0.681和1.40 mm<sup>[22]</sup>。氮吸附法测得颗粒的比表面积和孔隙率,如表1所示。

表1 颗粒比表面积与孔隙率  
Tab.1 BET surface area and pore volume of the particles

粒径/mm	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔隙率/(cm <sup>3</sup> /g)
0.355~1.00	94.99	0.192 60
1.00~2.00	112.99	0.218 24

实验气体CO有50.4% CO+49.6%N<sub>2</sub>(体积)的混合气和纯度为99.9%CO 2种,N<sub>2</sub>为工业普氮,纯度为99.5%。

#### 1.4 气流速度

实验中,N<sub>2</sub>作为平衡气体,取N<sub>2</sub>动力黏度和密度分别为 $4.5 \times 10^{-5} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $0.291 11 \text{kg/m}^3$ (900 °C)<sup>[23]</sup>,0.355~1.00 mm和1.00~2.00 mm两组颗粒的表观密度为3 600和3 450 kg/m<sup>3</sup>,计算得到2组颗粒的临界流化速率 $u_{mf}$ 分别为0.268、0.930 m/s<sup>[22]</sup>。

气体流量370 L/h(101.325 kPa, 25 °C),表观流速0.082 m/s。根据Grace流态化流型图<sup>[24]</sup>,可以判断实验表观流速下,2颗粒均未达到流化状态,处于固定床状态。

#### 1.5 气体转化率定义

为了衡量还原气体CO在反应中的转化程度,定义CO的转化率

$$X = \frac{p_{\text{CO}_2}'' - p_{\text{CO}_2}'}{p_{\text{CO}}} \quad (7)$$

式中: $p_{\text{CO}_2}''$ 为出口CO<sub>2</sub>分压; $p_{\text{CO}_2}'$ 为进口CO<sub>2</sub>分压; $p_{\text{CO}}$ 为进口CO分压;当X=1时,CO完全转化为CO<sub>2</sub>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CO<sub>2</sub>对CO还原气氛中析碳特性的影响

900 °C时CO气氛和CO+CO<sub>2</sub>气氛下,还原粒径为1.00~2.00 mm的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体结果如图3和图4。由图可知,通入还原性气体后的初始阶段,CO的体积浓度 $\phi$ 接近零,CO<sub>2</sub>的体积浓度最高。表明开始阶段CO与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应,接近完全转化。其后,CO的体积浓度 $\phi$ 逐渐升高,CO<sub>2</sub>的体积浓度逐渐降低;1 h后,气体浓度达到稳定,可以认定还原反应达到平衡。

CO还原Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的过程中,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>依次被还原为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>0.947</sub>O和Fe,根据热力学平衡原理,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

与CO还原为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的反应中,CO的平衡压力很小。在900 °C时:气体的平衡浓度比 $p_{\text{CO}_2} : p_{\text{CO}} = 99.9984\% : 0.0016\%$ ,即Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与CO“燃烧”生成Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的反应,容易进行且CO转化率近乎100%。在图3和图4中,反应初期的15~20 min CO浓度保持为零,得到验证。而Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>还原为Fe<sub>0.947</sub>O或者进一步还原为Fe的反应是典型的可逆反应,反应受到气体平衡浓度的控制。

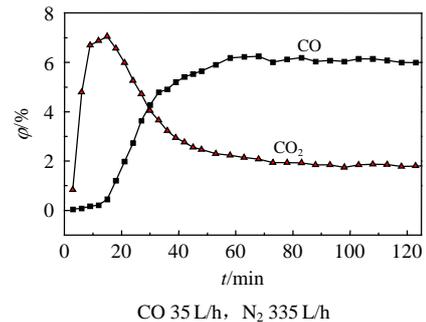


图3 900 °C CO还原Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的过程

Fig.3 Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by CO at 900 °C

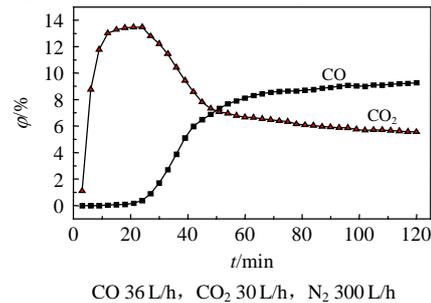


图4 900 °C CO+CO<sub>2</sub>还原Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的过程

Fig.4 Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by CO+CO<sub>2</sub> at 900 °C

比较反应初始阶段CO浓度的变化,图3中CO浓度维持为零的时间要短于图4工况,可能的原因:在纯CO气氛中,产生的析碳或Fe<sub>3</sub>C附着在载体颗粒表面上,阻碍了反应的进行,在后续的氧化过程将进一步得到证实。

图3和图4对应的氧化过程如图5和图6所示。

图5中,氧化的初始阶段出口气体中没有O<sub>2</sub>,

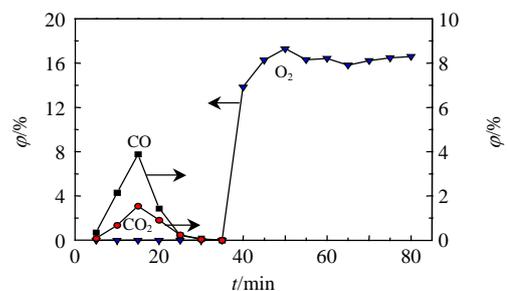


图5 还原时没有添加CO<sub>2</sub>后的氧化过程曲线  
Fig.5 Oxidation profiles without CO<sub>2</sub> in the reduction phase

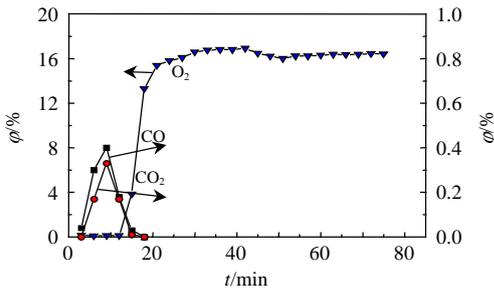
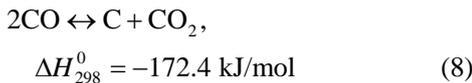


图 6 还原时添加 CO<sub>2</sub> 后的氧化过程曲线  
Fig. 6 Oxidation profiles with CO<sub>2</sub> in the reduction phase

但有大量的 CO 和 CO<sub>2</sub>。反应开始时，CO 先达到一个峰值 3.88%，此后逐渐降为零，CO<sub>2</sub> 曲线跟随 CO 的趋势，最高值为 1.54%，然后降为零。当 CO 和 CO<sub>2</sub> 降为零的时候，O<sub>2</sub> 的浓度以类似阶梯的形式上升，并在极短的时间内达到最大值并维持稳定。氧化过程中出现了 CO 和 CO<sub>2</sub>，说明了还原过程中有析碳。产生析碳的 Boudouard 反应为



由于 1.00~2.00 mm 载氧体颗粒处在固定床阶段，床层底部的载氧体在强还原性氛围下，也可能形成 Fe<sub>3</sub>C:

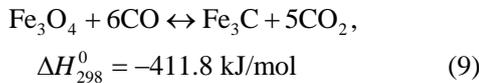


图 5 说明还原过程中的析碳还相对严重。在氧化反应初期，氧气与载氧体和析碳反应，氧分压低，产生的 CO 浓度高于 CO<sub>2</sub>；随着氧化进行，载氧体和析碳被氧化消耗，氧分压增大，CO 达到顶峰后开始下降，析碳被氧化为了 CO<sub>2</sub>。在图 6 中的初始阶段，出口气流中 CO 和 CO<sub>2</sub> 的浓度很低，CO 最大值仅为 0.4%。表明在还原过程中形成的析碳很少，即 CO<sub>2</sub> 在一定程度上能够抑制析碳发生。

### 2.2 载氧体粒径对还原反应的影响

在 900 °C 下，还原气体 CO 36 L/h + CO<sub>2</sub> 30 L/h + N<sub>2</sub> 300 L/h，对 2 组载氧体颗粒(0.355~1.00 mm 和 1.00~2.00 mm)进行还原与氧化，还原时间 2 h，还原过程中 CO 的浓度变化如图 7 所示。由图可看出，CO 的浓度变化趋势受到粒径的影响。1.00~2.00 mm 颗粒的 CO 浓度在前 50 min 都保持为零，0.355~1.00 mm 颗粒的 CO 浓度在前 25 min 也为零，之后就偏移零值开始上升。

对于 0.355~1.00 mm 的颗粒组，CO 浓度保持在较低水平的时间小于 1.00~2.00 mm 颗粒组，这段时间是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的阶段，原因在于 0.355~

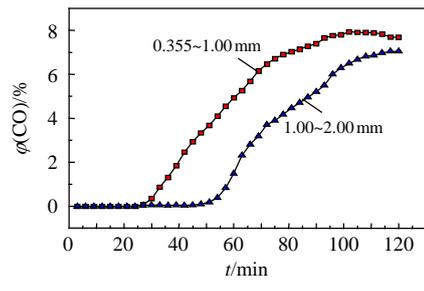


图 7 900 °C 不同粒径的颗粒在 CO+CO<sub>2</sub> 氛围下还原反应中 CO 浓度变化曲线  
Fig. 7 CO profiles of particles of varied sizes during reduction in the CO+CO<sub>2</sub> atmosphere at 900 °C

1.00 mm 粒径的颗粒虽然小，但是其比表面积和孔隙率并没有 1.00~2.00 mm 的大 (94.99 m<sup>2</sup>/g < 112.99 m<sup>2</sup>/g; 0.192 59 cm<sup>3</sup>/g < 0.218 24 cm<sup>3</sup>/g)，1.00~2.00 mm 的颗粒具有更多的活性表面氧化 CO，使得 CO 的转化率更高。

### 2.3 温度对还原反应的影响

选取温度 800、850、900 和 950 °C，粒径 0.355~1.00 mm 的颗粒在 CO 36 L/h + CO<sub>2</sub> 30 L/h + N<sub>2</sub> 300 L/h 的还原气氛下进行实验。还原过程中 CO 的浓度如图 8，根据 CO 和 CO<sub>2</sub> 的浓度变化关系，对还原过程中的 CO 转化率进行了计算，如图 9 所示。

从图 8 上看，温度对还原反应中 CO 变化趋势的影响并不显著，就转化率变化趋势而言，温度对其变化趋势的影响与载氧体的价态发生转变的两

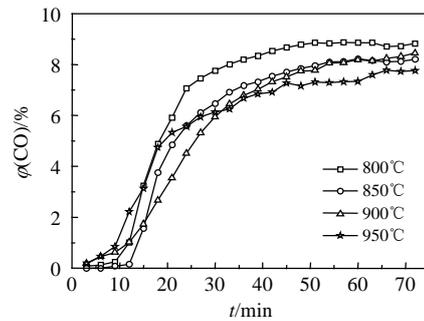


图 8 颗粒在 800~950 °C 还原反应中 CO 的浓度曲线  
Fig. 8 CO profiles in the reduction phase at 800-950 °C

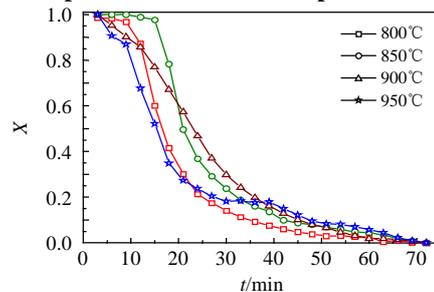


图 9 颗粒在 800~950 °C 还原反应中 CO 转化率曲线  
Fig. 9 Conversion rate of CO in the reduction phase at 800-950 °C

个阶段有关。第1阶段,当载氧体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  向  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的转化过程中(反应的初始阶段),温度升高,不利于CO的转化。因为该反应为放热过程,虽然该反应为不可逆,但是温度升高有抑制反应的趋势;第2阶段,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  向  $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$  或者 Fe 的转化过程,温度升高,CO的转化率相对较高,原因是该转化过程的反应为吸热,温度升高有利于反应的进行。从化学反应动力学角度,载氧体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与 CO 的还原反应是一个典型的气固反应,CO首先与其表面活性层发生快速化学反应,释放  $\text{CO}_2$ ,此后扩散控制反应的进行,高温有利于扩散速度增加,图8和图9中,到反应中后期,高温下化学反应速度提高,CO转化率较高。

## 2.4 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多次还原氧化循环特性

载氧燃烧过程中,稳定的载氧体性能是关键。载氧体除需要具有合适的载氧能力和反应活性外,还必须具备反复循环过程中抗结渣、抗烧结和保持良好反应活性的能力。为了考察  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  载氧体的循环反应特性,在试验台上对2组粒径的载氧体颗粒进行了连续多次的还原氧化循环实验。还原气氛为  $36 \text{ L/h CO} + 30 \text{ L/h CO}_2 + 300 \text{ L/h N}_2$ ,氧化气氛为  $75 \text{ L/h O}_2 + 300 \text{ L/h N}_2$ ,运行温度为  $900^\circ\text{C}$ 。还原过程CO的变化曲线如图10和图11,对应的氧化反

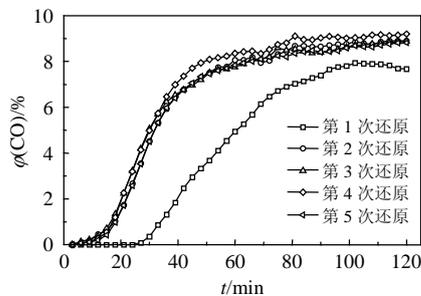


图10  $900^\circ\text{C}$ 下粒径  $0.355\sim 1.00 \text{ mm}$  颗粒还原反应时CO浓度变化

Fig. 10 CO profiles in the reduction phase for particles of  $0.355\sim 1.00 \text{ mm}$  at  $900^\circ\text{C}$

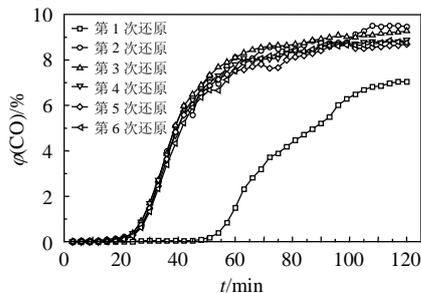


图11  $900^\circ\text{C}$ 下粒径  $1.00\sim 2.00 \text{ mm}$  颗粒还原反应时CO浓度变化

Fig. 11 CO profiles in the reduction phase for particles of  $1.00\sim 2.00 \text{ mm}$  at  $900^\circ\text{C}$

应曲线见图12(a)和图12(b)。

2组粒径的颗粒,经过多次循环实验发现,在第1次循环中,载氧体都表现了较好的活性,一方面具有较好的还原特性,另一方面表现出了较好的催化活性,促进CO析碳或与载氧体生成  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,这种催化活性即使在还原气体中存在  $\text{CO}_2$  仍然表现得很明显;在后续循环中出口气流的CO浓度随时间的变化基本一致,没有出现较大差异。这可能是由于载氧体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在第1次循环时由于氧化阶段强放热,颗粒内部局部烧结,比表面积和孔隙率减小,导致反应活性下降;经过第1次循环后,载氧体的物性趋于稳定,在后续的循环中,内部结构相对稳定,活性变化较小。

为了确认还原过程中析碳的成因,对粒径为  $1.00\sim 2.00 \text{ mm}$  的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒进行了6次CO氛围下的还原氧化循环实验,还原气氛为  $35 \text{ L/h CO} + 335 \text{ L/h N}_2$ ,氧化气氛为  $75 \text{ L/h O}_2 + 300 \text{ L/h N}_2$ ,温度  $900^\circ\text{C}$ 。载氧体每次还原后紧接着的氧化反应中出口气体浓度曲线见图12(c)。比较图12(a)~12(c),图12(a)~12(b)只是在第1次循环中由于载氧体具有的催化活性产生了大量析碳,而图12(c)每次氧化过程中都产生了一定量的CO和  $\text{CO}_2$ ,并且  $\text{O}_2$  浓度阶跃上升时间推迟。表明,即使载氧体经过第1次循环后催化活性出现下降,在纯CO的还原性气氛下依旧会发生析碳。

水蒸气能有效地抑制析碳<sup>[25-28]</sup>。Ryu等人<sup>[25]</sup>以天然气为燃料、NiO作载氧体,发现NiO有较强催化活性,易发生析碳,温度升高可以减少析碳;Cho P.等人<sup>[26]</sup>的研究发现与NiO相比铁载氧体析碳量较少,Ishida M.等人<sup>[27]</sup>还发现析碳与载氧体惰性载体有一定关系,加入少量水蒸气可有效抑制析碳。以天然气或合成气作为还原气,还原过程中生成的水蒸气在一定程度上抑制了载氧体析碳<sup>[27]</sup>。本文采用的还原气体为CO,还原产物中没有水蒸气,实验中产生了析碳现象。

## 3 结论

在固定床试验台上,对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  载氧体载氧特性进行了实验研究,重点探讨了载氧体在  $\text{CO} + \text{CO}_2$  氛围下的还原特性,以及多次还原氧化循环特性,获得如下结果:

1) CO还原  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  载氧体的过程中,由于载氧体的催化作用,促使CO发生Boudouard歧化反应,产生大量的析碳。在CO中加入适量的  $\text{CO}_2$  在一定

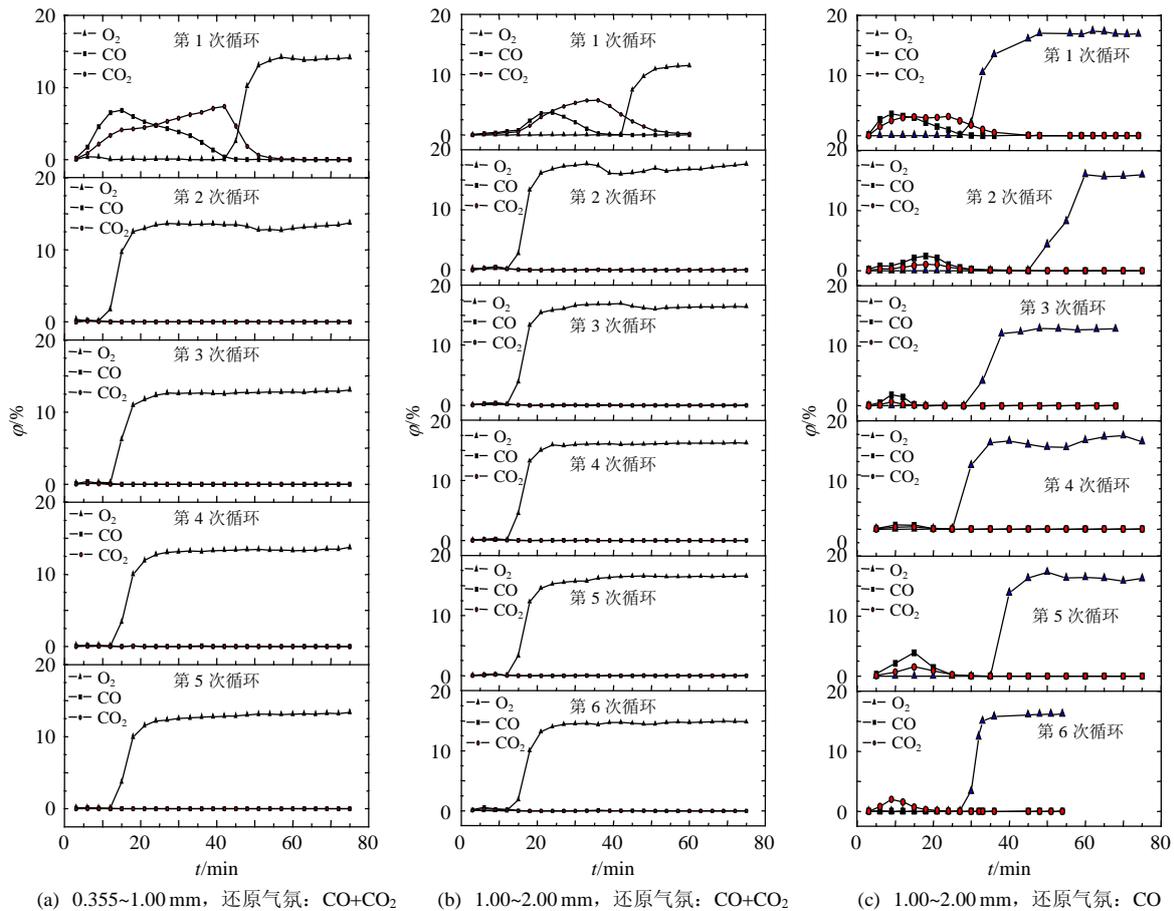


图 12 不同还原气氛中还原后对应的氧化反应

Fig. 12 The subsequent oxidization proceedings after reduction in varied atmospheres

程度上能有效地抑制载氧体中的析碳量。

2) 载氧体颗粒的比表面积和孔隙率对还原反应速率有着重要影响, 比表面积和孔隙率越大, 反应程度就越深,  $\text{CO}$  的转化率提高。

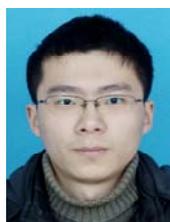
3) 温度对  $\text{CO}$  还原  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  载氧体的过程有一定程度的影响。温度升高可以提高  $\text{CO}$  的转化率, 同时有利于载氧体的深度还原, 提高载氧体的载氧能力。

4) 多次还原氧化循环实验结果表明, 载氧体在第一次循环中表现出了较好的活性, 还原性能好, 但是较好的催化活性促进  $\text{CO}$  析碳; 第一次还原后, 由于氧化强放热使载氧体局部烧结, 导致颗粒比表面积和孔隙率下降, 载氧体活性降低; 后续的循环中, 载氧体的活性保持稳定, 性能没有明显的衰退。

## 参考文献

- [1] Hossain M M, de Lasa H I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent  $\text{CO}_2$  separations—a review[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(18): 4433-4451.
- [2] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermal analysis of chemical-looping combustion[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(A9): 795-806.
- [3] Lyngfelt A, Johansson M, Mattisson T. Chemical-looping combustion status of development[C]. 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9), Hamburg, 2008.
- [4] 向文国, 狄藤藤. Ni 载氧体整体煤气化链式载氧燃烧联合循环性能[J]. 化学化工报, 2007, 58(7): 1816-1821.
- [5] Xiang Wenguo, Di Tengting. Performance investigation of Ni-based CLC gasification combined cycle[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(7): 1816-1821(in Chinese).
- [6] Consonni S, Lozza G, Penliccia G, et al. Chemical-looping combustion for combined cycles with  $\text{CO}_2$  capture[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2006, 128(3): 525-534.
- [7] Xiang W G, Wang S. Investigation of gasification chemical looping combustion combined cycle performance[J]. Energy & Fuel, 2008, 22(2): 961-966.
- [8] Bergerand N, Lyngfelt A. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kW<sub>th</sub> chemical-looping combustor[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(2): 169-179.
- [9] Rubel A, Liu K L, Neathery J, et al. Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels[J]. Fuel, 2009, 88(5): 876-884.
- [10] Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, et al. Chemical-looping combustion using syngas as fuel[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007, 1(2): 158-169.
- [11] 向文国, 陈盈盈. 铁法链式反应器煤基氢电联产系统性能模拟[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(23): 45-49.

- Xiang Wenguo, Chen Yingying. Carbon-free co-production of hydrogen and electricity from coal using chemical looping reactors [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(23): 45-49(in Chinese).
- [11] Shen L H, Zheng M, Xiao J, et al. A mechanistic investigation of a calcium-based oxygen carrier for chemical looping combustion [J]. Combustion and Flame, 2008, 154(3): 489-506.
- [12] Song Q L, Xiao R, Deng Z G, et al. Chemical-looping combustion of methane with  $\text{CaSO}_4$  oxygen carrier in a fixed bed reactor [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(11): 3178-3187.
- [13] Linderholm C, Abad A, Mattisson T, et al. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(4): 520-530.
- [14] Chandel M K, Hoteit A, Delebarre A. Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor[J]. Fuel, 2009, 88(5): 898-908.
- [15] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of different NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles as oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(2): 665-676.
- [16] Shen L H, Wu J H, Xiao J. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier[J]. Combustion and Flame, 2009, 156(3): 721-728.
- [17] Chuang S Y, Dennis J S, Hayhurst A N, et al. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Combustion and Flame, 2008, 154(1-2): 109-121.
- [18] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, et al. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor[J]. Fuel, 2007, 86(7-8): 1021-1035.
- [19] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles-application to chemical-looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(3): 628-637.
- [20] Jozwiak W K, Kaczmarek E, Maniecki T P, et al. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 326(1): 17-27.
- [21] Svoboda K, Slowinski G, Rogut J, et al. Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(12): 3063-3073.
- [22] 金涌, 祝京旭, 汪展文, 等. 流态化工程原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 21-31.
- Jin Yong, Zhu Jingxu, Wang Zhanwen, et al. Fluidization Engineering Principles[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 21-31(in Chinese).
- [23] 汤学忠. 动力工程师手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997: 8-9.
- Tang Xuezhong. Power Engineers Handbook[M]. Beijing: China Machine Press, 1997: 8-9(in Chinese).
- [24] Kunii D, Levenspiel O. Fluidization engineering[M]. 2nd edition. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991: 88-90.
- [25] Ryu H J, Lim N Y, Bae D H, et al. Carbon deposition characteristics and regenerative ability of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion[J]. Korean Journal of Chemical Engineering 2003, 20(1): 157-162.
- [26] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 2005: 44(4): 668-676.
- [27] Ishida M, Jin H, Okamoto T. Kinetic behavior of solid particles in chemical-looping combustion: suppressing carbon deposition in reduction[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(2): 223-229.
- [28] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2585-2597.



陈时熠

收稿日期: 2009-10-13。

作者简介:

陈时熠(1986—), 男, 硕士研究生, 从事载氧燃烧及铁法链式制氢方面的研究, Kerrylink@163.com。

(责任编辑 王庆霞)