

文章编号: 0253-2409(2016)12-1457-07

吸附剂修饰铁基氧载体的氧化动力学研究

王金星, 赵海波*

(华中科技大学 能源与动力工程学院煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 研究了吸附剂修饰合成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的氧化动力学。其中, 吸附剂 (K_2O 、 Na_2O 、 CaO) 用于控制化学链燃烧过程中有毒氯化物、硫化物以及重金属的排放。首先在热重分析仪 (TGA) 上利用合成气作为还原气氛使氧载体呈还原态 ($\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), 在空气气氛下进行了原 $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及三种吸附剂修饰 $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的氧化实验, 实验温度分别为 850、875、900 和 925 $^\circ\text{C}$ 。通过八种等温动力学模型对 900 $^\circ\text{C}$ 下原 $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的氧化过程进行了分析。结果表明, phase boundary-controlled (contracting cylinder) 模型能够很好地描述其氧化过程 (FeO 向 Fe_2O_3 转化过程)。利用该模型分别计算了原 $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 K_2O 修饰 $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Na_2O 修饰 $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CaO 修饰 $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的氧化动力学参数, 其表观活化能分别为 13.71、20.21、21.62 和 24.20 kJ/mol。通过进行比较依据动力学参数计算得到的转化率随时间的函数以及实验获得的转化率随时间的函数, 进一步证实了 phase boundary-controlled (contracting cylinder) 模型的可靠性以及相应动力学参数的准确性。

关键词: 化学链燃烧; 氧化动力学; 吸附剂修饰铁基氧载体; TGA

中图分类号: TQ534

文献标识码: A

Oxidation kinetics of adsorbent-decorated Fe-based oxygen carrier for chemical-looping combustion

WANG Jin-xing, ZHAO Hai-bo*

(State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Adsorbent-decorated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ as oxygen carrier (OC) was proposed for restraining the emission of chloride, sulfide and heavy metals during the chemical-looping combustion process of gaseous or solid fuels. Three adsorbents (K_2O , Na_2O and CaO) were selected for decorating these OC particles. First, the raw $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and three adsorbent-decorated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ were reduced by synthesis gas and then the oxidation kinetics of four reduced OCs (raw $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and three adsorbent-decorated $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) were investigated by using thermogravimetric analysis (TGA) technique in air atmosphere at four temperatures (850, 875, 900 and 925 $^\circ\text{C}$). It was found that the translation of FeO to Fe_2O_3 can be described by the phase boundary-controlled (contracting cylinder) model, and the apparent activation energy (E) was calculated to be 13.71, 20.21, 21.62 and 24.20 kJ/mol for raw $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, K_2O -decorated $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Na_2O -decorated $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and CaO -decorated $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectively. Last, the reaction mechanism was evaluated through comparing the calculated data from the obtained kinetic parameters and the experimental results, which demonstrated the reliability of the phase boundary-controlled (contracting cylinder) model.

Key words: chemical looping combustion; oxidation kinetics; adsorbent-decorated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; TGA

化学链燃烧 (CLC) 技术, 是当前一种既可应用于燃料燃烧同时又能减低 CO_2 捕集成本的具有竞争性的新技术^[1]。图 1 为化学链燃烧原理示意图。由图 1 可知, 化学链燃烧系统包括两个流化床反应器: 空气反应器 (AR) 和燃料反应器 (FR)。其中, MeO 和 Me 分别代表氧载体的氧化态和还原态。固体氧载体颗粒一般为金属氧化物, 它们分别在空气反应器和燃料反应器内循环。在燃料反应器内, 氧载体能够为燃料的燃烧提供晶格氧, 同时氧载体

本身被还原, 在空气反应器内, 被还原后的氧载体能够被空气重新氧化为初始状态并进行下一个循环。因此, 空气始终没有与燃料接触, 从而避免了反应生成的 CO_2 被空气中的 N_2 稀释。空气反应器出口的气体包括 N_2 和未被反应的 O_2 , 燃料反应器出口主要包括 CO_2 和水蒸气。水蒸气被冷凝后, 可以获得高纯度的 CO_2 ^[2]。另外, 化学链反应器的温度比较低, 能够避免燃料燃烧过程中热力学 NO_x 的生成^[3]。

Received: 2016-07-04; Revised: 2016-09-23.

* Corresponding author. Tel: +86-027-87542417-8208, Fax: +86-027-8754-5526, E-mail: klinmannzhhb@163.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51522603, 51561125001).

国家自然科学基金 (51522603, 51561125001) 资助

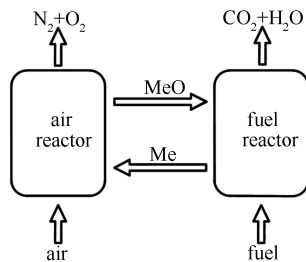


图1 化学链燃烧原理示意图

Figure 1 Schematic representation of the CLC concept

化学链燃烧系统的成功运行,主要取决于合适的氧载体^[4]。针对氧载体氧化还原反应性能,目前,已有大量的包括气态燃料和固态燃料的化学链燃烧研究报道^[5,6]。这些研究采用的氧载体主要是包括Ni、Fe、Cu、Mn和Co等金属氧化物。低价、高反应性以及环境友好型氧载体是实现CLC技术工业化的必要条件。然而,其中一些金属氧化物(CuO、NiO、CoO和Mn₂O₃)作为化学链燃烧的潜在氧载体很难同时满足这些标准。例如,由于Ni基氧载体的毒性,由于环境友好型的要求,必须减少Ni基氧载体的使用;Cu基氧载体最大的限制因素是其低熔点引起的烧结问题^[7]。当前,Fe基氧载体由于其低成本、环境友好型、更高的熔点以及有利于分离的磁性^[2,6,8]等优点,被认为是一个更适合化学链燃烧工业化的氧载体。为了增加氧载体的机械性能和使用寿命,这些氧载体在合成过程中一般需要添加SiO₂、Al₂O₃或者Y-stability ZrO₂(YSZ)等惰性材料^[5,9]。

近些年,由于化石燃料及其他固态燃料^[10]的大量燃烧,控制有害气体的排放成为研究人员关注的焦点。在高温燃烧过程中,氯化物^[11]、硫化物^[12]以及重金属^[13]的排放将对环境和人体健康带来严重的威胁。例如,HCl由于其腐蚀性,不仅是有害污染物,还与毒性物质PCDD/Fs的生成有关^[14];氧载体的硫化过程总是能够降低氧载体的载氧能力;重金属的污染能够导致畸形、癌变以及基因突变。在作者的前期工作中,提出了吸附剂修饰Fe基氧载体用于控制氯化物的排放^[14]。此外,利用吸附剂修饰Fe基氧载体也潜在地能够控制硫化物^[15,16]和重金属^[17,18]的排放。目前,有关吸附剂修饰Fe基氧载体的氧化过程进行动力学的研究报道极少。动力学参数对反应器的设计以及预测气体产物和能源消耗有着重要作用^[19]。为了进一步检测吸附剂修饰氧载体的反应性,本工作旨在获得这些还原态的吸附剂修饰氧载体的氧化动力学。

本研究,通过共沉淀方法合成了Fe₂O₃/Al₂O₃(60%/40%,质量分数),之后这些氧载体颗粒通过湿浸渍方法分别进行了三种吸附剂(CaO、K₂O和Na₂O)的修饰。选择质量分数5%为唯一的修饰比例,并在湿浸渍过程精确控制该比例。之前的研究表明,5%吸附剂负载量能够充分地满足化学链燃烧过程的脱氯要求^[14]。这四种氧载体颗粒被还原后作为样品,在空气气氛下利用热重分析仪(TGA)进行相关氧化过程的实验测试。实验温度为850–925℃。根据900℃条件下通过比较动力学参数获得的转化率随时间的函数和实验获得的结果对反应机理进行了评价。期望该研究为吸附剂修饰Fe基氧载体应用于清洁的化学链燃烧提供重要信息。

1 实验部分

1.1 实验材料

通过共沉淀法合成了Fe₂O₃/Al₂O₃(60%/40%)作为实验样品。具体过程如下:首先,确定计量比的Fe(NO₃)₃·9H₂O(ACS试剂,纯度>98.5%) and Al(NO₃)₃·9H₂O(ACS试剂,纯度>98.5%)溶于去离子水中。通过添加氨水使水溶液的pH值维持在9.0–10.0,并在常压和90℃条件下进行转速为600 r/min的搅拌和干燥。这些前躯体在85℃空气气氛下干燥24 h,在1000℃下煅烧6 h。最后,获得了粒径为0.20–0.30 mm的Fe₂O₃/Al₂O₃颗粒用于后续的实验。

利用湿浸渍法分别利用三种吸附剂(K₂O、Na₂O和CaO)修饰了这些Fe₂O₃/Al₂O₃氧载体颗粒。一个相似的过程如下:计算化学计量比下的吸附剂(KNO₃、NaNO₃和Ca(NO₃)₂·4H₂O)(纯度>99.0%;大小<5 mm)分别溶于去离子水,获得了对应的盐溶液。上述Fe₂O₃/Al₂O₃(60%/40%)颗粒浸泡于这些盐溶液并在常温下搅拌12 h,105℃干燥6 h,并在1100℃条件下的马弗炉内煅烧3 h,用于保证这些硝酸盐分解为对应的氧化物。最终得到0.20–0.30 mm粒径作为可用的氧载体颗粒。值得说明的是,在湿浸渍过程中控制了吸附剂的质量比(5%)。

1.2 实验装置与步骤

为了确定Fe₂O₃/Al₂O₃氧载体颗粒以及吸附剂修饰的Fe₂O₃/Al₂O₃氧载体颗粒在氧化反应过程的反应动力学,利用热重分析仪(WCT-1D)进行了实验,实验系统示意图见图2。

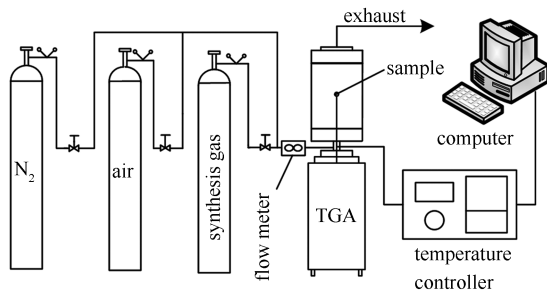
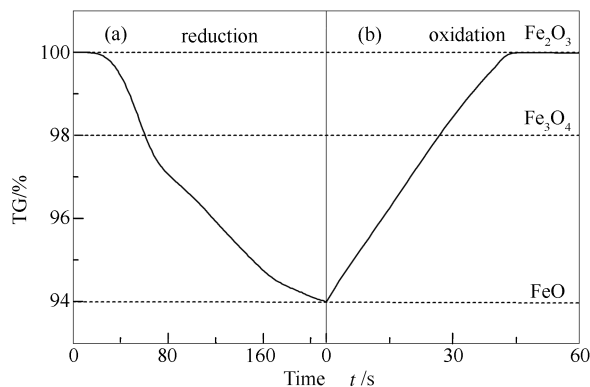


图 2 TGA 实验系统示意图

Figure 2 Schematic of TGA experiments

在等温氧化过程中监测了氧载体质量随时间的变化函数。该 TGA 的精度为 0.1 mg, 每次接近 20 mg 的样品放入 Al_2O_3 的坩埚内, 在空气气氛下加热到指定温度 (850–925 $^\circ\text{C}$), 并维持 30 min 用以保证氧载体颗粒的充分氧化。如前所述, 一种合成气 (5.9% CH_4 、21.9% CO 、7.8% CO_2 、12.7% H_2 、1% HCl 和 50.7% N_2 , 体积分数)^[14] 作为还原性气体用于 Fe_2O_3 向 FeO 的转化, 随后空气作为氧化气氛对这些处于还原态的氧载体 ($\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 进行了氧化。在这些实验过程中, 还原时间为 5 min, 氧化时间为 7 min。为了避免还原气体与空气的混合, 在每次切换气体之前, 先用 N_2 吹扫实验系统 10 min。其中, 利用电子质量流量计控制气体流量, 并保证所有的气体流量为 40 mL/min。为了消除气体扩散的影响, 在实验之前对样品质量和气体流量进行了优化。最后, 通过监测氧化过程中样品质量的变化计算了相应的氧化动力学参数。为消除不同样品的起始质量引起的误差, 本研究采用质量比例用于描述样品的失重状态。在本研究中, FeO 向 Fe_2O_3 的转化过程被认为是应用气体燃料化学链燃烧的潜在途径。以原 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为例, 其质量比例变化见图 3。

图 3 900 $^\circ\text{C}$ 下 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为氧载体时 TG 随时间的变化Figure 3 TG as a function of time for reduction (a) and oxidation (b) of raw OC at 900 $^\circ\text{C}$

明显地, 根据质量比例能够确定 Fe 元素的三种氧化态 (FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3)。

1.3 分析方法

对于氧化率 (x) 的定义:

$$x = \frac{m(t) - m_r}{m_o - m_r} \quad (1)$$

式中, $m(t)$ 为在氧化过程中, 样品的实时质量, m_o 和 m_r 分别为氧载体氧化态和还原态的质量。在这部分研究中, Fe_2O_3 作为 Fe 元素的氧化态, FeO 作为 Fe 元素的还原态。本工作只考虑 FeO 完成转化为 Fe_2O_3 。

根据阿累尼乌斯公式进行了单一的反应动力学方程求解^[2,20,21]:

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (2)$$

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

对方程 (2) 积分可得

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = G(x) = kt \quad (4)$$

式中, t 为时间, k 为反应速率常数, A 为指前因子, E 为活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, $f(x)$ 和 $G(x)$ 分别代表反应机理的微分形式和积分形式。

速率常数 k 被方程 (4) 所决定。 $G(x)$ 的值先与时间 t 拟合成一条直线, 并保证截距接近零。之后速率常数的对数与绝对温度的倒数拟合成一条直线^[22]。它的斜率是 $-E/R$, 它的截距是指前因子的对数。通过对方程 (4) 取对数可以得到方程 (5)。

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 TGA 结果

图 4 为四种还原氧载体在空气条件下的转化特性。实验温度分别为 850、875、900 和 925 $^\circ\text{C}$ 。由图 4 (a) 可知, 在相同的氧化时间内, 温度越高转化率越大, 这也说明了更高的温度有利于气固间的反应^[23]。可以发现, 在 850–925 $^\circ\text{C}$, FeO 被空气氧化为 Fe_2O_3 只有单一的阶段, 这表明在该温度区间内 FeO 在空气条件下能直接氧化为 Fe_2O_3 。这与 Chiu 等^[24] 的报道一致。从图 4 (b)、图 4 (c) 和图 4 (d) 中可以发现相似的趋势。900 $^\circ\text{C}$ 时, 三种吸附剂修饰对氧化过程 ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$) 均引起了不同程度的延迟, 可解释为吸附剂的修饰减少了 FeO 与 O_2 接触的表面^[14]。

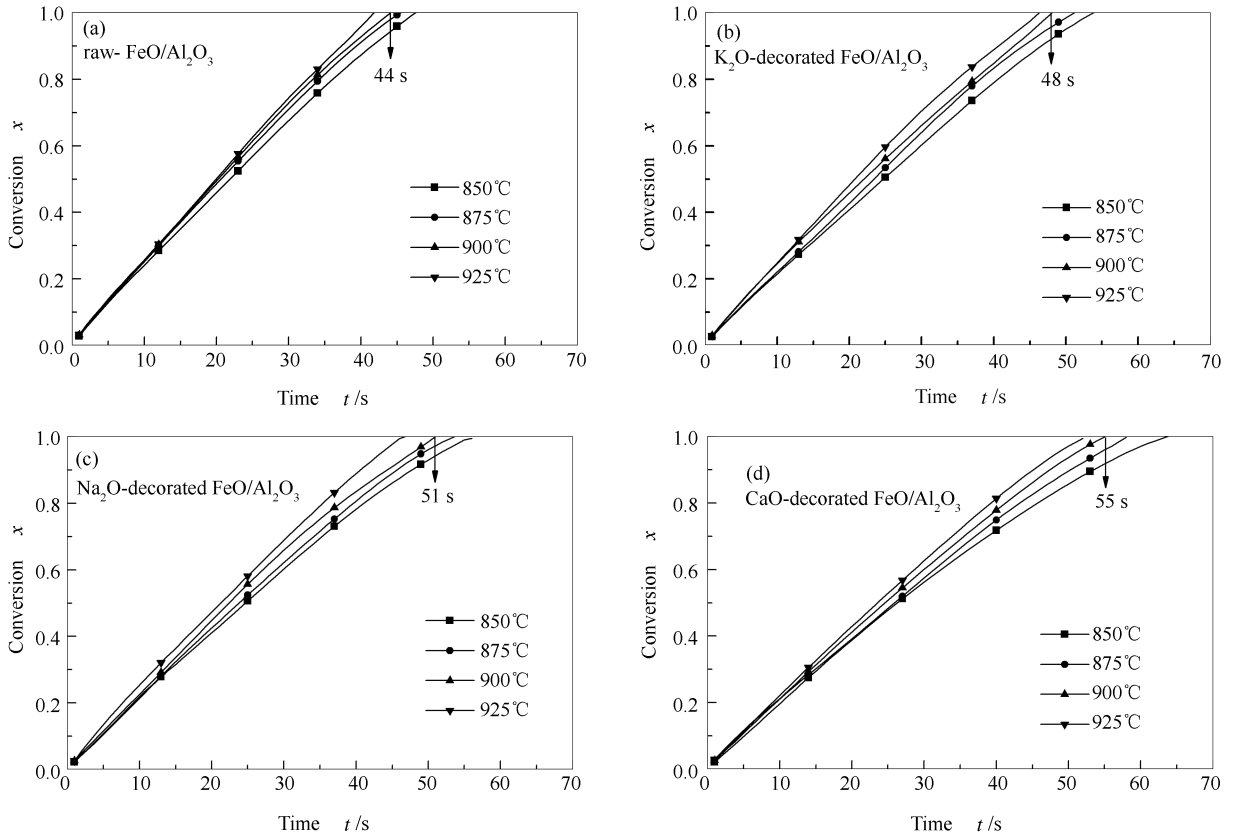


图4 空气条件下不同氧载体颗粒的转化特性

Figure 4 Conversion characteristics obtained from oxidation of different OC particles in air atmosphere

2.2 动力学模型

三种类型的动力学模拟常用来分析气固反应^[22],包括扩散控制模型、边界控制模型和成核和随后生长模型。一系列的代数方程式被用来说明模型在一些假定条件下的数学表达式。一些典型的气固反应数学模型方程^[25-27]见表1。

表1 不同反应动力学机理的动力学方程

Table 1 Kinetic equations for different reaction mechanisms

Reaction mechanism	Integral form $G(x) = kt$
1-D diffusion	x^2
2-D diffusion	$x + (1-x) \ln(1-x)$
3-D diffusion-Jander	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2$
Phase boundary-controlled (contracting cylinder)	$1 - (1-x)^{1/2}$
Phase boundary-controlled (contracting sphere)	$1 - (1-x)^{1/3}$
First order reaction	$-\ln(1-x)$
2-D growth of nuclei	$[-\ln(1-x)]^{1/2}$
3-D growth of nuclei	$[-\ln(1-x)]^{1/3}$

用八种反应模型用于拟合900 °C下原FeO/Al₂O₃的氧化过程。拟合效果见图5。本工作仅仅考虑了0.1-0.9条件下的转化率。

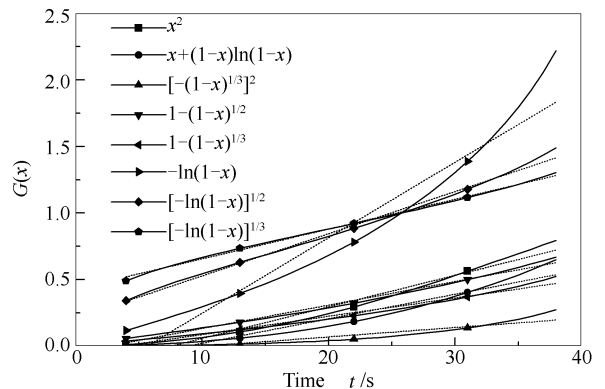
图5 八种反应机理模型拟合900 °C下原FeO/Al₂O₃颗粒在空气气氛下的氧化过程Figure 5 Integral form expressions of eight reaction mechanisms for raw FeO/Al₂O₃ reacting with air at 900 °C

表2为八种模型的线性拟合关系。基于方程(4), $G(x)$ 数值应该与时间 t 呈现线性关系,同时斜率应该等于零或者近似为零。可以发现, phase

为了确定这些实验数据的最优动力学模型,采

boundary-controlled (contracting cylinder) model 能够理想地满足这些要求。它的相关系数 (R^2) 为 0.994 87, 说明该模型可靠。最终, phase boundary-

controlled (contracting cylinder) 被认定为描述原 FeO/Al₂O₃ 与空气反应过程的最佳动力学模型。

表 2 八种反应机理模型对 900 °C 下原 FeO/Al₂O₃ 氧化过程的线性拟合参数

Table 2 Linear fitting parameters of eight reaction mechanisms for the oxidation process of raw FeO/Al₂O₃ by air at 900 °C

Reaction mechanism	Fitting Line	R^2
1-D diffusion	$y = -0.17816 + 0.02369x$	0.98406
2-D diffusion	$y = -0.16251 + 0.01842x$	0.96435
3-D diffusion-Jander	$y = -0.07135 + 0.00703x$	0.92741
Phase boundary-controlled (contracting cylinder)	$y = -0.04508 + 0.01769x$	0.99487
Phase boundary-controlled (contracting sphere)	$y = -0.04989 + 0.01371x$	0.98946
First order reaction	$y = -0.31875 + 0.05665x$	0.97216
2-D growth of nuclei	$y = -0.21116 + 0.03167x$	0.9973
3-D growth of nuclei	$y = -0.43192 + 0.02236x$	0.99892

2.3 动力学参数

为了计算原 FeO/Al₂O₃ 以及三种吸附剂修饰 FeO/Al₂O₃ 氧载体颗粒的氧化动力学, 利用 phase boundary-controlled (contracting cylinder) 模型分别描述了四个温度 (850、875、900 和 925 °C) 下的氧化

过程。

表 3 为相应的拟合参数。由表 3 可知, 相关系数均大于 0.993 39, 同时, 截距的绝对值不超过 0.057 03。这再次证实了选择 phase boundary-controlled (contracting cylinder) 模型的可靠性。

表 3 四种氧载体与空气反应的线性拟合参数

Table 3 Linear fitting parameters of the oxidation process for four OCs reacting with air

Sample	Temperature $t/^\circ\text{C}$	Fitting line	R^2
Raw FeO/Al ₂ O ₃	850	$y = -0.04555 + 0.01645x$	0.99395
	875	$y = -0.04345 + 0.01719x$	0.995
	900	$y = -0.04508 + 0.01769x$	0.99487
	925	$y = -0.04721 + 0.01804x$	0.99427
K ₂ O-decorated FeO/Al ₂ O ₃	850	$y = -0.04905 + 0.0147x$	0.99359
	875	$y = -0.03443 + 0.01564x$	0.99516
	900	$y = -0.05703 + 0.01592x$	0.99403
	925	$y = -0.0431 + 0.01699x$	0.99627
Na ₂ O-decorated FeO/Al ₂ O ₃	850	$y = -0.04227 + 0.01465x$	0.99528
	875	$y = -0.04824 + 0.01509x$	0.99521
	900	$y = -0.04827 + 0.01588x$	0.99723
	925	$y = -0.04272 + 0.01693x$	0.99339
CaO-decorated FeO/Al ₂ O ₃	850	$y = -0.03476 + 0.0128x$	0.99805
	875	$y = -0.04066 + 0.01375x$	0.99526
	900	$y = -0.04435 + 0.0144x$	0.99499
	925	$y = -0.05129 + 0.01509x$	0.99489

如前所述, 实验数据的 $\ln k$ 应该与 $1000/T$ 呈线性关系, 用以决定 $-E/R$ 。图 6 为四个温度 (850–925 °C) 下四种氧载体的 $\ln k$ 与 $1000/T$ 线性拟合结果。由图 6 可知, 它们的斜率是负值, 之后用来计算活化能数值结果见表 4。由表 4 可知, 原 FeO/Al₂O₃

氧化过程的活化能是 13.71 kJ/mol, 这明显小于另外三种吸附剂修饰 FeO/Al₂O₃, 表明原 FeO/Al₂O₃ 最容易被空气氧化。吸附剂导致了活化能的增加 (尤其是 CaO 修饰), 这表明吸附剂的修饰在一定程度上降低了氧载体颗粒的反应性能。总之, 利用

phase boundary-controlled (contracting cylinder) 求得的活化能与实验结果一致。

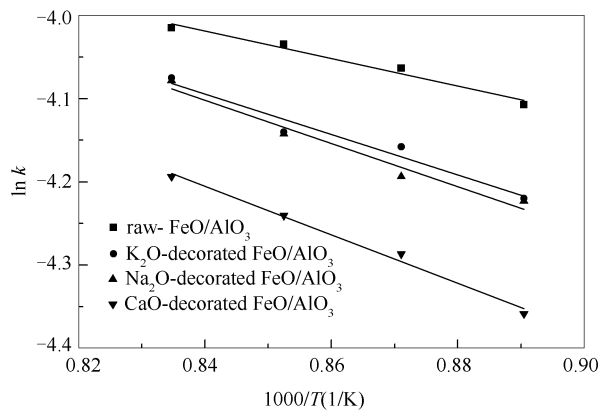


图6 四种氧载体被空气氧化过程中 $\ln k$ 与 $1000/T$ 的线性拟合

Figure 6 Plots of $\ln k$ vs $1000/T$ for the oxidation of four OCs with air

表4 不同氧载体与空气在 850–925 °C 条件下的氧化动力学参数

Table 4 Parameters of oxidation kinetics for four OCs reacting with air between 850–925 °C

Sample	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A
Raw FeO/Al_2O_3	13.71	0.071 83
K_2O -decorated FeO/Al_2O_3	20.21	0.128 48
Na_2O -decorated FeO/Al_2O_3	21.62	0.147 02
CaO -decorated FeO/Al_2O_3	24.20	0.171 98

2.4 模型评价

为了进一步评价 phase boundary-controlled (contracting cylinder) 模型的可靠性,根据 900 °C 条件下四种氧载体的氧化动力学参数计算的数值与实验数值进行了比较,结果见图7。

以图7(a)原 FeO/Al_2O_3 为例,计算数值始终大于实验数值,但计算线的总趋势与实验数值线是一致的,它们的差距呈先增加后减少的趋势,这主要是因为该模型的内在特征。如图7(b)、7(c)和7(d)所示,三种吸附剂修饰 FeO/Al_2O_3 与原 FeO/Al_2O_3 的结果相近。总的来说,phase boundary-controlled (contracting cylinder) 模型能够很好地反

应四种氧载体在空气条件下的氧化过程,这也证实了动力学参数的可靠性。

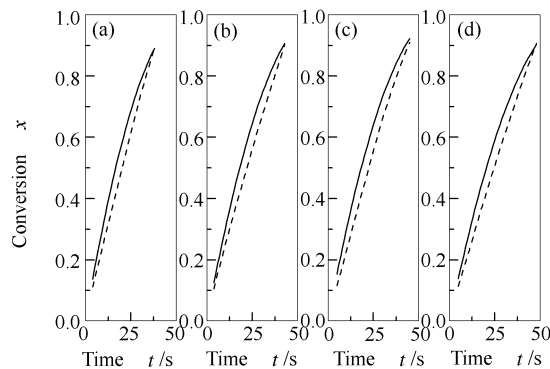


图7 900 °C 下四种氧载体的实验线

Figure 7 Experimental values of four OCs oxidation at 900 °C vs the calculated model

(a): raw FeO/Al_2O_3 ; (b): K_2O decorated FeO/Al_2O_3 ; (c): Na_2O decorated FeO/Al_2O_3 ; (d): CaO decorated FeO/Al_2O_3
—: computed result; - - -: experimental result

3 结论

研究了吸附剂修饰氧载体的氧化动力学,这些吸附剂(K_2O 、 Na_2O 和 CaO)主要用于保证气态或者固态燃料的清洁燃烧。原 Fe_2O_3/Al_2O_3 以及其分别修饰三种吸附剂后作为氧载体,首先在热重分析仪(TGA)上利用一种合成气进行了还原;在空气气氛下分别进行了四个温度(850、875、900 和 925 °C)下的氧化反应实验。根据以原 FeO/Al_2O_3 为例进行了八种等温动力学模型比较,最终 900 °C 下氧化过程(FeO 向 Fe_2O_3 转化)能够用 phase boundary-controlled (contracting cylinder) 模型进行描述。利用该模型分析了四种氧载体的实验过程并计算了相应的拟合参数。对于原 Fe_2O_3/Al_2O_3 、 K_2O 修饰 Fe_2O_3/Al_2O_3 、 Na_2O 修饰 Fe_2O_3/Al_2O_3 和 CaO 修饰 Fe_2O_3/Al_2O_3 ,其表观活化能分别为 13.71、20.21、21.62 和 24.20 kJ/mol。利用动力学参数计算的 900 °C 下转化率随时间的函数关系与实验测得的结果进行了比较。结果表明,该机理模型能够较好地反映这四种氧载体的氧化过程。需要指出的是,吸附剂修饰 Fe_2O_3/Al_2O_3 的稳定性是目前判定氧载体材料能否应用的重点。

参考文献

- [1] SAHIR A H, LIGHTY J S, SOHN H Y. Kinetics of copper oxidation in the air reactor of a chemical looping combustion system using the law of additive reaction times[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(23): 566–580.
- [2] NASR S, PLUCKNETT K P. Kinetics of iron ore reduction by methane for chemical looping combustion[J]. Energy Fuels, 2014, 28(2): 1387–1395.
- [3] DUESO C, ORTIZ M, ABAD A, GARCIA-LABIANO F, DE DIEGO L F, GAYAN P, ADANEZ J. Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming[J]. Chem Eng J, 2012, 188(16): 142–154.

- [4] XIAO R, CHEN L Y, SAHA C, ZHANG S. Pressurized chemical-looping combustion of coal using an iron ore as oxygen carrier in a pilot-scale unit[J]. *Inter J Greenh Gas Con*, 2012, **10**(5): 363–373.
- [5] BERGUERAND N, LYNGFELT A. Design and operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal[J]. *Fuel*, 2008, **87**(12): 2713–2726.
- [6] YU Z L, LI C Y, FANG Y T, HUANG J J, WANG Z Q. Reduction rate enhancements for coal direct chemical looping combustion with an iron oxide oxygen carrier[J]. *Energy Fuels*, 2012, **26**(4): 128–134.
- [7] GU H M, SHEN L H, XIAO J, ZHANG S W, SONG T, CHEN D Q. Iron ore as oxygen carrier improved with potassium for chemical looping combustion of anthracite coal[J]. *Combust Flame*, 2012, **159**(7): 2480–2490.
- [8] XIAN R, SONG Q L, SONG M, LU Z J, ZHANG S A, SHEN L H. Pressurized chemical-looping combustion of coal with an iron ore-based oxygen carrier[J]. *Combust Flame*, 2010, **157**(6): 1140–1153.
- [9] SONG T, SHEN T X, SHEN L H, XIAN J, GU H M, ZHANG S W. Evaluation of hematite oxygen carrier in chemical-looping combustion of coal[J]. *Fuel*, 2013, **104**(2): 244–252.
- [10] PECHO J, SCHILDHAUER T J, STURZENEGGER A, BIOLLAZ S, WOKAUN A. Reactive bed materials for improved biomass gasification in a circulating fluidised bed reactor[J]. *Chem Eng Sci*, 2008, **63**(9): 2465–2476.
- [11] ZHU H M, JIANG X G, YAN J H, CHI Y, CEN K F. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2008, **82**(1): 1–9.
- [12] SOLUNKE R D, VESER G. Integrating desulfurization with CO₂-capture in chemical-looping combustion [J]. *Fuel*, 2011, **90**(2): 608–617.
- [13] TAFUR-MARINOS J A, GINEPRO M, PASTERRO L, TORAZZO A, PASCHETTA E, FABBRI D, ZELANO V. Comparison of inorganic constituents in bottom and fly residues from pelletised wood pyro-gasification[J]. *Fuel*, 2014, **119**(1): 157–162.
- [14] WANG J X, ZHAO H B. Chemical looping dechlorination through adsorbent-decorated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers[J]. *Combust Flame*, 2015, **162**(10): 3503–3515.
- [15] GU H M, SHEN L H, XIAO J, ZHANG S W, SONG T, CHEN D Q. Evaluation of the effect of sulfur on iron-ore oxygen carrier in chemical-looping combustion[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**(5): 1795–1805.
- [16] HAN Y, HWANG G, KIM D, PARK S, KIM H. Porous Ca-based bead sorbents for simultaneous removal of SO₂, fine particulate matters, and heavy metals from pilot plant sewage sludge incineration[J]. *J Hazard Mater*, 2015, **283**: 44–52.
- [17] NOWAK B, PESSL A, ASCHENBRENNER P, SZENTANNAI P, MATTENBERGER H, RECHBERGER H, HERMANN L, WINTER F. Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2010, **179**(1/3): 323–331.
- [18] LIU Z S, PENG T H, LIN C L. Effects of bed material size distribution, operating conditions and agglomeration phenomenon on heavy metal emission in fluidized bed combustion process[J]. *Waste Manage*, 2012, **32**(3): 417–425.
- [19] ZHANG Y X, DOROODCHI E, MOGHTADERI B. Reduction Kinetics of Fe₂O₃/Al₂O₃ by ultralow concentration methane under conditions pertinent to chemical looping combustion[J]. *Energy Fuels*, 2015, **29**(1): 337–345.
- [20] MONAZAM E R, BREAUULT R W, SIRIWARDANE R, MILLER D D. Thermogravimetric analysis of modified hematite by methane (CH₄) for chemical-looping combustion: A global kinetics mechanism[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**(42): 14808–14816.
- [21] MONAZAM E R, BREAUULT R W, SIRIWARDANE R. Kinetics of magnetite (Fe₃O₄) oxidation to hematite (Fe₂O₃) in air for chemical looping combustion[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(34): 13320–13328.
- [22] MONAZAM E R, BREAUULT R W, SIRIWARDANE R. Kinetics of hematite to wustite by hydrogen for chemical looping combustion[J]. *Energy Fuels*, 2014, **28**(8): 5406–5414.
- [23] WANG C B, WANG J X, LEI M, GAO H N. Investigations on combustion and NO emission characteristics of coal and biomass blends[J]. *Energy Fuels*, 2013, **27**(10): 6185–6190.
- [24] CHIU P C, KU Y, WU H C, KUO Y L, TSENG Y H. Chemical looping combustion of polyurethane and polypropylene in an annular dual-tube moving bed reactor with iron-based oxygen carrier[J]. *Fuel*, 2014, **135**(11): 146–152.
- [25] MONAZAM E R, BREAUULT R W, SIRIWARDANE R, RICHARDS G, CARPENTER S. Kinetics of the reduction of hematite (Fe₂O₃) by methane (CH₄) during chemical looping combustion: A global mechanism[J]. *Chem Eng J*, 2013, **232**: 478–487.
- [26] 熊绍武, 张守玉, 吴巧美, 郭熙, 董爱霞, 陈川, 郑红俊, 邓文祥, 刘大海, 唐文蛟. 生物质炭燃烧特性与动力学分析[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(8): 958–965.
(XIONG Shao-wu, ZHANG Shou-yu, WU Qiao-mei, GUO Xi, DONG Ai-xia, CHEN Chuan, ZHENG Hong-jun, DENG Wen-xiang, LIU Da-hai, TANG Wen-jiao. Investigation on combustion characteristics and kinetics of bio-char[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(8): 958–965.)
- [27] 武宏香, 李海滨, 赵增立. 煤与生物质热重分析及动力学研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, **37**(5): 538–545.
(WU Hong-xiang, LI Hai-bin, ZHAO Zeng-li. Thermogravimetric analysis and pyrolytic kinetic study on coal/biomass blends[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, **37**(5): 538–545.)