

# 批量制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体及 褐煤化学链燃烧实验研究

郭磊, 赵海波, 马珺晨, 梅道锋, 方彦飞, 郑楚光

(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

## Batch Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Lignite

GUO Lei, ZHAO Haibo, MA Jinchun, MEI Daofeng, FANG Yanfei, ZHENG Chuguang

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

Wuhan 430074, Hubei Province, China)

**ABSTRACT:** Freeze granulation, spray drying, impregnation and mechanical mixing methods were adopted to prepare  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carriers. To identify the appropriate technologies for batch preparation of the oxygen carriers, the four preparation methods were compared in terms of yield rate, preparation period, physical and chemical characteristics and performance in chemical looping combustion (CLC) of lignite. The experimental results show that freeze granulation has the highest yield rate of carrier with the best mechanical strength. CLC tests of lignite demonstrate that the oxygen carriers prepared by freeze granulation and spray drying bring the highest carbon conversion rate, followed by impregnation and mechanical mixing; and the oxygen carriers prepared by the first two methods have higher chemical reactivity and more stable performance. In the four reduction processes with oxygen carriers prepared by all the four preparation methods,  $\text{CO}_2$  capture efficiencies exceed 88%; the yield rate of  $\text{CO}_2$  increases with the rate of carbon conversion, finally approaching 100%; and the combustion efficiencies are above 90%. These indicate that the oxygen carriers prepared by the four methods all have good performances for  $\text{CO}_2$  capture and high utilization degree of the combustible components. Freeze granulation and spray drying methods can be considered preferentially for batch preparation of oxygen carriers for the CLC of lignite.

**KEY WORDS:** chemical looping combustion; iron-based

基金项目: 国家自然科学基金创新群体资助项目(51021065); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0395)。

The National Natural Science Innovation Group Projects (51021065), The Ministry of Education New Century Excellent Talent Support Plan (NCET-10-0395).

oxygen carrier; lignite; batch preparation;  $\text{CO}_2$  capture

**摘要:** 采用冷冻成粒法、喷雾干燥法、浸渍法、机械混合法批量制备了  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧载体, 从氧载体产率、制备周期、物理化学表征、煤化学链燃烧中氧载体性能等角度比较各种批量制备方法, 确定合适的批量制备技术。实验结果表明, 冷冻成粒法的氧载体产率较高, 机械性能最优; 与褐煤的化学链燃烧实验中, 喷雾干燥法和冷冻成粒法制备的氧载体导致碳转化速率较快, 然后依次为浸渍法和机械混合法; 且前两种方法制备的氧载体的循环稳定性高; 不同方法制备的氧载体在第 1—4 次还原过程中,  $\text{CO}_2$  捕集率均在 88% 以上,  $\text{CO}_2$  气产率伴随着 C 转化率的增大而增大, 最后接近 100%, 燃烧效率均在 90% 以上, 表明使用以上 4 种方法制备的氧载体对  $\text{CO}_2$  捕集效果都较好, 对可燃成分的利用程度也都较高。当褐煤作为燃料时, 可优先采用由冷冻成粒法和喷雾干燥法批量制得的氧载体。

**关键词:** 化学链燃烧; 铁基氧载体; 褐煤; 批量制备;  $\text{CO}_2$  捕集

## 0 引言

与传统的燃烧技术相比, 化学链燃烧(chemical looping combustion, CLC)技术具有无火焰、燃烧温度低、抑制和根除热力型  $\text{NO}_x$  的生成、低能耗捕获  $\text{CO}_2$ 、化学能梯级利用等优点, 是解决能源与环境问题的创新性突破, 具有很好的发展前景, 近些年受到了广泛关注<sup>[1-3]</sup>。CLC 系统主要包括 2 个串联的反应器: 空气反应器和燃料反应器, 高氧势载体进入燃料反应器与燃料进行还原反应, 生成  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  和被还原的低氧势载体, 生成物中的气体经过简单的冷凝便可以获得高纯度的  $\text{CO}_2$ ; 随后, 低氧势载体颗粒被送入空气反应器与空气中的氧分子发

生氧化反应,释放出大量的热量,同时恢复晶格氧变成高氧势载体,并送回燃料反应器进行循环。

高性能的氧载体是 CLC 技术实施的先决条件,也是决定 CLC 技术经济性的关键因素,其制备方式对 CLC 技术的规模放大和工业化应用非常关键。目前已经发展了包括机械混合法、分散法、浸渍法、喷雾干燥法、冷冻成粒法和溶胶-凝胶法等实验室规模的精细制备方法,并通过物理化学表征和模拟或实际运行的 CLC 过程来检验氧载体性能。有研究表明<sup>[4-5]</sup>:不同惰性载体、不同氧载体和惰性载体混合比例、不同制备工艺等均对氧载体的性能有明显影响。Lyngfelt 等<sup>[6]</sup>研究了冷冻成粒法制备铁基、镍基、铜基、锰基等氧载体;Ishida 等<sup>[7-8]</sup>研究了分散法和喷雾干燥法制备镍基氧载体;赵海波等<sup>[9-10]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了镍基、铁基等氧载体;Ryu 等<sup>[11]</sup>采用机械混合法制备 NiO 氧载体,Dennis 等<sup>[12]</sup>采用浸渍法制备 CuO 氧载体。各种方法制备的氧载体各有优点,均成功应用于 CLC 实验中。

在进行大型热态连续 CLC 实验时,需要大量的氧载体(例如,煤化学链燃烧时铁基氧载体的床料量要求约 500~2 000 kg/MW),实验室规模的精细制备方法远不能满足需求。目前有研究者利用天然矿物(如铁矿石)、工业余料(如炼钢等废弃物)等作为氧载体<sup>[13-15]</sup>,尽管取得了一定的进展,但它们往往存在反应活性和循环稳定性有待提高、需大规模预处理或改性提质等问题。另外一条途径则是在实验室精细小量制备技术的基础上发展工业规模的批量制备技术。在众多氧载体中,铁基氧载体具有较高的反应活性、良好的循环能力、抗烧结和团聚能力、合适的机械强度、廉价、无二次污染等优点,是目前大型热态 CLC 系统最现实的氧载体之一<sup>[16-18]</sup>。梅道锋<sup>[19]</sup>针对  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的制备方法和制备工艺进行专门研究,比较了溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热合成法、冷冻成粒法、低热固相合成法、机械混合法、燃烧合成法等 7 种制备方法。在此基础上,本文选择几种具有规模放大可行性的制备方法(分别是冷冻成粒法、喷雾干燥法、浸渍法、机械混合法)进行系统研究,从氧载体产率、制备周期、氧载体物理化学表征、煤化学链燃烧中氧载体性能等角度来比较各种批量制备方法,确定合适的批量制备技术。

## 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体的批量制备方法

### 1.1 制备氧载体的基本步骤

一般  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧载体的制备包括 3 个步骤:

通过各种方法制备得到前驱体;对前驱体进行煅烧(马弗炉煅烧温度 1200 °C、煅烧时间 12 h<sup>[19]</sup>)以得到半成品,然后进行研磨筛分以得到最终产品(粒径范围 125~180  $\mu\text{m}$ )。各种制备方法的后 2 个步骤基本相同。本文氧载体的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量含量为 60%。

### 1.2 冷冻成粒法

按照 60% : 40% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量配比,称取相应质量的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中,并搅拌 4~5 h,得到接近饱和的混合溶液,以便于干燥;用喷雾器将该混合溶液喷入盛有液氮的杜瓦瓶并不断搅拌,液氮中逐渐形成含有 Fe、Al 元素的颗粒状产物;将产物迅速转入预先冷却到 -50 °C 的冷冻干燥机(型号:FD-1A-50)中,抽真空到 10 Pa,保持 12 h,样品变成干粉状;取出干粉状产物放入 60 °C 真空干燥箱中抽真空保持 6 h,产品得到进一步干燥;将真空干燥箱处理过的样品送入马弗炉中以 50 °C/h 的速度升温到 400 °C 并保持 3 h,冷却得到前驱体。该法工艺流程为配料—冷干燥—热干燥—预处理—煅烧,特点是操作简便,可放大生产,但由于需要液氮,制备成本可能更高。

### 1.3 喷雾干燥法

配制饱和的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  混合溶液,再配制一定浓度的聚乙烯醇(PVA)溶液,使得二者混合后 PVA 质量浓度为 2% 左右。将硝酸盐混合溶液与 PVA 溶液混合,在 80 °C 水浴锅中搅拌 3 h,得到溶质分散均匀的浆料。然后将浆料通过喷嘴喷到事先预热好的喷雾干燥机(型号:YC-015)中进行喷雾干燥,溶液中的水分被蒸发,收集到黄色硝酸盐细颗粒;实验过程中会有较多溶液喷到干燥室壁面,造成较大损失,如何减小损失是该法要解决的问题。

### 1.4 浸渍法

按照设计质量比配制饱和的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液,加入粒径为 100~200 目的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒浸渍 4 h,然后将溶液置于 80 °C 水浴锅中搅拌,直至溶液水分几乎蒸干,呈浆糊状,历时 10 h,将所得物质分装在瓷舟中,置于 400 °C 马弗炉中预处理 3 h,得到鲜红色块状氧载体前驱体。该法的特点是操作简便,产率高,但是如果要求的产量越高,需要蒸发的水分就越多,制备周期也越长,不便于放大生产。

### 1.5 机械混合法

将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末放入行星式球磨机中混合研磨 40 min;研磨后的药品变为细粉状,然

后将粉末分散在 800 ml 质量分数为 5% 的 PVA 溶液中,搅拌均匀后转到球磨机中研磨 30 min 得到均匀性良好的湿凝胶;把湿凝胶放在烘箱中于 80 °C 干燥 18 h、100 °C 干燥 6 h 得到前驱体,产品外观红色,坚硬呈块状。该法工艺简便,易操作,可放大生产,但制备周期较长。

## 2 氧载体产率和制备周期

由于各种制备方法的操作流程各不相同,因此各种制备方法所得到的氧载体的产量也不同,引入氧载体的样品产率 $\xi$ 和成品产率 $\chi$ 来表征不同制备方法的制备效率,它们的定义式为:

$$\xi = \frac{\text{煅烧后样品总质量}}{\text{设计质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\chi = \frac{\text{符合粒径要求的成品的质量}}{\text{设计质量}} \times 100\% \quad (2)$$

各种制备方法的 $\xi$ 、 $\chi$ 以及制备周期 $T$ (制备产品所用的总时间)如表 1 所示。喷雾干燥法和机械混合法制备的氧载体产率最低;冷冻成粒法的样品产率和成品产率均较高,但制备周期较长;而浸渍法的产率较高,制备周期较短,但是预计更大规模的制备时需要更长的制备周期。

表 1 各制备方法的产率及周期

Tab. 1 Yield rates and periods of oxygen carriers by different preparation methods

制备方法	样品产率 $\xi$ /%	成品产率 $\chi$ /%	周期 $T$ /h
冷冻成粒	81.35	38.62	37
喷雾干燥	35.96	15.52	20
浸渍法	86.40	40.63	29
机械混合	60.28	32.12	39

## 3 物理表征

### 3.1 机械强度测试

在 CLC 反应器中,高温和高速流态化会导致氧载体磨损破碎,因此要求其具有一定的机械强度,以满足多次循环的需要。本文通过测定氧载体颗粒被压碎时的力(FGJ-5 型数字式测力仪)来反映氧载体硬度大小,并以此度量其机械强度。对于某一种制备方法,氧载体硬度的测试的步骤如下:取粒径范围在 0.18 mm 到 0.25 mm 之间的颗粒 15 个,记录颗粒破碎时的压力值,以此表示氧载体的硬度。硬度测试结果如表 2 所示,冷冻成粒法制备的氧载体硬度最大,表明机械性能最优,然后依次为喷雾干燥法、机械混合法、浸渍法,通常认为氧载体的硬度在 1 N 以上即能满足实际应用要求<sup>[20]</sup>。

表 2 各方法制备的氧载体硬度测试结果

Tab. 2 Strength test results of oxygen carriers prepared by different methods

制备方法	硬度/N
机械混合法	1.948±0.202
浸渍法	1.537±0.213
喷雾干燥法	2.704±0.106
冷冻成粒法	5.127±0.263

### 3.2 晶相分析

活性成分主要影响氧载体的化学性能和载氧能力。各方法制备的氧载体在反应前后的物相组成由 X 射线衍射分析(XRD, 型号:岛津 XRD-7000 型)表征。4 种方法制备的氧载体经高温(1 200 °C)煅烧后,均发现有效的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,结晶度较好,活性成分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 充足,可满足化学链燃烧反应对氧的需求;并且经历 4 次还原氧化循环反应后活性成分也基本保持不变,说明氧载体载氧性能稳定。

## 4 化学表征

### 4.1 流化床实验描述

煤化学链燃烧实验在小型流化床反应器内开展,如图 1 所示。该反应器主要由炉体、反应管、温度压力控制器、气氛控制单元以及气体分析单元组成。反应管总长度为 892 mm,内径为 26 mm,在其底部 400 mm 处放置有多孔的不锈钢筛板,内部的温度由 K 型热电偶实时监测,实验中所选的情性气氛为 N<sub>2</sub>,氧化反应的流化气为空气,还原反应的流化气为 N<sub>2</sub> 和水蒸气(体积分数 20%:80%)的混合气。流化气体由反应管底部经筛板进入反应管中,气体产物经电冷凝器除去水蒸气后进入气体分析仪测定气体组分。

实验过程如下:将 15 g 氧载体(粒径 125~180 μm)置于流化床反应器筛板之上,在空气气氛下加热到

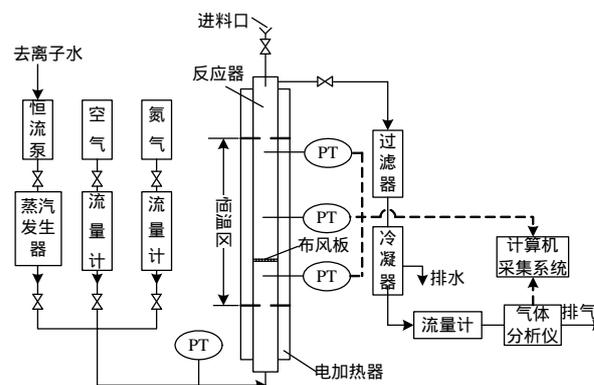


图 1 流化床实验台架示意图

Fig. 1 Schematic view of fluidized bed experiment bench

1 000 , 切换流化气为水蒸气/N<sub>2</sub>的混合气, 当观察到流化床尾气出口玻璃管处发热并有水蒸气凝结时, 立即通过反应器顶部漏斗(深入到反应器内部恒温区)加入 0.1 g 小龙潭褐煤颗粒(粒径范围 180~300 μm), 煤粉迅速热解挥发, 并在水蒸气的作用下迅速气化, 生成大量 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等可燃气, 氧载体提供活性晶格氧与这些可燃气发生还原反应, 主要生成 CO<sub>2</sub> 和水蒸气。待检测到燃料反应器出口烟气中 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 等气体浓度趋于零时, 认为煤化学链燃烧过程结束, 切换为惰性气体 N<sub>2</sub> 进行吹扫, 保持一段时间后通过空气进行流化, 实现氧载体的再生。待气体分析仪测得的氧气浓度基本稳定不变, 说明氧载体已经充分氧化, 将空气切换为 N<sub>2</sub>, 排空管内的 O<sub>2</sub>, 进行下一次还原实验, 如此循环几次, 检测氧载体与煤反应的循环性能。

#### 4.2 氧载体与褐煤反应的特性

为了模拟真实的煤基化学链燃烧过程, 将各种方法制备的氧载体分别进行 4 次循环实验研究, 对于不同方法制备的氧载体, 在第 3 次还原实验中, 反应器出口各气体体积浓度如图 2 所示。其中冷冻

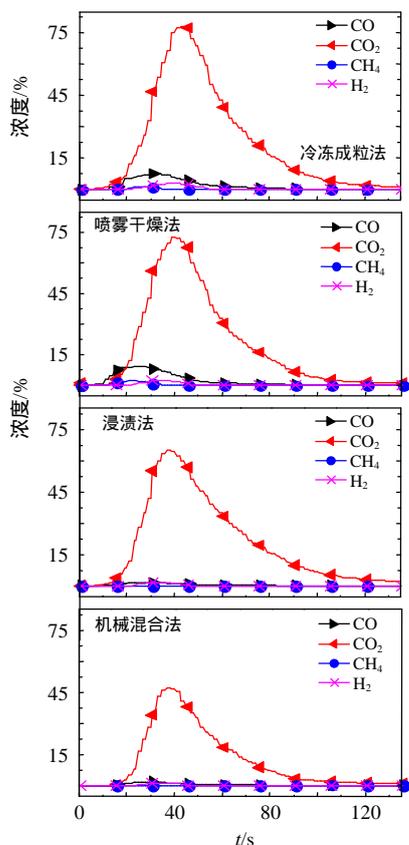


图 2 第 3 次循环中不同氧载体与褐煤反应尾气各组分的浓度

Fig. 2 Concentrations of exhaust components in the third cycle of reaction for different preparation methods

成粒法制备的氧载体与褐煤反应的尾气中 CO<sub>2</sub> 浓度峰值最高, 达到 77.9%, 其次, 喷雾干燥法、浸渍法制备的氧载体与褐煤反应的尾气中 CO<sub>2</sub> 浓度峰值均大于 65%, 而机械混合法制备的氧载体只有 45% 左右, 说明机械混合法制备的氧载体反应性较差; 在各种氧载体的氧化过程中, 都没有 CO<sub>2</sub> 产生, 说明煤在还原过程完全转化。

为了表征 CLC 还原过程中的煤转化程度, 引入煤中 C 元素的转化率  $X_C$  和平均转化速率  $r_{av}(t)$  来反映煤转化过程。 $X_C$  可通过燃烧产物中含 C 气体产物的浓度变化情况来计算:

$$X_C = \frac{\int_{t_0}^t V_{flus}(t)[C_{CO}(t) + C_{CO_2}(t) + C_{CH_4}(t)]dt}{\int_{t_0}^{t_{total}} V_{flus}(t)[C_{CO}(t) + C_{CO_2}(t) + C_{CH_4}(t)]dt} \quad (3)$$

式中:  $t_0$ 、 $t_{total}$  为反应开始和结束的时间, s;  $V_{flus}(t)$  为  $t$  时刻气体产物的流量,  $C_{CO}(t)$ 、 $C_{CO_2}(t)$ 、 $C_{CH_4}(t)$  分别为  $t$  时刻气体产物中 CO、CO<sub>2</sub> 以及 CH<sub>4</sub> 的浓度, %。 $t$  时刻燃料中 C 元素的平均转化速率  $r_{av}(\%/s)$  则表示为

$$r_{av}(t) = X_C(t)/(t - t_0) \quad (4)$$

图 3 显示了不同制备方法下碳转化率随时间变化的情况和碳平均转化速率随碳转化率的变化情况。当煤中碳的转化率达到 95% 以上时, 燃烧过程基本结束, 因此可以用转化率  $X_C=0.95$  时反应所用的时间  $t_{0.95}$  来表示燃烧过程的快慢。此时, 煤与不同方法制备的氧载体的转化速率亦可通过碳平均转化速率  $r_{av, 0.95}$  来反映。 $t_{0.95}$  由短到长的氧载体依次为喷雾干燥法(75 s)、冷冻干燥法(77 s)、浸渍法

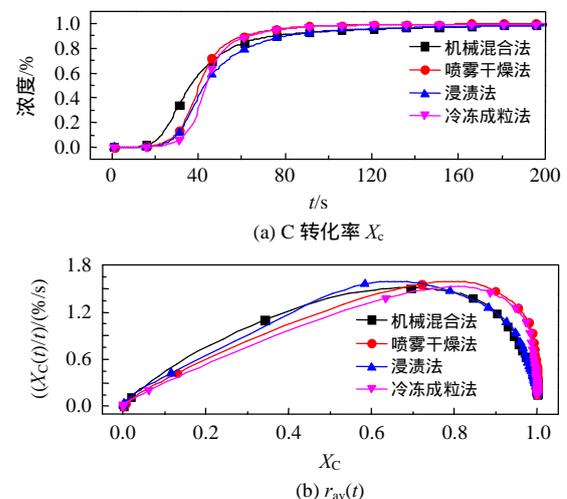


图 3 不同方法制备氧载体的 C 转化率  $X_C$  和  $r_{av}(t)$

Fig. 3  $X_C$  and  $r_{av}(t)$  of carbon conversion for different preparation methods

(109s)、机械混合法(116s)。此时，反应过程中碳的平均转化速率由高到低依次为喷雾干燥法、冷冻干燥法、浸渍法、机械混合法。

冷冻成粒法制备氧载体的 4 次循环实验中，反应器出口气体浓度变化如图 4 所示。可知，该氧载体与褐煤反应的尾气中 CO<sub>2</sub> 浓度峰值均保持在 80% 左右，4 次还原反应的反应时间 t<sub>0.95</sub> 依次为 73、76、77、76 s；图 5 为 r<sub>av</sub>(t) 与 X<sub>C</sub> 的变化关系，4 次还原反应的曲线图变化很小，这表明冷冻成粒法制备的氧载体不仅具有良好的化学反应性，而且循环稳定

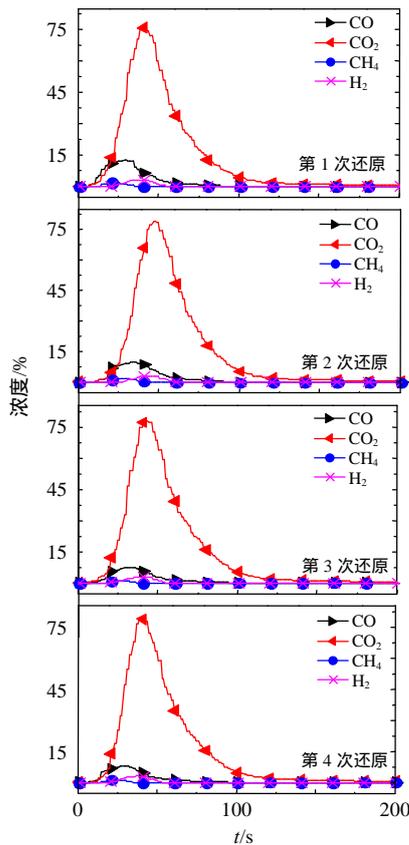


图 4 冷冻成粒法制备的氧载体 4 次还原各组分气体的浓度  
Fig. 4 Concentration of exhaust components in four reduction processes with oxygen carriers by freeze granulation

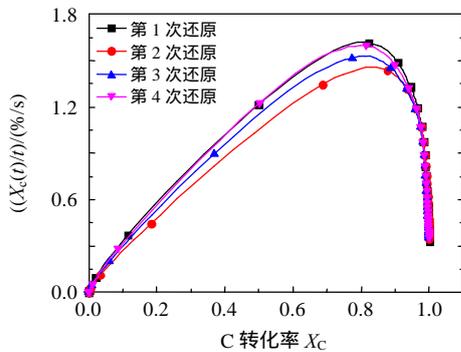


图 5 冷冻成粒法制备的氧载体 4 次还原的 X<sub>C</sub> 与 r<sub>av</sub>(t)  
Fig. 5 X<sub>C</sub> and r<sub>av</sub>(t) of carbon conversion in four reduction processes with oxygen carriers by freeze granulation

性也较好，在多次反应后仍有较高的活性，可以多次循环。

为了进一步研究氧载体与煤的反应特性，本文定义燃烧过程中所产生的总 CO<sub>2</sub> 摩尔量与燃烧产物中所有含碳气体的总摩尔量之比为整个燃烧过程中 CO<sub>2</sub> 的捕集率，用 δ<sub>CO<sub>2</sub></sub> 表示；定义燃烧过程中出口 CO<sub>2</sub> 的分压与燃烧产物中所有含碳气体的分压的和之比为燃烧过程中 CO<sub>2</sub> 的气产率，用 γ<sub>red</sub> 表示。图 6 对比了不同方法制备的氧载体第 1—4 次还原过程中 CO<sub>2</sub> 的捕集情况，CO<sub>2</sub> 捕集率均在 88% 以上，说明使用所述 4 种方法制备的氧载体均能够较好的实现 CO<sub>2</sub> 的捕集。图 7 反映了冷冻成粒法制备的氧载体在 1—4 次还原过程中 CO<sub>2</sub> 气产率随 C 转化率变化的情况，在反应初始阶段，燃料反应器出口均有相对较高浓度的 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等未燃尽气体溢出(如图 4)，这些可燃气体是煤热解、挥发、气化的产物，在初始阶段快速释放，来不及与氧载体发生还原反应即逃逸出反应器，从而使得 CO<sub>2</sub> 气产率较低，随着反应的进行，CO<sub>2</sub> 气产率伴随着 C 转化率的增大而增大，最后接近 100%。

在煤化学链燃烧中，燃烧效率是一个表述可燃

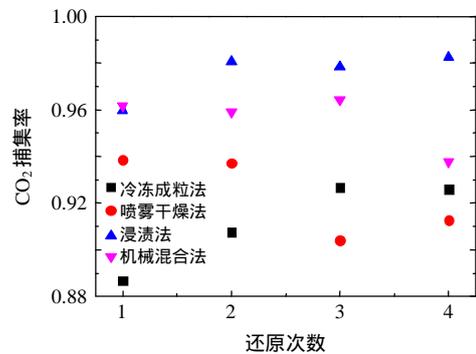


图 6 4 次反应过程中 CO<sub>2</sub> 捕集率  
Fig. 6 CO<sub>2</sub> capture efficiencies in four cycles of reaction for different preparation methods

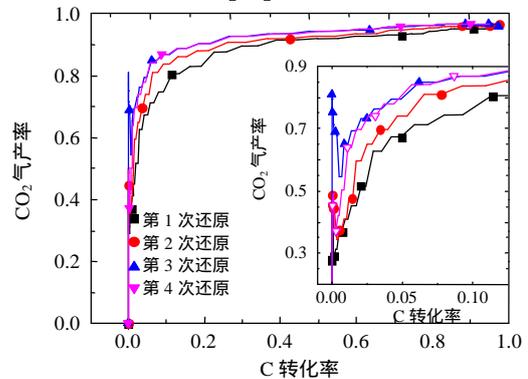


图 7 CO<sub>2</sub> 气产率与 C 转化率之间的关系  
Fig. 7 Relationship between CO<sub>2</sub> yield rate and carbon conversion rate

成分利用程度的重要参数,其计算式为

$$\eta_{\text{eff}} = 1 - (H_{\text{CO}} \int_0^{t_{\text{red}}} M_{\text{CO}} Q_{\text{out}} C_{\text{CO}} dt + H_{\text{CH}_4} \int_0^{t_{\text{red}}} M_{\text{CH}_4} Q_{\text{out}} C_{\text{CH}_4} dt + H_{\text{H}_2} \int_0^{t_{\text{red}}} M_{\text{H}_2} Q_{\text{out}} C_{\text{H}_2} dt) / (m_{\text{coal}} H_{\text{coal}}) \quad (5)$$

式中:  $H_{\text{CO}}$ 、 $H_{\text{CH}_4}$ 、 $H_{\text{H}_2}$  和  $H_{\text{coal}}$  (MJ/kg) 分别为 CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和煤的低位发热量;  $M_{\text{CO}}$ 、 $M_{\text{CH}_4}$  和  $M_{\text{H}_2}$  为 CO、CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 的摩尔质量, kg/mol;  $m_{\text{coal}}$  为煤的质量 kg。图 8 对比了不同方法制备的氧载体第 1—4 次还原过程中的燃烧效率,燃烧效率  $\eta_{\text{eff}}$  均在 90% 以上,说明使用所述 4 种方法制备的氧载体在褐煤化学链燃烧中,对可燃成分的利用程度都较高。

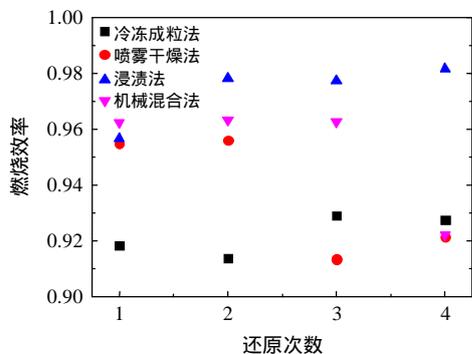


图 8 4 次反应过程中的燃烧效率

Fig. 8 Combustion efficiencies in four cycles of reaction for different preparation methods

## 5 结论

本文采用冷冻成粒法、喷雾干燥法、浸渍法、机械混合法批量制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧载体,计算了各制备方法中氧载体的产率和制备周期,进行了机械强度、晶相分析以及与褐煤反应的实验研究,分析了煤化学链燃烧中碳转化率、碳平均转化速率、CO<sub>2</sub> 捕集效率、CO<sub>2</sub> 气产率、燃烧效率等重要参数,得到以下结果:

1) 冷冻成粒法和喷雾干燥法制备的氧载体导致碳转化速率较快,循环稳定性高,综合考虑各种因素,批量制备氧载体可考虑采用冷冻成粒法和喷雾干燥法;

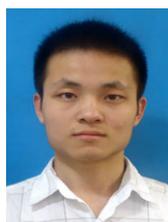
2) 所述 4 种方法制备的氧载体在 4 次还原过程中,CO<sub>2</sub> 捕集率均在 88% 以上,随着反应的进行,CO<sub>2</sub> 气产率伴随着 C 转化率的增大而增大,最后接近 100%,燃烧效率均在 90% 以上;说明对于采用褐煤为燃料的 CLC,使用所述 4 种方法制备的氧载体均能够较好的实现 CO<sub>2</sub> 的捕集,对可燃成分的利

用程度也都较高。

## 参考文献

- [1] 陈时熠, 向文国, 薛志鹏, 等. 固定床上 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧燃烧特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(20): 44-50.  
Chen Shiyi, Xiang Wenguo, Xue Zhipeng, et al. Investigation on chemical-looping combustion using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as oxygen carrier in a fixed bed reactor [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(20): 44-50(in Chinese).
- [2] 沈来宏, 肖军, 肖睿, 等. 基于 CaSO<sub>4</sub> 载氧体的煤 CLC 分离 CO<sub>2</sub> 研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 69-74.  
Shen Laihong, Xiao Jun, Xiao Rui, et al. Chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized beds of CaSO<sub>4</sub> oxygen carrier [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 69-74(in Chinese).
- [3] 秦翠娟, 沈来宏, 郑敏, 等. 不同气化介质下 CaSO<sub>4</sub> 载氧体的煤化学链燃烧实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(26): 48-55.  
Qin Cuijuan, Shen Laihong, Zheng Min, et al. Experiments on reducing reaction for chemical looping combustion of coal with CaSO<sub>4</sub> oxygen carrier [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 43-50(in Chinese).
- [4] Ishida M, Jin H, Okamoto T. A Fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(4): 958-963.
- [5] Adanez J, de Diego L F, Garcia-Labiano F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 371-377.
- [6] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2004, 83(9): 1215-1225.
- [7] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle circulation at 1200 degrees C [J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(9-12): 1469-1478.
- [8] Ishida M, Jin H, Okamoto T. A Fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(4): 958-963.
- [9] 赵海波, 刘黎明, 徐迪, 等. 气体燃料化学链燃烧技术中的溶胶凝胶 Ni 基氧载体研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(3): 261-266.  
Zhao Haibo, Liu Liming, Xu Di, et al. NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(3): 261-266(in Chinese).

- [10] Zhao H B , Liu L M , Wang B W , et al . Sol-gel-derived  $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$  oxygen carriers for chemical-looping combustion by coal char[J]. *Energy & Fuels* ,2008 ,22(2) : 898-905 .
- [11] Ryu H J ,Jin G T ,Yi C K .Demonstration of inherent  $\text{CO}_2$  separation and no  $\text{NO}_x$  emission in a 50kW chemical-looping combustor : Continuous Reduction and Oxidation Experiment[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies , Vancouver , 2004 : 5-9 .
- [12] Dennis J S ,Scott S A ,In situ gasification of a lignite coal and  $\text{CO}_2$  separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier[J] . *Fuel* , 2010 , 89(7) : 1623-1640 .
- [13] Cuadrat A ,Abad A ,García-Labiano F ,et al . Ilmenite as oxygen carrier in a chemical looping combustion system with coal[J] . *Energy Procedia* , 2011(4) : 362-369 .
- [14] Leion H ,Lyngfelt A ,Johansson M , et al . The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion[J] . *Chemical Engineering Research and Design* , 2008 , 86(9) : 1017-1026 .
- [15] 顾海明,吴家桦,郝建刚,等.基于赤铁矿载氧体的串行流化床煤化学链燃烧试验[J]. *中国电机工程学报* , 2010 , 30(17) : 51-56 .  
Gu Haiming ,Wu Jiahua ,Hao Jiangan et al .Experiments on chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized bed using hematite as oxygen carrier [J] . *Proceedings of the CSEE* , 2010 , 30(17) : 51-56(in Chinese) .
- [16] Adanez J ,de Diego L F ,Garcia-Labiano F ,et al . Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion [J] . *Energy & Fuels* , 2004 , 18(2) : 371-377 .
- [17] Johansson ,M ,Mattisson T ,Lyngfelt A . Investigation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  for chemical-looping combustion [J] . *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 2004 , 43(22) : 6978-6987 .
- [18] 王保文,赵海波,郑瑛,等.惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及 CuO 氧载体煤化学链燃烧的影响[J]. *中国电机工程学报* , 2011 , 31(32) : 53-61 .  
Wang Baowen ,Zhao Haibo ,Zheng Ying ,et al .Effect of inert support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the chemical looping combustion of coal with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and CuO-based oxygen carrier [J] . *Proceedings of the CSEE* , 2011 , 31(32) : 53-61(in Chinese) .
- [19] 梅道锋,赵海波,马兆军,等.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧载体制备方法研究[J]. *燃料化学学报* ,2012 ,40(7) : 795-802 .  
Mei Daofeng ,Zhao Haibo ,Ma Zhaojun ,et al .Preparation method study on  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier[J] . *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 2012 , 40(7) : 795-802(in Chinese) .
- [20] Lyngfelt A , Leckner B , Mattisson T . A fluidized-bed combustion process with inherent  $\text{CO}_2$  separation; application of chemical-looping combustion[J] . *Chemical Engineering Science* , 2001 , 56(10) : 3101-3113 .



郭磊

收稿日期：2012-11-16。

作者简介：

郭磊(1989)，男，博士研究生，从事化学链燃烧氧载体的制备方法研究，guolei\_hust@163.com；

赵海波(1977)，男，博士，教授，主要从事多相流、 $\text{CO}_2$  减排、环境热经济学等方面的研究，本文通讯作者，klinsmannzhh@163.com。

(责任编辑 王庆霞)

## Batch Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Lignite

GUO Lei, ZHAO Haibo, MA Jinchun, MEI Daofeng, FANG Yanfei, ZHENG Chuguang  
(Huazhong University of Science and Technology)

**KEY WORDS** : chemical looping combustion; iron-based oxygen carrier; lignite; batch preparation;  $\text{CO}_2$  capture

Chemical-looping combustion (CLC) is a novel method for the combustion of fuel with inherent separation of carbon dioxide. This technique runs in two interconnected reactors, an air reactor and a fuel reactor. The oxygen demanded in the fuel combustion is supplied by a solid oxygen carrier, which circulates between both reactors. Fuel and air are never mixed and pure  $\text{CO}_2$  can be obtained from the flue gas exit by simple condensation. High-performance oxygen carriers are the prerequisite of CLC technique, for which the preparation method of oxygen carriers is vital. In large-scale continuous CLC processes, abundant oxygen carriers are required, so that the laboratory-scale level preparation can never meet the demand.

This paper presents several oxygen carrier preparation methods that have the feasibility to scale up.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carriers with the design quality of 200g are prepared respectively by the methods of freeze granulation, spray drying, impregnation and mechanical mixing. To determine the appropriate batch preparation technology, these methods are compared in terms of the yield of the oxygen carriers, preparation period, physical and chemical characterization, and thermo-chemical performance of oxygen carriers in chemical looping combustion of coal.

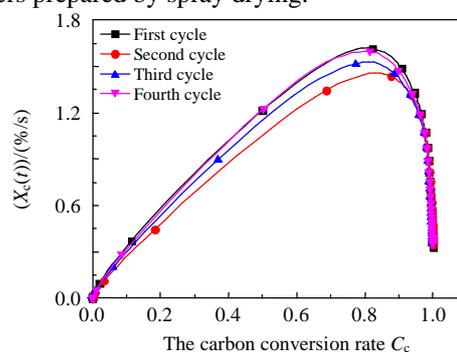
The mechanical strength of oxygen carriers is tested by the FGJ-5 digital dynamometer. The product yield, preparation period and mechanical strength of oxygen carriers from each preparation method are presented in Tab. 1.

**Tab. 1** Product yield, period and strength of each method

Preparation methods	Yield $\chi/\%$	Period T/h	Mechanical strength /N
Freeze granulation	38.62	37	1.948±0.202
Spray drying	15.52	20	1.537±0.213
Immersion	40.63	29	2.704±0.106
Mechanical mixing	32.12	39	5.127±0.263

To simulate the real coal direct CLC process, cyclic redox experiments are carried out in a small fluidized bed reactor. The gas volume concentration of the reactor outlet is measured. The  $\text{CO}_2$  concentration peak using

oxygen carriers prepared by freeze granulation reaches 77.9%, which is the highest peak, followed by oxygen carriers prepared by spray drying and immersion (about 65%) and mechanical mixing (about 45%). The  $\text{CO}_2$  concentration peak for oxygen carriers prepared by freeze granulation is maintained about 80% in the four times reduction reactions reacting with lignite, and the reaction time required is 73 s, 76 s, 77 s and 76 s, respectively. The relationship between the carbon conversion rate and the average carbon conversion rate is shown in Fig. 1, from which we can tell that oxygen carriers prepared by freeze granulation have stable performance. The similar situation occurs for oxygen carriers prepared by spray drying.



**Fig. 1** Carbon conversion rate  $X_c$  and  $\text{rav}(t)$  in the 4 redox processes for oxygen carriers by freeze granulation

Besides, other thermo-chemical parameters such as carbon conversion,  $\text{CO}_2$  capture efficiency, gas yield of  $\text{CO}_2$  and combustion efficiency are calculated. For different oxygen carriers the  $\text{CO}_2$  capture efficiencies are above 88% in the multicycle tests; the gas yield of  $\text{CO}_2$  increases with the carbon conversion, and finally closes to 100%; the combustion efficiencies are above 90%.

Based on the above analysis, oxygen carriers prepared by the above four methods all have a good effect for  $\text{CO}_2$  capture and a high utilization degree of the combustible components, and among them the freeze granulation and spray drying methods should be used for batch preparation of oxygen carriers for their higher product yield, higher mechanical strength, higher chemical reactivity and more stable performance.