王 坤,赵海波,田 鑫,等合成铜基氧载体和铜矿石的煤化学链氧解耦燃烧的比较[J].煤炭学报,2015,40(11):2720-2726. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2015.8014

Wang Kun, Zhao Haibo, Tian Xin, et al. Chemical looping with oxygen uncoupling of coal:comparison of synthetic CuO/CuAl₂O₄ and copper ore as oxygen carriers[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(11):2720-2726. doi:10.13225/j. cnki. jccs. 2015. 8014

合成铜基氧载体和铜矿石的煤化学链氧解耦燃 烧的比较

王 坤,赵海波,田 鑫,梅道锋,方彦飞,马琎晨,郑楚光

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:为研究合成铜基氧载体与铜矿石氧载体在煤的化学链氧解耦燃烧过程中性能的差别,在热 重分析仪(TGA)上比较研究了溶胶-凝胶法制备的 CuO/CuAl₂O₄ 氧载体与天然铜矿石氧载体的释 氧性能,在流化床反应器上研究了这 2 种氧载体与高平无烟煤的化学链氧解耦燃烧反应性能。 TGA 实验结果表明,CuO/CuAl₂O₄ 氧载体的释氧速率和载氧率均高于铜矿石氧载体,2 种氧载体的 循环释氧性能基本保持稳定。在与煤反应的流化床实验中,CuO/CuAl₂O₄ 氧载体相较于铜矿石具 有更高的碳转化速率和氧载体转化速率;在不同温度(850~950 ℃)下,CuO/CuAl₂O₄ 和铜矿石的 CO₂ 产率均保持在较高的水平(大于0.93);循环实验表明 2 种氧载体均具有良好的循环反应性和 稳定性。

关键词:铜基氧载体;铜矿石;煤;化学链氧解耦燃烧 中图分类号:TK16 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2015)11-2720-07

Chemical looping with oxygen uncoupling of coal : comparison of synthetic CuO/ CuAl₂O₄ and copper ore as oxygen carriers

WANG Kun, ZHAO Hai-bo, TIAN Xin, MEI Dao-feng, FANG Yan-fei, MA Jin-chen, ZHENG Chu-guang

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

Abstract: In order to study the performance differences of synthetic Cu-based oxygen carrier (OC) and natural copper ore OC in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process of coal, comparative investigations of oxygen release performance of sol-gel made CuO/CuAl₂O₄ and natural copper ore as oxygen carriers were first conducted in a thermogravimetric analyzer (TGA). Subsequently, CLOU experiments of Gaoping anthracite (GP Coal) were performed in a batch-scale fluidized bed reactor, using CuO/CuAl₂O₄ and natural copper ore as OC, respectively. TGA experimental results show that both the oxygen release rate and oxygen transport capacity of CuO/CuAl₂O₄ are higher than that of copper ore, and the oxygen release property of the two oxygen carriers could maintain very well during cyclic TGA tests. During the CLOU experiments of GP coal in fluidized bed reactor, CuO/CuAl₂O₄ generally exhibits much higher carbon and OC conversion rates than that of copper ore OC. The CO₂ yield of the two kinds of OCs maintain relatively high value (higher than 0.93) at the temperature range of 850–950 °C, and the cyclic redox experiments indicate that they perform very good reactivity and stability within the CLOU process.

Key words: Cu-based oxygen carrier; copper ore; coal; chemical looping with oxygen uncoupling

收稿日期:2015-08-22 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51561125001)

作者简介:王 坤(1990—),男,河北邯郸人,硕士研究生。Tel:027-87542417-8604,E-mail:wangkun900906@163.com。通讯作者:赵海波 (1977—),男,湖南宁乡人,教授,博士。Tel:027-87542417-8604,E-mail:klinsmannzhb@163.com 化学链氧解耦燃烧(chemical looping with oxygen uncoupling,CLOU)是一种新型化学链燃烧(chemical looping combustion,CLC)技术^[1]。在燃料反应器(fuel reactor,FR)中氧载体 MeO_x发生分解反应生成气 态 O₂ 和低价氧化物 MeO_{x-1},同时煤在高温下生成煤 焦和挥发分,然后这些燃料与 O₂发生燃烧反应。其 主要的燃烧产物为水蒸气和 CO₂,水蒸气经过冷凝处 理之后可以得到高纯度的 CO₂,具有低能耗捕集 CO₂ 的优点^[2-3]。待反应完全后,MeO_{x-1} 被送入空气反应 器(air reactor,AR)进行吸氧再生,实现氧载体的循 环利用^[4]。与传统 CLC 技术相比,在 CLOU 中燃料 与 O₂ 燃烧速率更快,燃烧更完全,不再受限于速度较 慢的煤气化反应,且 FR 出口的未燃烧气体浓度大幅 减少。因此,可以得到更高的碳转化率、碳捕集率和 燃烧效率^[5]。

在 CLOU 技术中,要求氧载体在适合的温度 (800~1 200 ℃) 及氧分压下能吸收/释放气态 O, 。Mattisson 等^[1]及 Moghtaderi 等^[6] 通过热力学分 析的方法研究了 CuO/Cu2O, Co3O4/CoO 和 Mn_2O_3/Mn_3O_4 体系中 O_2 的释放和吸收路径,从理论 上证明了 Cu,Co,Mn 氧化物体系作为 CLOU 氧载体 的可能性。近年来,关于 CLOU 氧载体的研究主要集 中在 Cu 基^[7-11]、Mn 基^[12-13] 以及钙钛矿型氧化 物^[14-19]等。而 Cu 基氧载体由于具有高反应性能、高 载氧率、合适的氧平衡分压以及经济性好等优点,相 对于其他类型的氧载体受到了更多的关注。目前,国 内外对 Cu 基氧载体的研究绝大部分为实验室合成 的氧载体,对天然铜矿石的研究则相对较少。Leion 等^[11]研究了冷冻干燥法制备的 CuO/ZrO, 氧载体与 6 种不同固体燃料的 CLOU 反应性能。结果表明,与 传统化学链燃烧相比,各种燃料都能更快的反应,所 需时间仅为 CLC 的 1/15~1/3,反应尾气中 CO 的浓 度不到 CLC 的 1/10,燃料的燃烧效率更高且 CO, 的 捕集效果更好。Abad 等^[10]在1.5W_{th} 串行流化床反 应器中研究了烟煤与喷雾干燥法制备的 CuO/ MgAl₂O₄ 氧载体的 CLOU 过程,在实验过程中未检测 到 CO, CH₄ 和 H₂ 等未燃烬气体,燃烧效率为 100%, CO₂ 捕集率达到了 0.97,煤焦转化率和转化速率分 别达到了 0.94 和(7~33)%/s。赵海波等^[7]研究了 溶胶-凝胶法制备 CuO/CuAl,O4 氧载体在流化床中 和不同煤阶煤的 CLOU 反应性能,发现煤阶越高,反 应速率、燃烧效率和 CO, 产率越低。而对于铜矿石 氧载体.文圆圆等^[8]研究了3 种不同 Cu 组分的铜矿 石的吸氧/释氧性能,发现低 Cu 组分的铜矿石抗烧 结性能良好,高Cu组分的铜矿石烧结情况比较严 重。赵海波等^[20]研究了一种中等组分铜矿石与无烟 煤的 CLOU 反应性能,结果显示这种铜矿石的 CLOU 反应性能良好,并且在5次循环里性能保持稳定。

从已有研究成果发现,合成 Cu 基氧载体具有可 控的化学组成和物理结构,良好和稳定的反应性能。 天然铜矿石则具有价廉物广、经济性优越等优点。为 了更进一步了解合成 Cu 基氧载体与铜矿石氧载体 的优缺点,本文选用溶胶 - 凝胶法制备的 CuO/ CuAl₂O₄ 和铜矿石作为氧载体,高平无烟煤作为燃 料,比较研究了 2 种氧载体的释氧性能及 CLOU 反应 性能。

1 实 验

1.1 实验材料

采用高平无烟煤作为固体燃料,其工业分析和元 素分析见表1。人工合成氧载体采用溶胶-凝胶法制 备,设定 CuO 与 CuAl₂O₄ 的质量比为 3:2,首先制备 出氧载体的前驱体湿凝胶[21],随后将湿凝胶放入鼓 风干燥箱中,干燥后湿凝胶大幅缩水变为干凝胶,再 将干凝胶置于马弗炉中分别在 500 °C 预烧5 h, 1 000 ℃煅烧6~10 h 后变为黑色固体,该固体经研 磨、筛分之后得到粒径范围在 125~180 µm 的新鲜氧 载体颗粒,该氧载体的理论载氧率为6%。铜矿石氧 载体采用经浮选的中条山天然铜矿石进行制备,为提 高机械强度、脱除铜矿石固有的硫(S),将铜矿石置 于马弗炉中分别在 500 ℃ 预烧 5 h、1 000 ℃ 煅烧 10 h,经研磨筛分后得到粒径范围同样为 125~ 180 µm 的新鲜氧载体颗粒。煅烧后的铜矿石氧载体 采用 X 射线荧光探针(XRF,美国 EDAX EAGLE III 型)测试其化学组成为:CuO,21.04%;CuFe₂O₄, 70.05%; SiO₂, 5.53%; CaSO₄, 2.29%; Al₂O₃, 1.08%。XRD测试表明该氧载体主要由 CuO 和 CuFe₂O₄ 两种物相组成,在适当的温度下均可发生释 氧反应,因此活性成分换算为 CuO 后,质量分数为 44%,得到理论载氧率为4.4%。

表1 高平煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of GP coal

工业分析				元素分析			
$M_{\rm ad}$	$V_{\rm ad}$	$A_{\rm ad}$	$\mathrm{FC}_{\mathrm{ad}}$	$\mathrm{C}_{\mathrm{daf}}$	$\mathbf{H}_{\mathrm{daf}}$	$\mathrm{N}_{\mathrm{daf}}$	\mathbf{S}_{daf}
2.25	10. 69	20. 62	66.44	70.04	3.54	1.90	1.24

1.2 实验系统及步骤

首先,在热重分析仪上(WCT-1D)对2种氧载体的释氧性能进行测试。分别在850,900和950℃对

2 种氧载体进行了恒温释氧实验,并对 2 种氧载体的 释氧性能进行了对比。随后在 900 ℃下,对 2 种氧载 体进行了 10 次的吸氧释氧循环实验,比较了 2 种氧 载体的循环性能。其中,还原阶段通人 N₂,氧化阶段 通入空气,流量均为 60 mL/min,在循环实验中,还原 和氧化的时间分别为 25 min 和 15 min。

在小型流化床反应器上进行与煤的 CLOU 反应 实验,如图 1 所示。该反应器主要由炉体、温度压力 控制器、气氛控制单元以及气体分析单元组成。由不 锈钢材料制成的反应管位于炉体内部,其尺寸为 $\phi26 \text{ mm} \times 890 \text{ mm}, 多孔不锈钢布风板放置于距反应$ 管底部 400 mm 处,反应管内部的温度由 K 型热电偶实时监测,气体由反应管底部经筛板进入反应管中。吸氧过程的流化气为空气,释氧及 CLOU 过程的流化气为氮气,为了保证氧载体的流化状态,实验中所使用气体的流量均设定为 800 mL/min。出口烟气首先通过除尘器进行除尘及电冷凝器干燥,然后由煤气分析仪(武汉四方光电科技有限公司 Gasboard Analyzer3100)监测尾气中 CO₂,CO,H₂,CH₄,O₂ 体积分数。



图 1 流化床实验台架示意 Fig. 1 Fluidized-bed reaction system

实验过程中将 40 g 待反应氧载体自进料口加 人,通入 N₂ 吹扫系统。煤 CLOU 反应过程如下:吸氧 反应完成后,继续通入空气并加热反应器使其温度达 到设定值,保持恒温,切换流化气为 N₂,氧体积分数 急剧下降,当降低到氧平衡分压以下时,氧载体开始 释氧。待氧体积分数达到一稳定值时,加入称取的 0.3 g煤(粒径范围为 0.2~0.3 mm)进行 CLOU 反 应,当尾气中 CO₂ 体积分数降为 0 时,认为 CLOU 过 程完成。

2 种氧载体的煤 CLOU 的反应温度均为 850,900 和 950 ℃,其中在 900 ℃对 2 种氧载体进了 5 次连续 的氧化还原实验,以比较其循环反应性和稳定性。

1.3 数据处理

热重实验中,氧载体在反应过程中的失重率为 α,在还原阶段中的还原速率为 X_i,循环实验中前 10 min 中的载氧率为 R(0), 计算公式为

$$\alpha = \frac{m}{m} \times 100\% \tag{1}$$

$$X_{\rm r} = \frac{m_{\rm o} - m}{m_{\rm o}} \times 100\%$$
 (2)

$$R(0) = \frac{m_{o} - m_{r}}{m_{o}} \times 100\%$$
(3)

式中, m为 t 时刻氧载体的质量; m。和 m, 分别为氧载体在这一阶段最终氧化态质量和还原态质量。

在煤 CLOU 实验中,还原过程中可燃碳的转化率 X_{C.0.95} 定义为

$$X_{\rm C, comb} = \frac{\int_{t_0}^{t} V_{\rm flus} [C(\rm CO) + C(\rm CO_2) + C(\rm CH_4)] dt}{\int_{t_0}^{t_{\rm total}} V_{\rm flus} [C(\rm CO) + C(\rm CO_2) + C(\rm CH_4)] dt}$$
(4)

$$x_{\rm C,0.95} = \frac{0.95}{t_{\rm C,0.95} - t_0} \times 100\%$$
(5)

式中, V_{flus} 为反应器出口气体摩尔流量;C(CO), $C(CO_2)$ 和 $C(CH_4)$ 分别为出口气体中 CO, CO₂和 CH₄的体积分数; t_0 , t_{total} 和 $t_{C,0.95}$ 分别为反应起始时 间、反应总时间和 $X_{C,comb}$ 达到0.95所需的时间。

还原过程中的氧载体转化率 X_{OC,red}(t) 以及平均 转化速率 x_{OC.0.95} 定义为

$$X_{\rm OC, red}(t) = \frac{1}{N_{\rm OC}(O_2)} \int_{t_0}^{t} x_{\rm red}(O_2) \,\mathrm{d}t \tag{6}$$

$$x_{\rm OC,0.95} = \frac{X_{\rm OC,0.95}}{t_{\rm C,0.95} - t_0} \times 100\%$$
(7)

式中, $N_{oc}(O_2)$ 为氧载体中可以释放 O_2 的物质的量; $x_{red}(O_2)$ 为氧载体在还原过程中释放氧气的速率(具体算法见文献[22]); $x_{oc,0.95}$ 为碳转化率达到 0.95 时氧载体的转化率。

为了进一步研究 CLOU 反应特征,定义 CO₂ 产 率为尾气中所有 CO₂ 的总物质的量与产生的含碳气 体总物质的量的比值,用 γ(CO₂)表示。

$$\gamma(\operatorname{CO}_{2}) = \frac{\int_{t_{0}}^{t_{\text{total}}} C(\operatorname{CO}_{2}) V_{\text{flus}} dt}{\int_{t_{0}}^{t_{\text{total}}} [C(\operatorname{CO}) + C(\operatorname{CO}_{2}) + C(\operatorname{CH}_{4})] V_{\text{flus}} dt}$$
(8)

2 结果分析与讨论

2.1 氧载体释氧性能

在热重分析仪上对 2 种氧载体进行了释氧性能的比较实验。图 2 为 2 种氧载体在不同温度下的释氧 TG 曲线。可以看到,铜矿石在各个温度下都具有 2 个 释氧阶段,分别为开始时的快速释氧阶段和后期的慢速释氧阶段,这是由于铜矿石中具有2种活性成分,即CuO和CuFe₂O₄,其中后者的释氧速率缓慢,使得实验结束时载氧率约为4%,未达到理论值(4.4%)。而对于CuO/CuAl₂O₄,由于活性成分主要为CuO,因此只有一个释氧阶段,失重率接近理论值(6%),值得注意的是由于CuAl₂O₄ 在高温下也会释氧,因此在950℃时,TG在快速下降后,变为缓慢下降。





Fig. 2 TG curves at different temperatures

图 3 为 2 种氧载体在不同温度下的释氧速率比较。可以看到,温度越高,2 种氧载体的释氧速率均明显增加。此外,CuO/CuAl₂O₄的释氧速率在同一温度下也要大于铜矿石氧载体,这是由于:一方面合成氧载体的绝对活性成分(60%)要大于铜矿石(44%),且 CuO 的释氧速率要高于 CuFe₂O₄;另一方面,人工合成的氧载体具有优化的物理化学结构,相较于铜矿石更有利于释氧。



图 3 不同温度下的释氧速率比较



图 4 为 2 种氧载体在 10 次循环实验中每次还原 阶段前 10 min 的释氧率比较。可以看到, CuO/ CuAl₂O₄的释氧率从第1次循环的6.1%下降到第7次循环的5.4%,然后保持稳定。这可能是由于氧载体中含有部分Al₂O₃,在循环过程中与CuO生成了CuAl₂O₄,造成活性成分减少。而对于铜矿石,其释氧率从第1次循环的3.5%略微增长到第3次循环的3.7%,然后保持稳定,这是因为最开始的几次循环对铜矿石进行了活化,且在所有循环中载氧率均没有达到理论值是由于释氧时间不够造成的。总的来说,2种氧载体的释氧性能基本保持稳定。



图 4 2 种氧载体 10 次循环实验释氧率比较 Fig. 4 R(O) for the two oxygen carriers at the tencycle experiments

2.2 高平煤 CLOU 反应性能

在流化床上进行了 2 种氧载体与高平煤在 850~950 ℃下的 CLOU 实验。图 5 为 950 ℃时 CuO/ CuAl₂O₄和铜矿石氧载体在进行 CLOU 反应时出口 干基气体体积分数变化曲线。加入燃料后,氧气体积 分数急剧下降,CO,体积分数迅速达到峰值,说明煤 与氧载体释放出的 O2 反应非常剧烈。通过比较,发 现 CuO/CuAl, O₄ 与高平煤反应时的 CO₂ 峰值体积分 数达到了 48.1%, 要远高于铜矿石的 12.5%, 并且在 使用合成氧载体时,其还原反应时间仅需要 140 s 左 右,而铜矿石则需要500 s 以上,这说明铜矿石氧载 体较合成氧载体与无烟煤的反应活性更低。此外.2 种氧载体在与煤反应的开始阶段都产生了少量的 CO 和 H,等可燃性气体,在使用合成氧载体时其体积分 数均小于4%,在使用铜矿石时其体积分数均小于 1%,这是由于煤在高温下发生了热解,分解的可燃气 体还没有来得及与 02 反应即逃逸出反应器。当使用 CuO/CuAl,O4 作为氧载体时,由于其释氧性能更佳, 煤燃烧可能更剧烈,导致反应器内温度升高,促使更 多挥发分析出和逃逸。在氧化阶段,2种氧载体在整 个吸氧过程中没有产生含碳气体,这说明煤中的碳在 还原阶段已经完全转化,并没有残余焦炭沉积在氧载 体表面。

图 6 为不同温度下反应过程中碳转化率达到 95%时的平均碳转化速率 x_{c.0.95} 和平均氧载体转化



图 5 在 950 ℃下与高平煤的气体体积分数曲线

Fig. 5 Gas concentration profiles with coal at 950 $^\circ\!\mathrm{C}$

速率 x_{0C,0.95}。随着温度的升高,2 种氧载体 x_{C,0.95} 和 x_{0C,0.95} 均呈增大趋势,表明氧载体与煤的反应速率随 着温度的升高而增加,并且呈线性变化趋势。通过 进一步比较,发现 CuO/CuAl₂O₄ 的平均碳转化速率 和氧载体转化速率要高于铜矿石,且随着温度的升 高,其相对差距越来越大,这表明合成氧载体具有 更高的反应活性。同时发现 2 种氧载体在反应过 程中均有未反应的气态氧存在,说明氧载体释放氧 气的速率要高于燃料消耗氧气的速率。这说明氧 载体的转化速率在一定程度上取决于氧载体与燃 料的反应速率。

在反应过程中煤的利用率可以用 CO₂ 产率来反 映,2 种氧载体在不同温度下的 CO₂ 产率如图 7 所 示。随着温度的增加均呈减小的趋势,这是由于温度 升高会加快挥发分的释放,进而增加了未与 O₂ 接触 即被排出的可燃气体,这对于反应性更高的 CuO/ CuAl₂O₄ 更明显,其相对剧烈的反应和更高的温度会 促进挥发分的释放及在小流化床中的逃逸。值得注 意的是,CO₂ 的损失主要是由于可燃气体的逃逸造成 的,而在实际串行流化床中挥发分的利用率是非常高 的,所以可以得到更高的燃烧效率(接近 100%)^[23]。

为了比较 2 种氧载体与高平煤的循环反应性及 稳定性,分别对 2 种氧载体在 900 ℃下进行了 5 次循 环反应实验,在每次循环中 2 种氧载体的 CO₂ 产率 如图 8 所示。可以看到,铜矿石与 CuO/CuAl₂O₄ 的 CO₂ 产率随着循环次数的增加基本保持稳定,这说明 2 种氧载体均具有良好的循环稳定性。此外,2 种氧



图 7 不同温度下的 CO₂ 产率

Fig. 7 CO2 yield under different temperatures

载体的 CO₂ 产率均保持在一个较高的水平(均高于 0.94), 且铜 矿 石 的 CO₂ 产 率 要 略 高 于 CuO/ CuAl₂O₄,这说明 2 种氧载体在整个循环反应过程中 保持着较高的反应性能。



图 8 900 ℃下 2 种氧载体与高平煤 5 次循环实验中氧 载体的 CO₂ 气产率

Fig. 8 CO₂ yield for two oxygen carriers at five cycle tests with GP coal at 900 ℃

2.3 氧载体表征

为了揭示2种氧载体的物相组成以及实验过程

中微观形貌变化,将取样的氧载体进行了 XRD,ES-EM 以及 BET 测试,分别采用荷兰帕纳科公司 X' PertPRO 型 X 射线衍射仪、荷兰 FEI 公司 Quanta 200 扫描电子显微镜及美国麦克公司 ASAP2020 型物理 吸附仪测定。图 9 为 CuO/CuAl₂O₄ 和铜矿石煅烧后 新鲜样品的物相组成。可知,合成氧载体由 CuO 和 CuAl₂O₄ 两种物相组成,而铜矿石氧载体除了包含 CuO 和 CuFe₂O₄ 两种主要物相之外,还含有少量 的 SiO,和 CaSO₄,物相组成较为复杂。



图 9 CuO/CuAl₂O₄ 和新鲜铜矿石的 XRD 谱图 Fig. 9 XRD result of CuO/CuAl₂O₄ and fresh copper ore

表3为CuO/CuAl,O4和铜矿石2种氧载体的 新鲜样品以及 CLOU 反应后样品的 BET 分析结果。 可以看出,新鲜 CuO/CuAl₂O₄ 颗粒的比表面积为 1.06 m²/g、孔体积为5.90 cm³/kg,要远高于新鲜铜 矿石颗粒的 0.22 m²/g 和 0.46 cm³/kg, 经过 CLOU 反应后,2种氧载体的比表面积都明显减小,并且合 成氧载体的下降幅度更大。而在实际反应过程中, 随着反应时间的延长,2种氧载体的反应性能都基 本保持稳定,这是因为氧载体的释氧是一个成核和 核增长过程[24](氧载体的释氧性能不完全依赖颗粒 的表面结构)。图 10 为 CuO/CuAl₂O₄ 和铜矿石 2 种氧载体的新鲜样品以及 CLOU 反应后样品表面的 ESEM 图像。可以发现,反应前后氧载体表面均呈 密集多孔结构,有利于氧载体的释氧,反应后合成 氧载体没有发生明显的烧结,而铜矿石氧载体只有 轻微的烧结,且在整个实验过程中,2种氧载体均没 有发生团聚和脱流化态现象。

2725

表 3 反应前、后 BET 数据 Table 3 BET results for before and after reaction

样品	比表面积/ (m ² ・g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ・kg ⁻¹)	平均孔 径/nm
新鲜 CuO/CuAl ₂ O ₄	1.06	5.90	5.89
反应后 CuO/CuAl ₂ O ₄	0.18	0.35	8.29
新鲜铜矿石	0.22	0.46	8.68
反应后铜矿石	0.12	0.31	10.69



图 10 CLOU 反应前后的 ESEM 图像 Fig. 10 ESEM images of particles before and after CLOU process

3 结 论

(1)由于铜矿石中绝对活性成分较少和存在 CuFe₂O₄,CuO/CuAl₂O₄氧载体的释氧速率和释氧率均 高于铜矿石;2种氧载体的循环释氧性能基本保持稳 定。

(2)2 种氧载体与煤的反应速率均随温度的升高 而增大,且合成氧载体与煤的反应活性明显高于铜矿 石氧载体;2 种氧载体 CO₂ 产率均高于 0.93,且在高于 900 ℃时,铜矿石的 CO₂ 产率略高于 CuO/CuAl₂O₄;2 种氧载体均具有良好的循环反应性和稳定性。

(3) XRD, BET 及 ESEM 分析表明:铜矿石物相 组成较为复杂; CLOU 反应前后, 2 种氧载体的比表面 积均显著下降,且合成氧载体的减小量更大; CLOU 反应后, 2 种氧载体均没有发生严重的烧结现象。

尽管铜矿石氧载体的释氧性能及 CLOU 反应性 能较合成氧载体低,但由于具有价格低廉、来源广泛 及相对传统化学链燃烧更高的燃烧效率、CO₂ 产率和 碳转化速率等优点,天然铜矿石仍是适用于化学链氧 解耦燃烧的有发展前途的氧载体材料。后期研究需 关注铜矿石抗烧结特性和释氧能力增强等问题。

参考文献:

- 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(1):11–19.
- [2] 刘黎明,赵海波,郑楚光. 化学链燃烧方式中氧载体的研究进展
 [J]. 煤炭转化,2006,29(3):83-93.
 Liu Liming,Zhao Haibo,Zheng Chuguang. Advances on oxygen carriers of chemical-looping combustion [J]. Coal Conversion, 2006, 29(3):83-93.
- [3] 黄 振,何 方,李海滨,等.固体燃料化学链燃烧技术的研究 进展[J].煤炭转化,2010,33(4):83-89.

Huang Zhen, He Fang, Li Haibin, et al. Study on development of chemical-looping combustion for solid fuels[J]. Coal Conversion, 2010,33(4):83-89.

- [4] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(2):215-282.
- [5] Adánez J, Gayán P, Adánez-Rubio I, et al. Use of chemical-looping processes for coal combustion with CO₂ capture [J]. Energy Procedia, 2013, 37:540-549.
- [6] Moghtaderi B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1):190-198.
- [7] 梅道锋,赵海波,马兆军,等. 铜基氧载体化学链氧解耦的流化 床实验研究[J]. 燃烧科学与技术,2013,19(1):15-20.
 Mei Daofeng, Zhao Haibo, Ma Zhaojun, et al. Investigation of Cubased oxygen carrier for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) in fluidized bed [J]. Journal of Combustion Science and Technology,2013,19(1):15-20.
- [8] Wen Y Y, Li Z S, Xu L, et al. Experimental study of natural Cu ore particles as oxygen carriers in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU)[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6):3919-3927.
- [9] 梅道峰,赵海波,马兆军,等.不同挥发分含量的煤焦与铜基氧 载体化学链氧解耦的实验研究[J].中国电机工程学报,2013, 33(11):14-21.

Mei Daofeng, Zhao Haibo, Ma Zhaojun, et al. Investigation of Cubased oxygen carrier with different volatiles contents coal char for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU)[J]. Proceedings of the CSEE,2013,33(11):14-21.

- Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels
 [J]. Greenhouse Gas Control Technologies, 2009, 1(1):447-453.
- [12] Azimi G, Leion H, Mattisson T, et al. Chemical-looping with oxygen uncoupling using combined Mn-Fe oxides, testing in batch fluidized

bed[J]. Energy Procedia, 2011, 4:370-377.

- [13] Shulman A, Cleverstam E, Mattisson T, et al. Manganese/iron, manganese/nickel, and manganese/silicon oxides used in chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of methane [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10):5269-5275.
- [14] Ryden M, Lyngfelt A, Mattisson T. CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU)-experiments in a continuously operating fluidizedbed reactor system [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(2):356-366.
- [15] 郑 瑛,边 关,罗 聪,等. 钙钛矿型复合载氧体的制备及释 氧性能研究[J]. 中国电机工程学报,2011,31(35):90-96.
 Zheng Ying, Bian Guan, Luo Cong, et al. Investigation on the preparation and oxygen desorption ability of different perovskite-type sorbents[J]. Proceedings of the CSEE,2011,31(35):90-96.
- [17] 张 腾,李振山,蔡宁生.利用钙钛矿型氧化物制取 O₂-CO₂ 混合气体的实验研究[J].工程热物理学报,2008,29(9):1591-1594.
 Zhang Teng, Li Zhenshang, Cai Ningsheng, Using of perovskite ox-

ide to produce gas mixture of O_2 and $CO_2[J]$. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(9):1591–1594.

- [18] 韩翔宇,陈皓侃,李保庆. CaSO₄ 氢气还原分解的热重研究[J]. 煤炭转化,2000,23(2):72-75.
 Han Xiangyu, Chen Haokan, Li Baoqing. Thermogravimetric study on the reductive decomposition of calcium sulfate with pure H₂ at high temperature[J]. Coal Conversion,2000,23(2):72-75.
- [19] 王 雷,卢海勇,沈来宏.化学链燃烧钙基载氧体的竞争反应热力学分析[J].煤炭转化,2008,31(3):1-4.
 Wang Lei, Lu Haiyong, Shen Laihong. Analysis of chemical thermo mechanical property on based-calcium oxygen carrier used in chemical looping combustion [J]. Coal Conversion, 2008, 31(3):1-4.
- [20] Zhao H B, Wang K, Fang Y F, et al. Characterization of natural copper ore as oxygen carrier in chemical-looping with oxygen uncoupling of anthracite [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 22:154-64.
- [21] Zhao H B, Liu L M, Wang B W, et al. Sol-gel-derived NiO/ NiAl₂O₄ oxygen carriers for chemical-looping combustion by coal char[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(2):898-905.
- [22] Adanez-Rubio I, Abad A, Gayan P, et al. Identification of operational regions in the chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process with a Cu-based oxygen carrier[J]. Fuel,2012,102:634-645.
- [23] Adanez-Rubio I, Gayan P, Abad A, et al. Evaluation of a spraydried CuO/MgAl₂O₄ oxygen carrier for the chemical looping with oxygen uncoupling process [J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (5): 3069-3081.
- [24] Hossain M M, de Lasa H I. Reduction and oxidation kinetics of Co-Ni/Al₂O₃ oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1):98-106.