

铜基载氧体吸放氧性能的固定床实验研究

于庆波, 吴天威, 姚鑫, 王坤

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以机械混合法制备的铜基载氧体为研究对象, 在固定床反应器中研究了反应温度、气体流量、惰性载体种类和惰性载体添加比例对铜基载氧体吸放氧性能的影响。实验结果表明: 随着反应温度的升高载氧体的吸氧性能降低, 但放氧性能提高, 载氧体的吸放氧性能都随气体流量的增大而提高。对于制备的三种不同惰性载体的载氧体, 其吸氧性能相差不大, 放氧性能为 $\text{Cu/Mg} > \text{Cu/Zr} > \text{Cu/Si}$ 。对于制备的三种不同惰性载体添加比例的载氧体, 其吸放氧性能均随惰性载体添加比例的增大而提高。

关 键 词: 化学链空气分离制氧; 固定床反应器; 铜基载氧体; 吸氧性能; 放氧性能

中图分类号: TQ 116. 14

文献标志码: A

文章编号: 1005 - 3026(2016)06 - 0795 - 05

Experimental Study of the Oxidation-Reduction Property of Cu-based Oxygen Carrier in the Fixed Bed

YU Qing-bo, WU Tian-wei, YAO Xin, WANG Kun

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YU Qing-bo, E-mail: yuqb@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The Cu-based oxygen carriers were prepared by mechanical mixing method. The effects of reaction temperature, gas flow, the type and the fraction of inert carriers on the oxidation and reduction reactivity of Cu-based oxygen carriers were investigated in a fixed bed reactor. The results show that with the increasing of reaction temperature, the reduction reactivity decreases whereas the oxidation reactivity increases. However, when the gas flow increases, both oxidation and reduction reactivity increase. For the three kinds of oxygen carriers with different inert carriers, the oxidation reactivity is slight different, but the reduction reactivity has a striking contrast and the order of reduction reactivity is $\text{Cu/Mg} > \text{Cu/Zr} > \text{Cu/Si}$. Both oxidation and reduction reactivity increase with the increasing fraction of inert carriers.

Key words: chemical looping oxygen production; fixed bed reactor; Cu-based oxygen carrier; oxidation reactivity; reduction reactivity

氧气的制取方法主要有水电解法、化学法和空气分离法, 目前空气分离法在工业中应用最为广泛。空气分离法主要包括低温精馏法、变压吸附法和膜分离法^[1], 其中低温精馏法技术最为成熟并且其产物中含氧量较高, 变压吸附法操作简单, 安全性好, 膜分离法工艺简单, 投资费用少^[2-4]。但是这三种空气分离法在能耗、设备、操作和成本等方面都有各自的缺点, 越来越不符合当今低碳、绿色、高效的生产理念。化学链空气分离制氧技术是基于化学链技术提出的一种新型制氧方法, 其

原理是利用载氧体的连续氧化还原反应来制取氧气。这种方法与传统空气分离法相比具有能耗低、设备简单、操作方便和价格低廉等优点, 因此一经提出就得到了人们极大的关注。

化学链空气分离制氧技术要求载氧体在合适的温度和压力下能够快速稳定进行吸放氧反应。研究发现, 锰、钡、锶、钴、铜等金属氧化物均适用于化学链空气分离制氧^[5]。但在研究过程中发现锰基载氧体吸氧比较困难, 钡基载氧体容易发生碳酸反应从而使载氧体失活, 锶基载氧体的反应

速率较低,钴基载氧体价格过高^[5-7]。相比而言,铜基载氧体具有载氧量大、转化率高、反应速率快、价格低等优点,因此本文以铜基载氧体为研究对象。但是铜的氧化物熔点低(CuO 熔点 $1\,450\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cu_2O 熔点 $1\,235\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ 共熔点 $1\,075\text{ }^{\circ}\text{C}$),使得 CuO 在单独使用时极易发生烧结^[8-9],因此在实际应用中通常在载氧体制备过程中添加惰性载体以提高载氧体的抗烧结能力。

本文分别采用尖晶石(MgAl_2O_4)、 ZrO_2 、 SiO_2 作为惰性载体,以机械混合法制备的铜基载氧体为研究对象,在固定床热态实验中对载氧体的实际应用过程进行了模拟^[10],主要研究反应温度、气体流量、惰性载体种类和惰性载体添加比例对铜基载氧体吸放氧性能的影响。

1 化学链空气分离制氧技术原理

化学链空气分离制氧技术原理如图 1 所示。

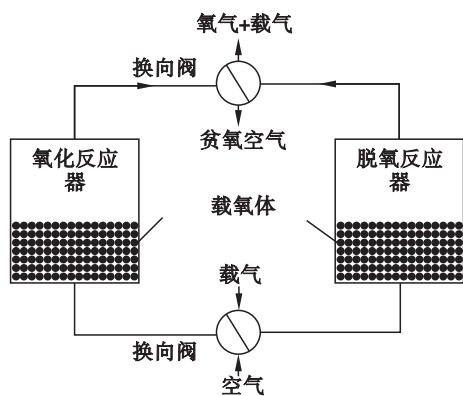
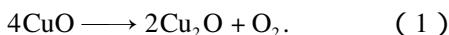


图 1 化学链空气分离制氧技术原理示意图
Fig. 1 Principle view of chemical looping oxygen production

在脱氧反应器中发生的反应：



在氧化反应器中发生的反应：



载氧体在脱氧反应器中发生放氧反应生成氧气,生成的氧气由载气带出,载气可以是水蒸气、二氧化碳或工业烟气。同时,载气降低了反应器中氧浓度,有利于反应(1)的进行。放氧后的载氧体在氧化反应器中与通入的空气发生吸氧反应。当放氧反应结束后,调节换向阀,脱氧反应器变为氧化反应器,从而实现载氧体的循环再生。

2 实 验

2.1 载氧体的制备

本文采用机械混合法以尖晶石 ZrO_2 和 SiO_2 为惰性载体制备了铜基载氧体,每种惰性载体添加比例(本文中均为质量分数)为 40%、50% 和 60%。制备过程如下:首先称取一定质量比的 CuO 和惰性载体,加入质量分数为 10% 的石墨后搅拌使之混合均匀,然后加入去离子水继续搅拌形成糊状物,随后将上述糊状物压制成型后放入干燥箱中进行分阶段干燥(80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h)得到载氧体前驱体;接着将干燥得到的载氧体前驱体在马弗炉中进行煅烧,煅烧温度为 1 020 $^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 6 h,得到载氧体半成品;最后将煅烧得到的载氧体半成品用玛瑙研钵研磨并筛选出粒径在 200 ~ 600 μm 的载氧体颗粒供后续实验使用。

2.2 实验装置

固定床实验系统由供气系统、主反应器、控制系统及检测系统组成,主要组成部分如图 2 所示。气体通过流量计调节从反应管上部进入反应管内,使载氧体在一定氛围下发生吸放氧反应;反应后的气体通过反应管下方排出,并经过冷却除尘系统后,由煤气表测量排出气体的瞬时流量,由煤气分析仪测量排出气体中的瞬时氧浓度,最后排入大气。反应管中的热电偶用于测量反应管内样品温度,控制柜用于控制炉温。

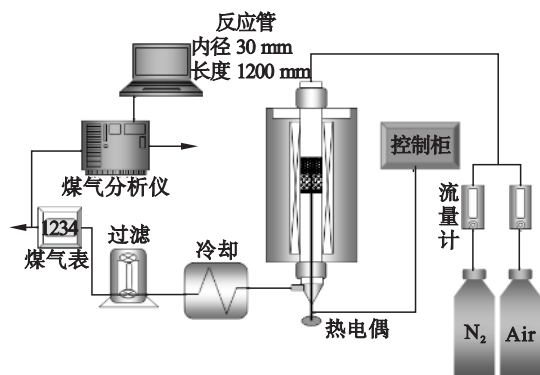


图 2 固定床实验系统图
Fig. 2 System chart of fixed bed experiment

2.3 实验方案

吸放氧实验方案如表 1 所示。

2.4 实验结果处理

实验过程中,煤气分析仪实时记录反应管出口气体的氧浓度,利用所得数据计算载氧体吸放氧反应转化率,计算公式如下。

吸氧反应：

$$\tau_{\text{吸}} = \frac{\int_{t_0}^t (Q'_{\text{out}} c'_{\text{out}} - Q_{\text{out}} c_{\text{out}}) dt}{V_{\text{tot}}} ; \quad (3)$$

放氧反应：

$$\tau_{\text{放}} = \frac{\int_{t_0}^t (Q_{\text{out}} c_{\text{out}} - Q'_{\text{out}} c'_{\text{out}}) dt}{V_{\text{tot}}} . \quad (4)$$

式中： Q_{out} 为载氧体反应时流出管外瞬时流量， L/min ； Q'_{out} 为载氧体未反应时流出管外瞬时流量， L/min ； c_{out} 为载氧体反应时流出管外气体的氧气浓度； c'_{out} 为载氧体未反应时流出管外气体的氧气浓度； t_0 为反应起始时刻， min ； t 为记录数据时刻， min ； V_{tot} 为总吸放氧量， L 。

表 1 吸放氧实验方案					
Table 1 Experimental scheme of redox					
吸氧					
流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
温度/ $^{\circ}\text{C}$	800	850	900	950	1000
放氧					
流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
温度/ $^{\circ}\text{C}$	950	975	985	1000	1015

3 结果与讨论

由于在实验过程中载氧体转化率达到 1 所需的时间过长，并且会使载氧体的活性下降，因此本文以载氧体转化率达到 0.9 所需的时间作为载氧体性能高低的指标。

3.1 温度的影响

图 3 表示的是以 40% 的尖晶石作为惰性载体时载氧体不同温度下吸放氧转化率随时间的变化曲线。实验条件为空气流量 0.9 L/min ，氮气流量 1.0 L/min 。由图 3 可以看出，对吸氧反应，载氧体转化率达到 0.9 所需的时间随着温度的升高而增加。这是因为载氧体吸氧是在一定的氧平衡分压下进行的，温度越高反应氧平衡分压也就越高，而入口空气的氧分压为一定值，因此随温度的升高，入口气体的氧分压与所需的氧平衡分压的差值减小，反应的驱动力随之减小，反应速率变小，转化率达到 0.9 所需的时间增加，吸氧性能降低。对放氧反应，温度越高载氧体转化率达到 0.9 所需的时间越少。这是因为温度越高，反应氧平衡分压越高，反应的驱动力越大，反应的速率逐步增大，转化率达到 0.9 所需的时间越少，放氧性能越高。

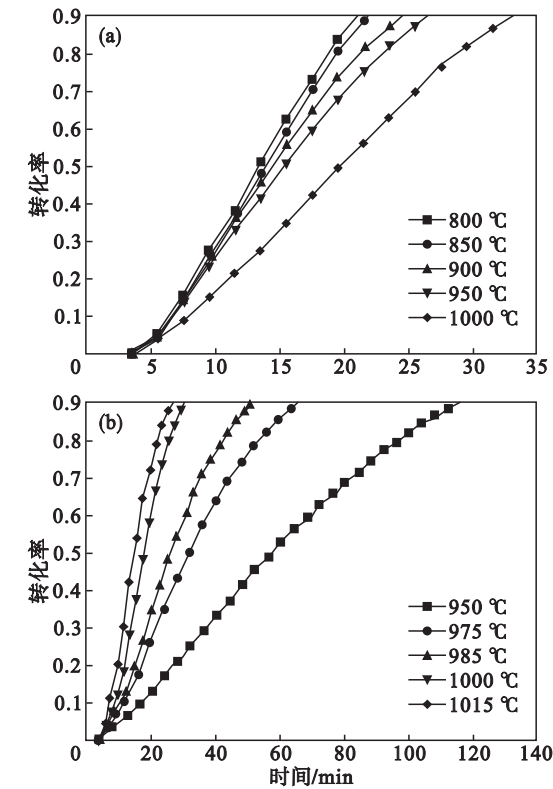


图 3 不同温度下转化率随时间的变化曲线
Fig. 3 Changes of conversion ratio for oxygen carrier under different temperatures
(a)—吸氧反应；(b)—放氧反应。

3.2 流量的影响

图 4 表示的是以 50% 的尖晶石作为惰性载体时载氧体在不同流量下吸放氧转化率随时间的变化曲线。实验条件为吸氧温度 850 $^{\circ}\text{C}$ ，放氧温度 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。由图 4 可知，载氧体吸放氧时转化率达到 0.9 所需的时间随着气体流量的增加而减少。说明大的气体流量有利于载氧体吸放氧性能的提高。对吸氧反应，这是因为大的空气流量能使反应器内的氧分压升高，有利于吸氧反应的进行；同时空气流量越大，提供的氧越多，使吸氧反应速率越快，吸氧性能越高。同理，对放氧反应，大的氮气流量能及时将载氧体放出的氧气带出反应器外，使反应器内保持较低的氧分压，而较低的氧分压有利于放氧反应的进行。

3.3 惰性载体的影响

图 5 表示的是以 60% 的尖晶石， ZrO_2 和 SiO_2 作为惰性载体时载氧体吸放氧转化率随时间的变化曲线。实验条件为吸氧温度 850 $^{\circ}\text{C}$ ，空气流量 0.8 L/min ，放氧温度 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，氮气流量 1.0 L/min 。从图中可以看出三种载氧体放氧性能为 $\text{Cu}/\text{Mg} > \text{Cu}/\text{Zr} > \text{Cu}/\text{Si}$ ，载氧体 Cu/Mg 放氧时转化率达到 0.9 所需的时间最短，其次为

Cu/Zr ,Cu/Si 最长. 这是因为不同惰性载体的结构和表面能不同 ,导致制备的载氧体的比表面积不同 (Cu/Mg 为 0. 439 m²/g ,Cu/Zr 为 0. 261 m²/g , Cu/Si为 0. 212 m²/g) ,比表面积越大反应气体越容易向颗粒内部扩散 ,越有利于化学反应的进行 ,反应速率越快 ,放氧性能越高. 对于吸氧反应 ,三种载氧体差别不大 ,这是因为氧化亚铜在高温下为一种不稳定的物质 ,即使在氧浓度很低的情况下也能快速反应生成氧化铜 ,因此吸氧性能相差不多.

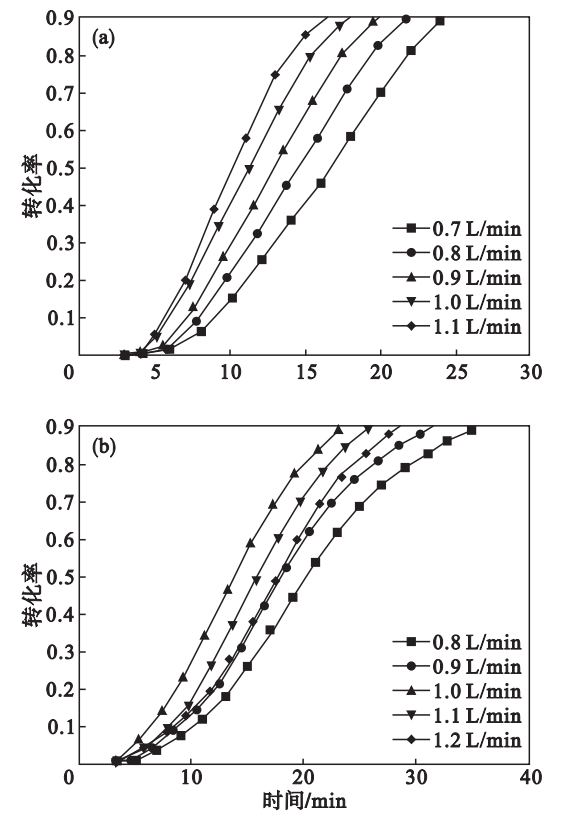


图 4 不同流量下转化率随时间的变化曲线
Fig. 4 Changes of conversion ratio for oxygen carrier with gas flow
(a)—吸氧反应 ;(b)—放氧反应.

3. 4 惰性载体添加比例的影响

图 6 表示的是以 40% ,50% 和 60% 的尖晶石作为惰性载体时载氧体吸放氧转化率随时间的变化曲线. 实验条件为吸氧温度 950 ℃ ,空气流量 0. 9 L/min ,放氧温度 1 000 ℃ ,氮气流量 0. 8 L/min. 由图可知载氧体的吸放氧性能均随惰性载体添加比例的增大而提高. 这是因为随着惰性载体添加比例的增大 ,提供给 CuO 的附着面增大 ,使 CuO 晶粒间排列松散 ,晶粒逐渐减小 ,比表面积增大 ,从而导致反应气体的扩散能力提高 ,转化率达到 0. 9 的时间减少 ,性能提高^[11].

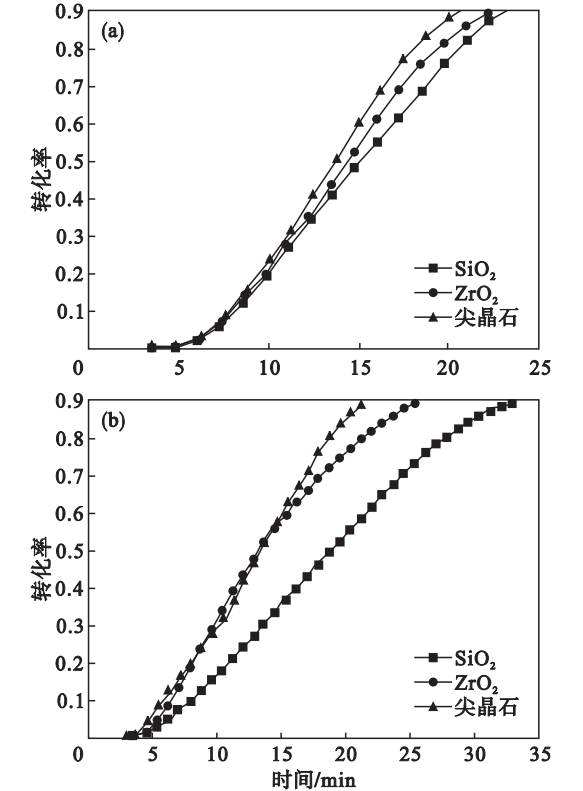


图 5 不同惰性载体转化率随时间的变化曲线
Fig. 5 Changes of conversion ratio for different inert carriers
(a)—吸氧反应 ;(b)—放氧反应.

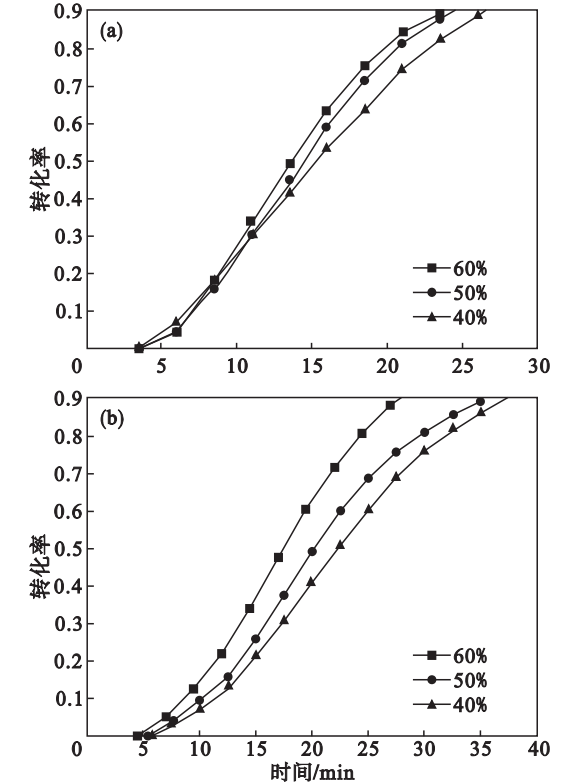


图 6 不同惰性载体添加比例转化率随时间的变化曲线
Fig. 6 Changes of conversion ratio for oxygen carrier with different additive proportions of inert carriers
(a)—吸氧反应 ;(b)—放氧反应.

4 结 论

- 1) 在 800 ~ 1 000 ℃ ,吸氧性能随温度的升高而降低 ;在 950 ~ 1 015 ℃ ,放氧性能随温度的升高而提高.
- 2) 载氧体的吸放氧性能都随入口气体流量增大而提高.
- 3) 所选择的三种惰性载体对载氧体吸氧反应性能没有多大影响 ,但放氧反应性能为 Cu/Mg > Cu/Zr > Cu/Si.
- 4) 载氧体的吸放氧性能均随惰性载体添加比例的增大而提高.

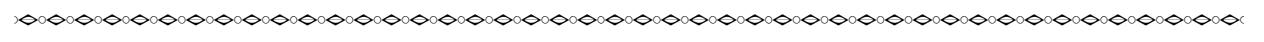
参考文献：

[1] Smith A R ,Klosek J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes[J]. *Fuel Processing Technology* 2001 ,70(2) :115 – 134.

[2] 刘汉钊 ,王华金 ,杨书春. 变压吸附制氧法与深冷法的比较 [J]. *冶金动力* 2003 ,20(2) :26 – 29.

(Liu Han-zhao , Wang Hua-jin , Yang Shu-chun. A comparison between the transformation adsorption oxygen making method and the deep cooling method [J]. *Metallurgical Power* 2003 ,20(2) :26 – 29.)

[3] Hong J ,Chaudhry G ,Brisson J G ,et al. Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor[J]. *Energy* 2009 ,34 :1332 – 1340.



(上接第 779 页)

[3] 刘晋佩 ,曾建平. 一种基于蚁群算法的用户浏览路径推荐方法 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)* ,2014 ,53(4) :465 – 468.

(Liu Jin-pei ,Zeng Jian-ping. A recommendation approach to users ' browsing path based on ant algorithm[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)* ,2014 ,53 (4) :465 – 468.)

[4] Jespersen S ,Pedersen T B ,Thorhauge J. Evaluating the Markov assumption for web usage mining[C]// Proc of the 5th ACM International Workshop on Web Information and Data Management. New York :ACM 2003 :82 – 89.

[5] Dhyani D ,Bhowmick S S ,Ng W K. Modelling and predicting web page accesses using Markov processes[C]// Proc of the 14th International Workshop on Database and Expert Systems Applications. Piscataway :IEEE 2003 :332 – 336.

[4] Jee J G ,Kim M B ,Lee C H. Pressure swing adsorption processes to purify oxygen using a carbon molecular sieve [J]. *Chemical Engineering Science* 2005 ,60 :869 – 882.

[5] 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.

[6] Guerrieri S A. Process for producing high purity oxygen by chemical means :US 3310381[P]. 1967 – 12 – 03.

[7] 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.

[8] Mullhaupt J T ,Tonawanda S A. Process and composition from air using strontium oxide-peroxide as the carrier :US 3579292[P]. 1971 – 05 – 18.

[9] Adanez J ,Alberto A ,Francisco G L ,et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies [J]. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012 ,38 :215 – 282.

[10] 张腾. 基于化学链方式制取 O₂ – CO₂ 混合气的实验研究及分析 [D]. 北京 :清华大学 2010.

(Zhang Teng. Experimental study and analyses of O₂ – CO₂ production based on chemical looping method[D]. Beijing :Tsinghua University 2010.)

[11] Xu L ,Wang J ,Li Z S ,et al. Experimental study of cement-supported CuO oxygen carriers in chemical looping with oxygen uncoupling(CLOU)[J]. *Energy & Fuels* 2013 ,27 :1522 – 1530.

[6] Awad M A ,Khalil I. Prediction of user ' s web-browsing behavior[J]. *IEEE Transactions on Systems ,Man ,and Cybernetics* 2012 ,42(4) :1131 – 1142.

[7] Jorgensen Z ,Yu T. A popularity-based prediction model for web prefetching[J]. *IEEE Computer* 2003 ,36(3) :63 – 70.

[8] 刘杰 ,骆力明 ,吴宇航 ,等. 一种中文领域网页过滤方法 [J]. *北京理工大学学报* 2014 ,34(5) :533 – 536.

(Liu Jie ,Luo Li-ming ,Wu Yu-hang ,et al. A method of filtering Chinese webpage [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology* 2014 ,34(5) :533 – 536.)

[9] Liu N ,Yang C C. Extracting a website ' s content structure from its link structure[C] // Proc of the 14th ACM International Conference on Information and Knowledge Management. New York :ACM 2005 :345 – 346.

[10] The Internet Traffic Archive. 2008 – 04 – 09. <http://ita.ee.lbl.gov/>.