

烧结矿应用于化学链燃烧的反应特性

曹欢¹⁾, 刘训良^{1 2)}✉, 温治^{1 2)}, 楼国锋^{1 2)}

1) 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学冶金工业节能减排北京市重点实验室, 北京 100083
✉ 通信作者, E-mail: liuxl@me.ustb.edu.cn

摘要 本文通过热重实验研究了烧结矿作为载氧体的 H₂ 还原反应特性, 将其与通过溶解法制备的 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体进行了氧化还原反应性比较. 在 500 ~ 1250 °C 范围内研究了温度对于烧结矿还原反应过程的影响. 在 950 °C 下进行了 30 次循环反应实验, 采用四种模型进行了反应动力学分析. 结果表明, 烧结矿的 H₂ 还原转化率大于 80%, 可以完全再氧化, 并具有良好的循环反应性能. 在 500 ~ 950 °C 范围内, 随温度升高还原反应速率及最终转化率都显著增加; 而当温度高于 1100 °C 时, 在反应后期还原反应速率和最终转化率有下降的趋势. 在 500 ~ 950 °C 范围内, 对烧结矿的还原过程第一反应阶段 (Fe₂O₃ - Fe₃O₄/FeO, 还原转化率 < 25%) 可采用二阶反应模型 (M2) 拟合, 得到表观活化能为 $E = 36.018 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $A_0 = 1.053 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; 第二反应阶段 (Fe₃O₄/FeO-Fe, 还原转化率 > 25%) 采用收缩核模型 (M4) 拟合, 得到的表观活化能为 $E = 51.176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $A_0 = 1.066 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

关键词 烧结矿; 化学链燃烧; 反应动力学; 动力学模型; 热重分析

分类号 TF046.4

Reaction characteristics of sintering ore used as an oxygen carrier in chemical looping combustion

CAO Huan¹⁾, LIU Xun-liang^{1 2)}✉, WEN Zhi^{1 2)}, LOU Guo-feng^{1 2)}

1) School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) Beijing Key Laboratory for Energy Saving and Emission Reduction of Metallurgical Industry, Beijing 100083, China
✉ Corresponding author, E-mail: liuxl@me.ustb.edu.cn

ABSTRACT The reduction kinetics of sintering ore used as an oxygen carrier in the chemical looping combustion was experimentally investigated by thermogravimetry. The redox reactivity of sintering ore was compared with that of self-made Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers prepared by the dissolution method. Experiments were conducted on the reduction of sintering ore by diluted hydrogen during the temperature range of 500 to 1250 °C, and 30 cycles of redox reaction experiments were performed at 950 °C. Experimental data was analyzed by four kinetic models. It is found that sintering ore can be used as an oxygen carrier with a reduction conversion larger than 80%, complete oxidization, and a good performance of recyclability. The reduction reaction rate and final fractional conversion of sintering ore both increase with rising temperature from 500 °C to 950 °C, while both have a trend of decline when the temperature is above 1100 °C. The second order reaction model (M2) can properly fit the experimental data of the reduction of sintering ore in the first reaction stage (Fe₂O₃ - Fe₃O₄/FeO, reduction conversion $X < 25\%$) during the temperature range of 500 to 950 °C, achieving the apparent activation energy $E = 36.018 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the pre-exponential factor $A_0 = 1.053 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, whereas the shrinking core model (M4) fits well in the second reaction stage (Fe₃O₄/FeO-Fe, reduction conversion $X > 25\%$), achieving the apparent activation energy $E = 51.176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the pre-exponential factor $A_0 = 1.066 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

KEY WORDS sintering ore; chemical looping combustion; reaction kinetics; kinetic models; thermogravimetric analysis

收稿日期: 2014-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51276015); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-SD-12-007B)

化学链燃烧(chemical looping combustion, CLC)是一种高效捕集 CO₂ 的燃烧技术. 在化学链燃烧过程中, 通过载氧体(oxygen carrier, OC)作为中间介质实现氧从空气中分离并与燃料进行反应, 避免燃料与空气的直接接触. 化学链系统通常由氧化反应器和还原反应器两部分组成. 在氧化器反应中载氧体与氧气发生氧化反应并放出热量. 存储氧的载氧体与燃料在反应还原器中进行反应, 释放氧生成 CO₂ 和 H₂O, 冷却后可以得到纯 CO₂, 实现与 N₂ 的分离. 由于载氧体的存在使得循环反应得以不断进行从而减少了能量损耗及分离 CO₂ 所需的巨大经济代价.

载氧体的性能决定着化学链工艺的整体效能. 由于铁基载氧体具有原料来源丰富、环境友好、价格低廉等优点, 被广泛应用于化学链燃烧技术研究^[1-4], 但其低力学强度及易结块将对氧化还原过程产生不利影响. 烧结是人造富铁的主要方法之一. 烧结过程是将粉状物料(主要是中和铁料、燃料和熔剂)进行高温燃烧(>1300℃), 在不完全熔化的条件下使其烧结成块. 作为钢铁生产过程中的中间产品, 烧结矿在高温下有着较高的稳定性和力学强度, 大批量生产及工业化程度高使其有可能成为一种潜在的廉价优良载氧体. 化学链燃烧技术中, 天然气和合成气经常被用作燃料气. H₂ 为燃料气的基本成分之一, 而碳氢化合物如 CH₄ 在进行氧化还原反应时也通常先转化为 CO 和 H₂. 在还原态金属催化作用下, CH₄ 热解转变为 C 和 H₂, 而 C 与 H₂O 可发生水煤气反应生成 CO 和 H₂, 即 C + H₂O → CO + H₂^[5]. 因此, 针对 CO 和 H₂ 与载氧体反应的研究更具有基础性作用.

本文重点关注 H₂ 与烧结矿之间的反应特性, 通过热重实验对比了烧结矿与采用溶解法制备的 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体的氧化还原反应性, 研究了反应温度和 H₂ 体积分数对烧结矿还原反应性的影响以及烧结矿的循环反应性能, 并采用不同的动力学模型分析烧结矿还原反应过程, 得到相应的表观动力学参数.

1 实验内容

1.1 载氧体准备

实验所用烧结矿由宝钢烧结厂提供, 其主要成分如表 1 所示, 其中 TFe 表示除 FeO 以外的成分中 Fe 的质量分数之和.

表 1 烧结矿成分(质量分数)
Table 1 Composition of sintering ore %

TFe	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	C	S	P
58.33	7.38	8.9	1.66	1.51	0.19	0.02	0.009	0.058

自制载氧体采用溶解法制备. 制备过程为: 将九

水合硝酸铝 Al(NO₃)₃·9H₂O 和九水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O) 溶解于异丙醇和水的混合液体中, 使 Fe₂O₃ 与 Al₂O₃ 质量比为 3:2, 经过 80℃ 干燥 12 h, 150℃ 干燥 24 h, 200℃ 干燥 5 h, 500℃ 煅烧 3 h, 得到 Fe₂O₃/Al₂O₃ 粉末. 加入水调成糊状后, 制成直径 1~5 mm 的球状颗粒. 将颗粒在 80℃ 干燥 30 min, 1300℃ 下煅烧 6 h, 制得 Fe₂O₃/Al₂O₃ 球状颗粒. 实验前将烧结矿及 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体颗粒进行破碎并充分混合均匀, 采用筛选方法得到 0.1~0.2 mm 尺寸颗粒.

1.2 热重实验

热重实验在型号为 HCT-2 热重实验仪上进行. 实验中, 载氧体样品置于直径为 5 mm、高度为 5 mm 的柱状坩埚中, 实验中压力为常压 0.1 MPa. 为保证载氧体完全氧化, 在还原实验前进行了初始氧化实验: 选取 20 mg 样品在坩埚中加热到 1250℃, 加热过程中通入空气进行氧化. 为比较烧结矿与 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体的反应特性, 在 950℃ 下进行了二者的氧化还原对比实验; 为研究还原气体含量对于反应过程的影响, 在 950℃ 下进行了体积分数为 10%、20%、40%、60% 及 80% 的气体含量实验. 为得到烧结矿还原过程的动力学参数, 进行了温度在 500℃ 到 1250℃ 烧结矿还原实验. 实验采用气体为 10.4% H₂(99.999% N₂ 为惰性气体) 作为还原气体, 压缩空气作为氧化气体. 样品质量均为 20 mg, 升温速率为 20℃·min⁻¹, 气体流量为 50 mL·min⁻¹. 实验前后均采用 N₂ 吹扫 10 min, 还原实验时间在 120~180 min, 氧化实验时间在 60~120 min. 在 950℃ 下进行了烧结矿的循环实验, 还原和氧化过程分别采用体积分数 40% H₂ 和 40% 空气为反应气体, N₂ 为惰性气体. 实验过程考虑了扩散对于反应的影响. 针对内扩散, 通过减小颗粒尺寸的办法来降低其影响程度, 选取的颗粒尺寸在 0.1~0.2 mm. 针对外扩散, 在实验中将样品颗粒在坩埚内分散开并平铺为一层, 并且对气体流量的影响进行了实验测试. 结果表明, 当空速为 120000 mL·g⁻¹·h⁻¹ 时, 外扩散的影响基本可以消除. 实验中采用的气体流量为 50 mL·min⁻¹, 相对空速为 150000 mL·g⁻¹·h⁻¹.

2 动力学模型分析

通过处理热重实验得到的数据, 可以得到颗粒的还原转化率及氧化转化率. 转化率计算公式如下.

氧化过程转化率:

$$X = \frac{m - m_{\text{red}}}{m_{\text{oxd}} - m_{\text{red}}} \quad (1)$$

还原过程转化率:

$$X = \frac{m_{\text{oxd}} - m}{m_{\text{oxd}} - m_{\text{red}}} \quad (2)$$

式中 m_{oxd} 为载氧体完全氧化后的质量, m_{red} 为载氧体

被完全还原后的质量 m 为载氧体实时质量.

铁基载氧体与 H_2 的还原反应为典型的气固反应. 根据 Satava 假设理论^[6] 在无限小的时间间隔内, 非等温过程可近似作为等温过程处理. 颗粒的反应速率由下式表示^[7]:

$$\frac{dX}{dt} = f(X) k(T). \quad (3)$$

式中 $f(X)$ 为与反应相关的函数或机理模型 $k(T)$ 可以通过阿伦尼乌斯公式表达:

$$k(T) = A_0 e^{\frac{-E}{RT}}. \quad (4)$$

式中 A_0 为指前因子, E 为反应表观活化能, T 为反应温度, R 为通用气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

采纳多数研究者的数据处理方式, 利用四种常用的反应模型^[8-10] 对实验结果进行拟合, 如表 2 所示. 一级/二级/三级反应模型认为反应在整个载氧体内部进行, 颗粒质量随着时间线性/抛物线/三次方变化. 缩核模型假设反应发生在颗粒外表面, 颗粒随着反应进行而收缩.

采用模型进行动力学分析, 首先要对实验数据进行拟合. 将式 (3) 进行变化得

$$\frac{dX}{f(X)} = k(T) dt, \quad (5)$$

对上式进行积分得

$$g(X) = \int \frac{dX}{f(X)}. \quad (6)$$

对实验数据进行拟合的一种方法是检测 $g(X)$ 随反应时间变化的线性程度. 通过线性拟合得到的斜率即为化学反应速率常数 $k(T)$. 为了得到反应活化能 E 及指前因子 A_0 , 需要在不同的温度下进行线性拟合, 求得截距和斜率即可反算出 E 及 A_0 . 如下式所示:

$$\ln k(T) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A_0. \quad (7)$$

表 2 不同动力学模型

Table 2 Tested reaction models

模型	$f(X)$	$g(X)$
一级反应模型 (M1)	$1 - X$	$-\ln(1 - X)$
二级反应模型 (M2)	$(1 - X)^2$	$(1 - X)^{-1} - 1$
三级反应模型 (M3)	$(1 - X)^3$	$1/2 \times [(1 - X)^{-2} - 1]$
缩核模型 (M4)	$3(1 - X)^{2/3}$	$1 - (1 - X)^{1/3}$

3 结果与讨论

3.1 烧结矿与 Fe_2O_3 比较

为研究烧结矿作为化学链载氧体的可行性, 将其与采用溶解法制备的 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体进行了热重升温实验. 结果如图 1 所示.

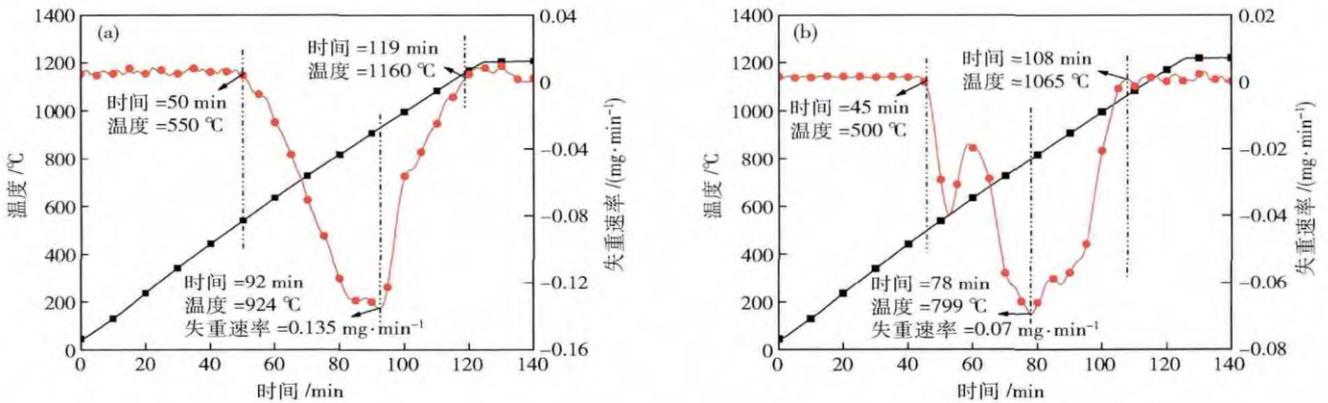


图 1 载氧体还原反应失重速率曲线. (a) 烧结矿; (b) Fe_2O_3/Al_2O_3

Fig. 1 DTG curves for the reduction reaction of oxygen carriers: (a) sintering ore; (b) Fe_2O_3/Al_2O_3

DTG 曲线是表述载氧体失重速率大小的曲线, 失重速率越大对应载氧体的反应越剧烈. 烧结矿在 50 min 开始出现明显失重现象, 对应的反应温度为 550 °C; 而 Fe_2O_3/Al_2O_3 出现失重现象对应的温度为 500 °C, 时间为 45 min. 整个升温过程, 烧结矿最大失重速率为 $0.135 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 接近于 Fe_2O_3/Al_2O_3 最大失重速率 $0.070 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 2 倍. 烧结矿峰值出现的温度为 924 °C, 而 Fe_2O_3/Al_2O_3 峰值出现的温度为 799 °C. 从图中比较可以看出, 烧结矿反应完全所需时间为 69 min, 而 Fe_2O_3/Al_2O_3 对应的时间为 63 min. 除此之

外, 烧结矿的平均失重速率值为 $0.092 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 而 Fe_2O_3/Al_2O_3 平均失重速率值为 $0.041 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$. 从平均失重速率的角度看, 烧结矿的反应性优于自制载氧体.

在相同工况下, 在 950 °C 进行了两种载氧体的氧化还原测试, 如图 2 所示. 在反应初期, Fe_2O_3/Al_2O_3 的还原速率要高于烧结矿, Fe_2O_3/Al_2O_3 反应完全所需时间更短; 但烧结矿的最终转化率可以达到 80% 以上, 高于 Fe_2O_3/Al_2O_3 最终转化率 10 个百分点. 在氧化过程中, 二者都有接近 100% 的完全氧化, 自制

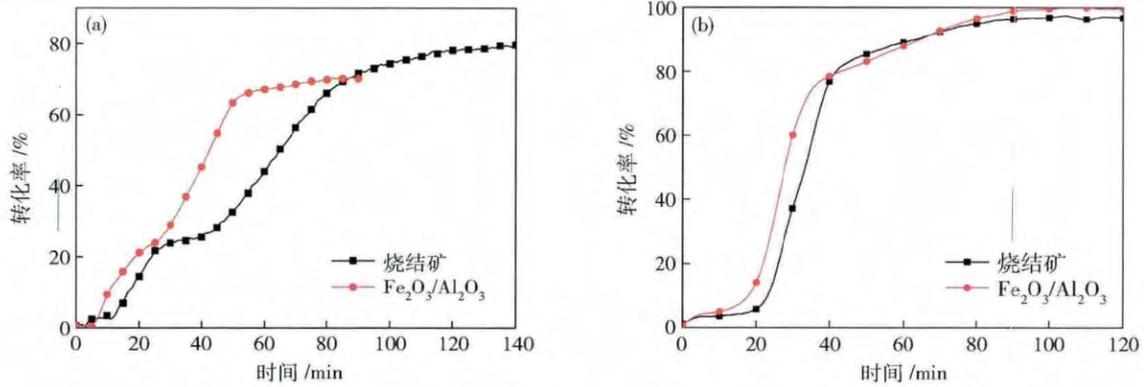
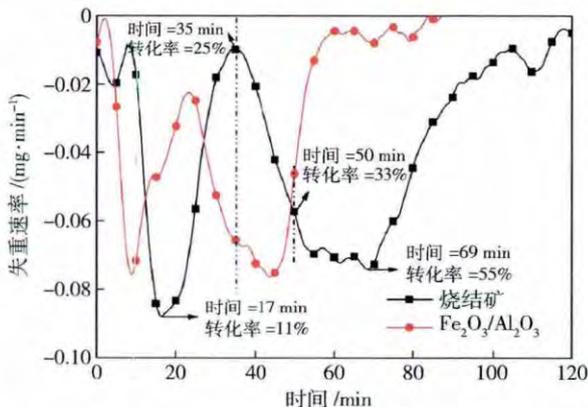


图2 载氧体还原/氧化转化率曲线。(a) 还原过程; (b) 氧化过程

Fig. 2 Conversion of sintering ore and oxygen carrier $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) reduction; (b) oxidation

载氧体的氧化速率和最终氧化转化率略高于烧结矿。

烧结矿及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 还原过程的失重速率曲线如图3所示。结果表明,在还原过程中烧结矿达到最大失重速率的时间与 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 基本一致。烧结矿表现出较好的反应特性,最大失重速率为 $0.087 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,高于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。从图中还可以看出烧结矿与 H_2 还原过程可分为两个阶段:(1)从开始到反应时间 $t=35 \text{ min}$ 的高速反应阶段。在这一段 $t=17 \text{ min}$ 时失重速率达到最大值,对应的曲线转化率为11%,与理论分析 Fe_2O_3 完全转化为 Fe_3O_4 的转化率一致^[7];由于反应 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数非常高^[11],因此反应很容易进行。随后反应速率出现下降,直至反应时间为35 min时,达到最小反应速率,对应的转化率为25%。(2) $t=35 \text{ min}$ 后的第二高速反应阶段。 $t=50 \text{ min}$ 时烧结矿的转化率达到33%,表明 Fe_2O_3 已完全转化为 FeO 。 $t=69 \text{ min}$ 反应速率增加到达第二个峰值,此时反应生成物主要为 Fe 。随着反应的逐步进行,还原气体向内扩散变得更加困难,反应速率也随之降低。当反应结束时仍有部分 Fe 基氧化物无法被还原,因此还原转化率未能达到100%。

图3 载氧体还原过程失重速率曲线($T=950 \text{ }^\circ\text{C}$)Fig. 3 DTC curves of the reduction progress of oxygen carriers ($T=950 \text{ }^\circ\text{C}$)

3.2 反应温度对烧结矿还原过程的影响

图4显示的是在不同温度下($500 \sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$) 烧结矿还原过程的转化率曲线。由图可见,当温度高于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时烧结矿最终转化率均能达到80%,而在低温阶段烧结矿的反应性较差, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时最终转化率只有35%, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时也只有58%。在 $500 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,随着温度的增加载氧体的还原反应速率及最终转化率显著增加。当温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,转化率曲线与 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时相比并无太大变化,而 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的转化速率在反应后期反而出现了下降,其原因可能是由于高温下反应产物 Fe 单质发生烧结或团聚而引起内部扩散阻力进一步增加所致。

3.3 H_2 含量对烧结矿还原过程的影响

图5显示的是 H_2 含量对于烧结矿还原过程的转化率影响。从图中可以看出:当 H_2 体积分数低于40%时,烧结矿与 H_2 的还原反应速率较低,烧结矿完全转化的时间超过100 min;当气体体积分数高于40%时,反应速率明显增加,烧结矿完全转化所需时间小于30 min。

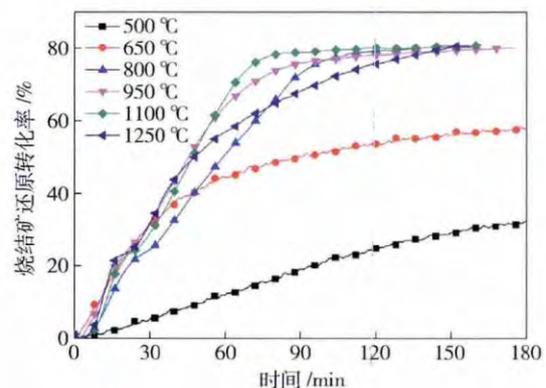


图4 温度对烧结矿还原过程的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the reduction conversion of sintering ore

3.4 烧结矿循环反应性研究

为获得烧结矿的循环反应性,进行了30次还原/

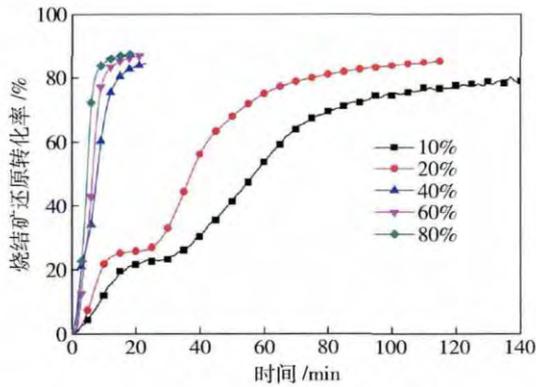


图 5 H₂ 体积分数对烧结矿还原过程的影响

Fig. 5 Effect of H₂ concentration on the reduction conversion of sintering ore

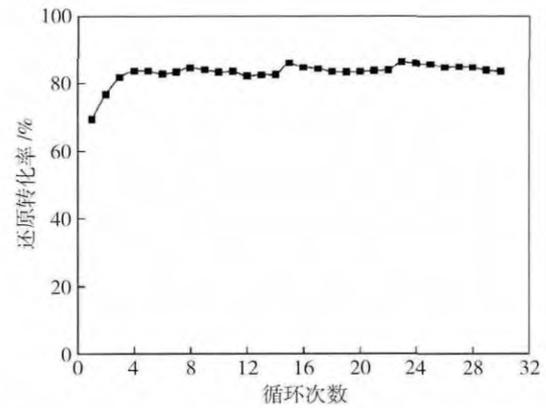


图 7 烧结矿还原转化率随循环次数的变化曲线

Fig. 7 Change in the reduction fraction of sintering ore with cycle index

氧化循环实验结果如图 6 和图 7 所示。

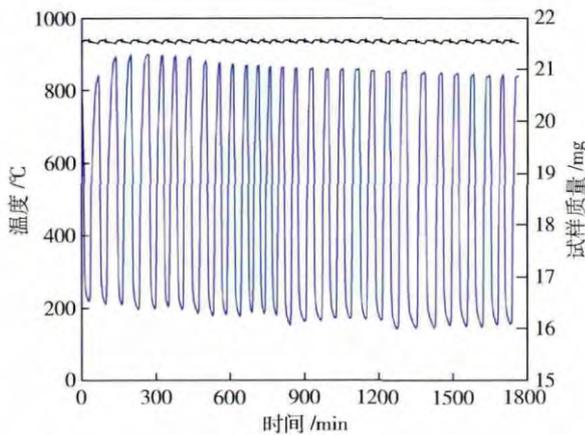


图 6 烧结矿质量随循环反应时间的变化曲线

Fig. 6 Change in the sample weight of sintering ore with cyclic reaction time

由图可见, 烧结矿具有较好的循环反应性. 当反应次数大于 3 时, 烧结矿的循环反应性保持相对的稳定. 烧结矿在前两次循环中最终还原转化率小于 80%, 在初始阶段呈现出较低的反应性, 其主要原因是烧结矿的初始孔隙率较低, 扩散阻力较大, 这在实验中已通过扫描电镜分析所证实^[12]. 随着循环次数的增

加, 颗粒孔隙率得到了提高, 而且颗粒内部的热应力使得颗粒表面形成了微裂纹, 导致还原气体更容易进入颗粒内部. He 等^[13]指出: 微裂纹的出现意味着晶体内部的破裂生成了新的颗粒表面层, 表面原子多为含有自由键不饱和的活跃原子, 反应活性很高. 在多次循环之后, 烧结矿的反应性保持稳定, 意味着其活性元素并没有与惰性载体发生反应, 从而避免了载体中毒和失活现象的产生.

3.5 烧结矿还原过程反应动力学分析

采用表 2 中四种模型对烧结矿与 H₂ 的还原过程进行了动力学分析. 为得到图 2 中所示的不同反应阶段烧结矿的还原动力学参数, 表 3 和表 4 给出了采用不同模型对两段反应中化学反应速率常数的拟合值及其相关系数.

在第一反应阶段(Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO, 还原转化率 < 25%) 采用 M2 及 M3 模型对烧结矿在 500 ~ 1250 °C 间实验数据的拟合线性度较好, 而采用 M4 模型对温度在 650 °C 及 1100 °C 下实验结果的拟合效果也较好, 相关系数接近于 1. 在第二反应阶段(还原转化率 > 25%) 采用 M2 模型在 800 ~ 1250 °C 温度范围内的拟合结果较好, 而 M3 模型在 650 ~ 1100 °C 间的拟合结

表 3 烧结矿还原反应动力学参数 (M1 和 M2)

Table 3 Kinetic parameters for the reduction reaction of sintering ore in Models M1 and M2

T/°C	M1				M2			
	k ₁ /s ⁻¹	R ₁ ²	k ₂ /s ⁻¹	R ₂ ²	k ₁ /s ⁻¹	R ₁ ²	k ₂ /s ⁻¹	R ₂ ²
500	3.680 × 10 ⁻⁵	0.9902	1.128 × 10 ⁻⁵	0.9644	4.288 × 10 ⁻⁵	0.9944	1.583 × 10 ⁻⁵	0.9636
650	2.177 × 10 ⁻⁴	0.9959	5.129 × 10 ⁻⁵	0.9079	6.930 × 10 ⁻⁵	0.9967	1.379 × 10 ⁻⁵	0.8929
800	2.159 × 10 ⁻⁴	0.9817	2.041 × 10 ⁻⁴	0.9192	2.484 × 10 ⁻⁴	0.9847	6.095 × 10 ⁻⁴	0.9468
950	1.786 × 10 ⁻⁴	0.9197	2.128 × 10 ⁻⁴	0.9186	2.083 × 10 ⁻⁴	0.9306	6.011 × 10 ⁻⁴	0.9670
1100	3.157 × 10 ⁻⁴	0.9706	1.767 × 10 ⁻⁴	0.7650	3.622 × 10 ⁻⁴	0.9694	5.478 × 10 ⁻⁴	0.8222
1250	3.298 × 10 ⁻⁴	0.9421	1.653 × 10 ⁻⁴	0.9769	3.812 × 10 ⁻⁴	0.9463	4.796 × 10 ⁻⁴	0.9975

表 4 烧结矿还原反应动力学参数(M3 和 M4)

Table 4 Kinetic parameters for reduction reaction of sintering ore in Models M3 and M4

$T/^\circ\text{C}$	M3				M4			
	k_1/s^{-1}	R_1^2	k_2/s^{-1}	R_2^2	k_1/s^{-1}	R_1^2	k_2/s^{-1}	R_2^2
500	5.017×10^{-5}	0.9961	2.187×10^{-5}	0.9661	1.167×10^{-5}	0.9882	3.369×10^{-6}	0.9640
650	2.902×10^{-4}	0.9836	1.936×10^{-4}	0.9717	6.930×10^{-5}	0.9967	1.383×10^{-5}	0.8922
800	2.870×10^{-4}	0.9858	2.010×10^{-3}	0.9469	6.873×10^{-5}	0.9802	4.845×10^{-5}	0.9020
950	2.439×10^{-4}	0.9399	1.870×10^{-3}	0.9746	5.663×10^{-5}	0.9156	5.138×10^{-5}	0.8944
1100	4.176×10^{-4}	0.9665	1.890×10^{-3}	0.8610	1.006×10^{-4}	0.9707	4.151×10^{-5}	0.7417
1250	4.427×10^{-4}	0.9512	1.520×10^{-3}	0.9623	1.048×10^{-4}	0.9378	3.949×10^{-5}	0.9548

果较好. 从结果中可以看出, 在温度为 650 ~ 950 °C 时, 烧结矿还原过程是典型的气固反应, 温度为反应速率的主要限制因素.

通过四种模型计算得出了烧结矿在 500 ~ 950 °C 相应的还原反应表观活化能 E 及指前因子 A_0 , 如表 5 所示. 在这个温度段, M2 模型在第一反应阶段拟合的线性相关度最高, 得到的活化能值为 $E = 36.018 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与 Son 和 Kim^[14]、Ksepko 等^[7] 研究铁基载氧体得到的 $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{膨润土}$) 及 $33.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) 比较相近. 在第二反应阶段, M4 模型给

出最高线性度, 相关系数 $R^2 = 0.9364$, 表观活化能 $E = 51.176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在此阶段 Fe 的氧化物被还原为 Fe. 较高的表观活化能意味着从 Fe 的氧化物被还原为单质 Fe 更加困难. 当未反应核中的气体扩散阻力很高时, 缩核模型通常被认为是较合适的模型, 已被用于计算微尺度下 Ni 基载氧体与 H_2 的还原过程动力学参数^[15], 并被证明可以较好地拟合小尺寸颗粒 (0.08 ~ 0.15 mm) 的实验数据^[14]. 烧结矿具备低孔隙率、小尺寸等特点, 使得缩核模型可以适用于烧结矿与 H_2 的还原过程.

表 5 500 ~ 950 °C 不同模型模拟动力学参数值及相关系数

Table 5 Kinetic parameters and correlation coefficients of four models between 500 °C and 950 °C

模型	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	A_{01} / s^{-1}	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	A_{02} / s^{-1}
M1	32.058	0.6319	7.743×10^{-3}	55.03	0.9329	6.555×10^{-2}
M2	36.018	0.8566	1.053×10^{-2}	74.858	0.6289	1.015
M3	31.261	0.6219	9.284×10^{-3}	83.589	0.9093	11.159
M4	32.187	0.6332	2.502×10^{-3}	51.176	0.9364	1.066×10^{-2}

4 结论

(1) 烧结矿显示出较好的 H_2 还原反应性, 平均失重速率值为 $0.092 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 高于自制载氧体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; 烧结矿终还原率在 80% 以上, 并能被完全氧化; 在 30 次氧化还原循环后, 载氧体的反应性保持稳定, 具有较好的可再生性.

(2) 烧结矿与 H_2 的还原过程可以根据还原转化率 X 值分为两个阶段, 即 $X < 25\%$ 的第一阶段及 $X > 25\%$ 的第二阶段, 可分别由二阶反应模型(M2) 和缩核反应模型(M4) 来描述.

(3) 通过置信度最高的二阶反应模型(M2) 和缩核反应模型(M4) 得到烧结矿在 500 ~ 950 °C 范围内 H_2 还原过程的动力学参数如下: 第一反应段的表观活化能 $E = 36.018 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A_0 = 1.053 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; 第二阶段的表观活化能 $E = 51.176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A_0 = 1.066 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

参 考 文 献

- [1] Song T, Shen L H, Xiao J, et al. Characterization of hematite oxygen carrier in chemical-looping combustion at high reduction temperature. *J Fuel Chem Technol*, 2011, 39(8): 567
(宋涛, 沈来宏, 肖军, 等. 铁矿石载氧体化学链燃烧高温还原表征. 燃料化学学报, 2011, 39(8): 567)
- [2] Xiao R, Zhang S, Zheng W G, et al. Chemical-looping combustion with iron-based oxygen carriers. *J Combust Sci Technol*, 2011, 17(2): 97
(肖睿, 张帅, 郑文广, 等. 基于铁矿石载氧体的化学链燃烧. 燃烧科学与技术, 2011, 17(2): 97)
- [3] Chen D Q, Shen L H, Xiao J, et al. Experimental investigation of hematite oxygen carrier decorated with NiO for chemical looping combustion of coal. *J Fuel Chem Technol*, 2012, 40(3): 267
(陈定千, 沈来宏, 肖军, 等. 基于镍基修饰的铁矿石载氧体煤化学链燃烧实验. 燃料化学学报, 2012, 40(3): 267)
- [4] Gu H M, Shen L H, Xiao J, et al. Cycle experiments on chemical looping combustion of coal using potassium-improved iron ore as oxygen carrier. *J Fuel Chem Technol*, 2012, 40(8): 927
(顾海明, 沈来宏, 肖军, 等. 基于钾基修饰的铁矿石载氧体的煤

- 化学链燃烧循环实验. 燃料化学学报, 2012, 40(8): 927
- [5] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci*, 2012, 38: 215
- [6] Sun X Y, Xiang W G, Tian W D, et al. Kinetics of chemical looping hydrogen generation using Fe_3O_4 as oxygen carrier. *J Combust Sci Technol*, 2011, 17(6): 534
(孙小燕, 向文国, 田文栋, 等. 基于 Fe_3O_4 的化学链制氢动力学特性. 燃烧科学与技术, 2011, 17(6): 534)
- [7] Ksepko E, Sciazko M, Babinski P. Studies on the redox reaction kinetics of Fe_2O_3 - $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ oxygen carriers. *Appl Energy*, 2014, 115: 374
- [8] Abad A, Gayán P, Diego L F, et al. Fuel reactor modelling in chemical-looping combustion of coal: 1. Model formulation. *Chem Eng Sci*, 2013, 87: 277
- [9] García-Labiano F, Diego L F, Gayán P, et al. Fuel reactor modelling in chemical-looping combustion of coal: 2. Simulation and optimization. *Chem Eng Sci*, 2013, 87: 173
- [10] Noorman S, Gallucci F, Annaland M S, et al. A theoretical investigation of CLC in packed beds: Part 1. Particle model. *Chem Eng J*, 2011, 167: 297
- [11] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical looping combustion of methane with inherent separation of CO_2 . *Fuel*, 2001, 80: 1953
- [12] Yin X J, Liu X L, Wang N S, et al. Study on sintering ore particles used as an oxygen carrier in chemical looping combustion // *Academic Annual Meeting of Chinese Society of Engineering Thermophysics*. Xi'an, 2014: 65
(尹晓军, 刘训良, 王乃帅, 等. 烧结矿颗粒作为化学链燃烧载氧体的可行性研究 // 中国工程热物理学会年会论文集. 西安, 2014: 65)
- [13] He F, Wang H, Dai Y N. Application of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite particles as oxygen carrier of chemical looping combustion. *J Nat Gas Chem*, 2007, 16: 155
- [14] Son S R, Kim S D. Chemical-looping combustion with NiO and Fe_2O_3 in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2689
- [15] Ishida M, Jin H G, Okamoto T. A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion. *Energy Fuels*, 1996, 10: 958