

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.01.010

铜锰复合载氧体吸释氧反应性实验研究

王 坤, 刘金霖, 于庆波, 栾伟鹏
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以 ZrO_2 作为惰性载体制备 Cu/Mn 复合载氧体并在搭建的固定床反应器上研究气体流量、反应温度、进气氧含量和颗粒直径对 Cu/Mn 载氧体吸释氧反应性的影响. 结果表明, 随气体流量的增大, Cu/Mn 载氧体的释氧和吸氧速率增大; 随反应温度的升高, Cu/Mn 载氧体的释氧速率增大而吸氧速率减小. 释氧反应阶段, 供气氧含量越低, Cu/Mn 载氧体释氧速率越快; 吸氧反应阶段, 供气氧含量越高, Cu/Mn 载氧体吸氧速率越快. Cu/Mn 载氧体的吸释氧速率均随粒径的增加而增大.

关 键 词: 化学链技术; Cu/Mn 复合载氧体; 固定床; 释氧速率; 吸氧速率

中图分类号: TG 335.58 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)01-0048-05

Experimental Study on Oxidation and Reduction Reactivity of Cu/Mn Composite Oxygen Carriers

WANG Kun, LIU Jin-lin, YU Qing-bo, LUAN Wei-peng

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Kun, E-mail: wangkun@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Cu/Mn composite oxygen carriers were prepared using ZrO_2 as binder and the influences of gas flow rate, temperature, inlet oxygen concentration, particle diameter on the oxidation and reduction reactivity of Cu/Mn composite oxygen carriers were examined in a fixed-bed reactor. The results showed that the reduction and oxidation rates increase with the increase of gas flow rate. High temperature favors the reduction, but restricts the oxidation of the Cu/Mn composite oxygen carriers. In the reduction stage, lower oxygen concentration leads to higher reduction rate. However, in the oxidation stage, oxidation rate increases with the increasing of oxygen concentration. For the composite oxygen carriers with different particle diameters, big particle diameter favors both the reduction and oxidation rates.

Key words: chemical looping technology; Cu/Mn composite oxygen carriers; fixed bed; reduction rate; oxidation rate

2010年澳大利亚纽卡斯尔大学的 Moghtaderi 提出了化学链空气分离 (chemical looping air separation, CLAS) 制氧的概念^[1], 此后针对用于该技术的载氧体的选取、制备及反应性能已开展大量研究, 目前广泛关注的钴基、锰基、铜基等单金属氧化物载氧体已得到深入探讨: 钴基载氧体价格较贵, 且反应热较大; 锰基载氧体释氧量适中, 但再生能力差; 铜基载氧体释氧量大, 应用于 CLAS 技术较为合适, 但因铜基载氧体释氧所需温度较高 (大于 850 °C), 载氧体易发生烧结现

象^[2-4]. 因此, 提高铜基载氧体的抗烧结能力是其应用于 CLAS 技术的关键, 文圆圆等^[5]用热重分析仪考察了 CuO/CoO, CuO/MgO, CuO/NiO 载氧体在 900 ~ 1 000 °C 下的释氧能力, 结果发现钴、镁、镍的添加可以提高铜基载氧体的抗烧结性能; 杨勤勤^[6]利用间歇式流化床研究了 $CaSO_4/CuO$, Fe_2O_3/CuO 载氧体在 800 ~ 900 °C 与褐煤的反应情况, 得出 $CaSO_4/CuO$ 载氧体在反应温度 850 °C 以下具有较高的反应活性, 载氧体的抗烧结性能也得以改善. 上述研究表明, 对铜基载氧体

收稿日期: 2017-08-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604078, 51576035); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N162504012, N162502001, N172502006); 中国博士后科学基金资助项目(2017M610185); 东北大学博士后基金资助项目(20170101).

作者简介: 王 坤(1987-), 男, 山东莱芜人, 东北大学讲师, 博士; 于庆波(1966-), 男, 山东莱阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

进行元素掺杂能显著改善其自身抗烧结能力差的缺点,但目前的研究集中于载氧体抗烧结能力的提高,对掺杂元素之间的协同反应机理,特别是对掺杂制备复合载氧体反应活性的改善研究相对较少. Driessens 等利用相图分析提出 Cu/Mn 复合载氧体释氧反应方程式,得出 Cu/Mn 复合载氧体能明显改善铜基载氧体释氧温度高和锰基载氧体氧化再生能力难的问题^[7]. 王强^[8]提出对铜基掺杂锰基制备复合载氧体,并利用热重分析仪在 840 ~ 940 °C 条件下考察了载氧体的释氧能力,结果发现复合载氧体的吸氧量明显高于 Mn_2O_3 载氧体,掺杂惰性载体有助于提高释氧速率. 此外,惰性载体 ZrO_2 的添加使铜基载氧体呈现出

优越的抗烧结性能^[9-10]. 基于以上研究,本文选用 ZrO_2 粉末作为惰性载体,制备 Cu/Mn 复合载氧体,并在自行搭建的固定床实验台上研究各操作参数对 Cu/Mn 复合载氧体释氧及吸氧反应性的影响.

1 CLAS 技术原理

CLAS 技术原理如图 1 所示:高价态的载氧体发生释氧反应,放出氧气;脱氧后低价态的载氧体在空气中氧化再生,实现循环;释氧和吸氧过程分别在两个独立的反应器中进行,载氧体为连接的纽带.

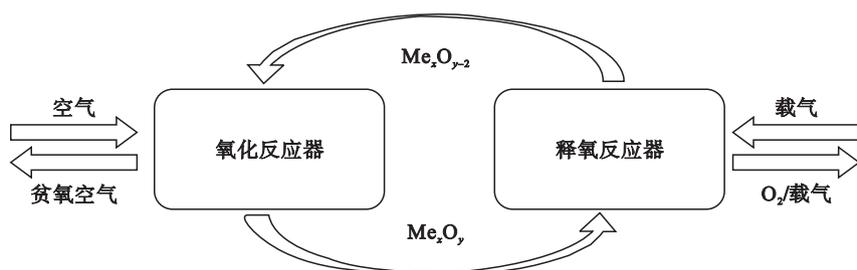


图 1 化学链空气分离技术原理图

Fig. 1 Principle diagram of chemical looping air separation

2 实验方法

2.1 载氧体的制备

实验选取 ZrO_2 作为惰性载体用来提高 Cu/Mn 复合载氧体的抗烧结性能;选取石墨作为添加剂用来提高载氧体的机械强度和孔隙率. 机械混合法制备载氧体方法如下:按照物质的量比 1.5:1:1 称量一定粒径的 CuO , Mn_2O_3 , ZrO_2 分析纯粉末并加入质量分数为 10% 的石墨充分搅拌;加入去离子水继续搅拌均匀后进行成型处理;置于 80 °C 的干燥箱中过夜干燥制备前驱体;将干燥后的前驱体放在高温炉中,在 950 °C 下煅烧 6 h;最后通过破碎和筛分等方法分别获取 120 ~ 150 μm , 150 ~ 180 μm , 180 ~ 250 μm 的 Cu/Mn 复合载氧体颗粒^[11].

2.2 实验装置

图 2 为实验系统流程图,其由给气系统、反应系统、气体处理系统、气体成分分析和数据捕集系统四部分组成. 在给气系统中, N_2 和空气两种反应气体通过换气阀、体积流量计后从上部进入反应系统;在反应系统中,通过控制柜和热电偶控制固定床反应器的反应温度和升温速率,进入的反应气体

与固定床反应器中的 Cu/Mn 复合载氧体发生吸释氧反应;反应后尾气从上部排出,通过冷却、过滤处理后分别测量成分(氧气体积分数)和流量.

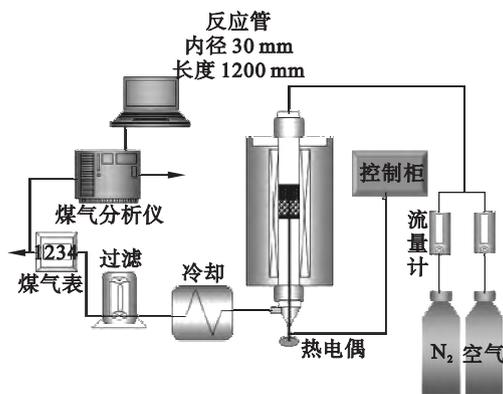


图 2 固定床实验系统

Fig. 2 Diagram of fixed bed experimental system

2.3 实验结果处理

Cu/Mn 复合载氧体在固定床反应器吸释氧的过程中,复合载氧体的释氧量(V_{red})、释氧转化率(α_{red})、吸氧量(V_{oxi})和吸氧转化率(α_{oxi})分别采用如下公式计算.

释氧反应:

$$V_{red} = \int_{t_0}^{t'} (Q_{out} \times \varphi_{out} - Q'_{out} \times \varphi'_{out}) dt, \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{red}} = \frac{V_{\text{red}}}{V} \quad (2)$$

吸氧反应:

$$V_{\text{oxi}} = \int_{t_0}^{t_{\text{oxi}}} (Q'_{\text{out}} \times \varphi'_{\text{out}} - Q_{\text{out}} \times \varphi_{\text{out}}) dt \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{oxi}} = \frac{V_{\text{oxi}}}{V} \quad (4)$$

式中: t_0 为吸释氧反应的初始时间, min; t_{red} 为释氧反应时间, min; t_{oxi} 为吸氧反应时间, min; V_{red} , V_{oxi} 分别为载氧体最大释氧量和吸氧量, L; Q_{out} 为存在吸氧或释氧反应过程中固定床反应器出口气体体积流量, L/min; Q'_{out} 为不存在吸氧或释氧反应过程中固定床反应器出口气体体积流量, L/min; φ_{out} 为存在吸氧或释氧反应过程中固定床反应器出口气体氧体积分数, %; φ'_{out} 为不存在吸氧或释氧反应过程中固定床反应器出口气体氧体积分数, %.

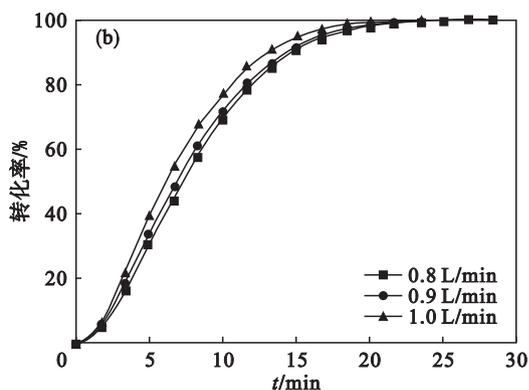
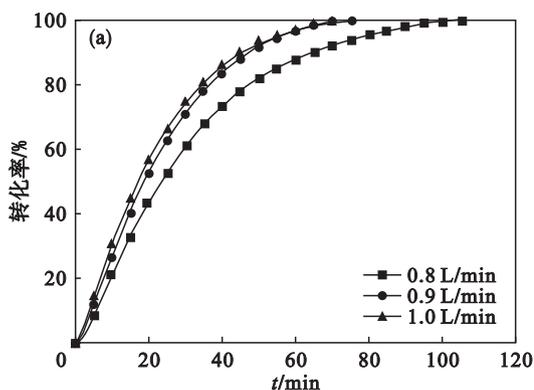


图 3 不同流量下复合载氧体转化率随时间变化的曲线

Fig. 3 Changes of conversion ratio with time for composite oxygen carriers under different gas flow rates

(a)—还原; (b)—氧化.

3.2 温度的影响

图 4 为 Cu/Mn 复合载氧体在不同反应温度下的吸释氧转化率随时间变化的曲线. 由图可以

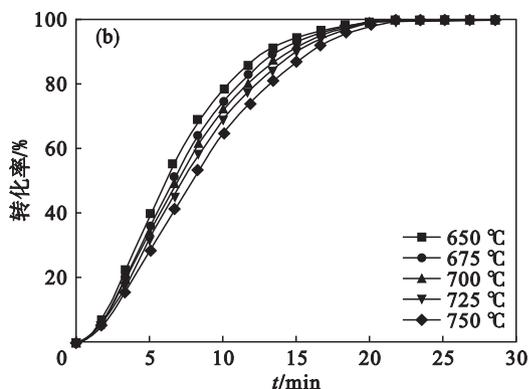
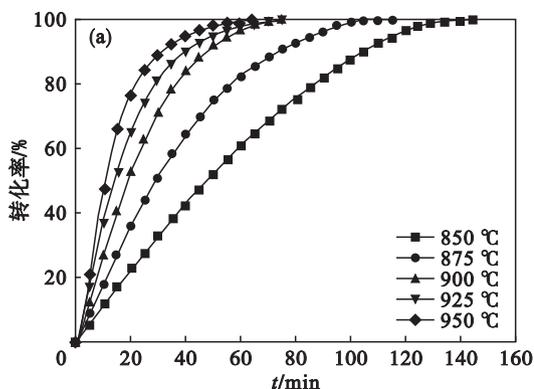


图 4 不同温度下复合载氧体转化率随时间的变化

Fig. 4 Changes of conversion ratio with time for composite oxygen carriers under different temperatures

(a)—还原; (b)—氧化.

3 结果与讨论

3.1 流量的影响

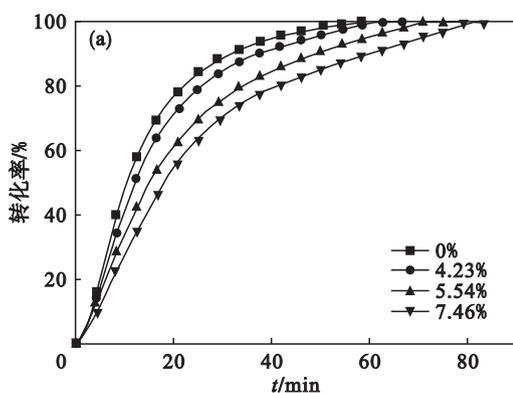
图 3 为 Cu/Mn 复合载氧体在不同反应气体流量下吸释氧转化率随时间变化的曲线. 由图可知, 在相同反应时间下, 反应气体流量越大, Cu/Mn 载氧体的吸释氧转化率越高, 即气体流量越大, Cu/Mn 复合载氧体的反应速率越快. 这是因为载氧体释氧为吸热反应, 当固定床反应器的供给热量与载氧体释氧所需热量达到动态平衡时, 反应气体出口氧体积分数会稳定在氧平衡分压附近, 增加载气流量能降低反应器氧分压, 加快释氧反应速率. 同时, 载气流量越大, 单位时间内带出反应器的氧气量越大, 释氧反应越先完成. 在吸氧反应阶段, 反应流量的增大引起反应器中氧分压升高, 单位时间进入反应器的氧气量越多, 吸氧反应越先完成.

看出, 在释氧反应阶段 Cu/Mn 载氧体的释氧速率随温度的增加而增大, 这是因为反应氧平衡体积分数与反应器内的温度成正比. 当入口气体氧体

积分数一定的情况下,反应器内温度越高,氧平衡体积分数与入口载气的氧体积分数之差越大,释氧反应驱动力越大,反应速率越快;同时载氧体的释氧反应为吸热反应,升高反应温度,释氧反应正向移动,加快载氧体释氧反应.而在吸氧反应阶段,吸氧温度升高,反应氧平衡体积分数增大,在进气氧体积分数相同情况下,反应驱动力减小,吸氧速率降低;同时 Cu/Mn 载氧体的吸氧过程会放出大量热量,使得反应器温度升高,进一步降低反应的驱动力,降低吸氧反应的速率.

3.3 氧气含量的影响

图 5 为 Cu/Mn 复合载氧体在不同供气氧体



积分数下的吸释氧转化率随时间变化的曲线.由图可以看出,Cu/Mn 载氧体的释氧速率随进口氧体积分数的增加而降低,吸氧速率随进口氧体积分数的增加而增大.对于释氧反应,在释氧温度一定的情况下,进口气体氧体积分数越大,该温度下反应平衡氧体积分数与进口气体氧体积分数之间的差值越小,释氧反应驱动力越小,释氧反应速率越慢;而对于吸氧反应,吸氧温度一定的情况下,进口气体氧体积分数越大,进口气体氧体积分数与该温度下反应平衡氧体积分数之间的差值越大,吸氧反应驱动力越大,吸氧反应速率越快.

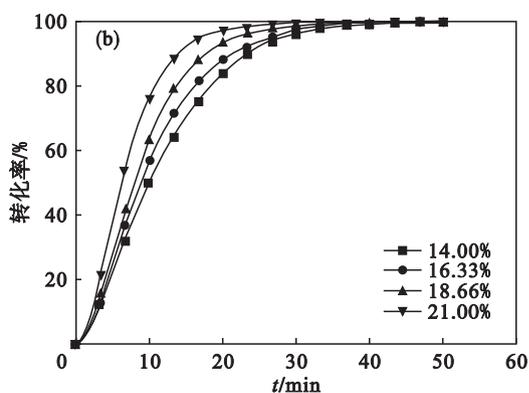


图 5 不同氧体积分数下复合载氧体转化率随时间的变化

Fig. 5 Changes of conversion ratio with time for composite oxygen carriers under different oxygen concentrations

(a)—还原; (b)—氧化.

3.4 颗粒直径的影响

图 6 为 Cu/Mn 复合载氧体在不同颗粒直径下的吸释氧转化率随时间的变化曲线.由图可以看出,在粒径为 120 ~ 250 μm 范围内,Cu/Mn 复合载氧体的释氧速率和吸氧速率均随粒径的增加而增大.吸释氧过程中气体扩散包括颗粒与颗粒之间的外扩散过程以及颗粒内部的内扩散过程,

由于载氧体在固定床反应器内采用堆积方式,实验过程中所采用载氧体颗粒直径均较小,内扩散作用较小,而固定床反应器中颗粒的堆积增大了外扩散的作用,颗粒直径的减小加大了载氧体的堆积密度,进而削弱了载气和释出氧气在反应器之间的流动,降低了反应速率.

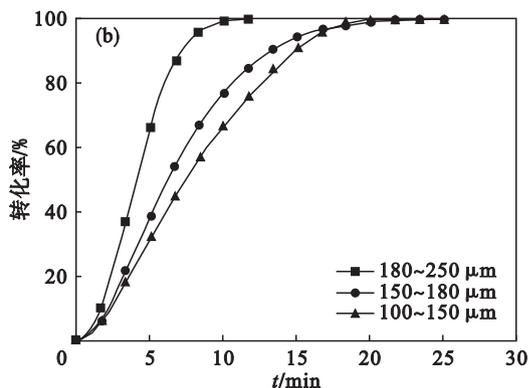
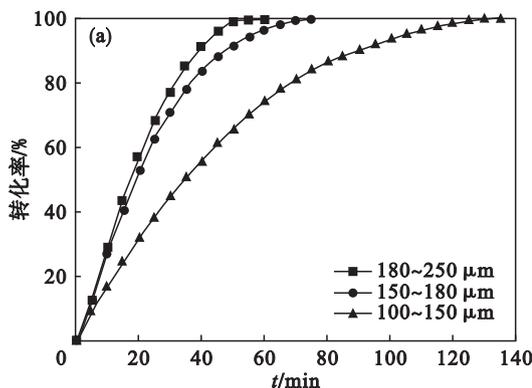


图 6 不同粒径下复合载氧体转化率随时间的变化

Fig. 6 Changes of conversion ratio with time for composite oxygen carriers under different particle diameters

(a)—还原; (b)—氧化.

4 结 论

1) 进气流量为 0.8 ~ 1.0 L/min 时,复合载氧体的吸释氧速率随入口气体流量的增大而增大。

2) 在释氧温度为 850 ~ 950 °C 时,复合载氧体的释氧速率随温度的升高而增大;在吸氧温度为 650 ~ 750 °C 时,复合载氧体的吸氧速率性能随温度的升高而减小。

3) 在进气氧体积分数为 0 ~ 7.46% 时,复合载氧体的释氧速率随氧体积分数增加而减小,在进气氧体积分数为 14% ~ 21% 时,复合载氧体的吸氧速率随氧体积分数的增加而增大。

4) 在粒径为 120 ~ 250 μm 范围内,复合载氧体的吸释氧速率随粒径的增加而增大。

参考文献:

- [1] Moghtaderi B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(1):190 - 198.
- [2] Wang K, Yu Q B, Qin Q. The thermodynamic method for selecting oxygen carriers used for chemical looping air separation [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 112(2):747 - 753.
- [3] Guerrieri S A. Process for producing high purity oxygen by chemical means;3310381 [P]. 1967 - 12 - 03.
- [4] Mattison 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.
- [5] 文圆圆,李振山,蔡宁生.铜基载氧体循环吸氧/释氧稳定性实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2012, 33(10):1798 - 1802.

性实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2012, 33(10):1798 - 1802.

(Wen Yuan-yuan, Li Zhen-shan, Cai Ning-sheng. Experiment research on cyclic stability of oxygen capacity for copper-based oxygen carrier [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(10):1798 - 1802.)

- [6] 杨勤勤. 钙铜、铁铜双组分复合载氧体的化学链燃烧性能研究 [D]. 青岛:青岛科技大学, 2016.

(Yang Qin-qin. Investigation into reactivity of Ca-Cu/Fe-Cu bi-component oxygen carrier in chemical-looping combustion [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016.)

- [7] Driessens F C M, Rieck G D. Phase equilibria in the system Cu-Mn-O [J]. *Journal of Inorganic General Chemistry*, 1967, 351:48 - 62.

- [8] 王强. 化学链氧解耦燃烧中锰基载氧体特性实验研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2014.

(Wang Qiang. Experimental investigation on characteristics of Mn-based oxygen carrier in chemical looping with oxygen uncoupling [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.)

- [9] Wang K, Yu Q B, Qin Q. Reduction kinetics of Cu-based oxygen carriers for chemical looping air separation [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(9):5466 - 5474.

- [10] 王坤,于庆波,秦勤,等. 化学链制氧技术中铜-钴载氧体的动力学分析 [J]. *无机材料学报*, 2014, 29(3):301 - 308.

(Wang Kun, Yu Qing-bo, Qin Qin, et al. Kinetics analysis of Cu-Zr oxygen carrier for chemical looping oxygen production [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(3):301 - 308.)

- [11] Wang K, Yu Q B, Qin Q, et al. Evaluation of Cu-based oxygen carrier for chemical looping air separation in a fixed-bed reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287(1):292 - 301.