

## Mechanisms and suppression methods for attrition and carbon deposition of oxygen carriers in chemical looping combustion

Ying HU, Xuefeng YIN\*, He CHANG, Xueyan FENG, Zejia WANG, Xuehui HAO, Zhijuan GUO

State Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Waste Recycling in Inner Mongolia Autonomous Region, Department of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot, Inner Mongolia 010021, China

**Abstract:** The formation of carbon deposition causes the oxygen carrier (OC) to not fully contact with the fuel, and the attrition causes the loss of oxygen carriers, which seriously disturb the normal operation of chemical looping combustion (CLC). Cyclic combustion efficiency of oxygen carriers is closely related to the cost of CLC technology, and it is an important part of its near commercialization. The basic concepts, devices, reaction conditions, fuel composition and reaction process of CLC were introduced in this work. Two major problems in current CLC research were analyzed and summarized. The main contents included that: (1) prolonging the cycle life cycle of oxygen carriers providing combustion oxygen demand, (2) under the optimum reaction conditions, the mechanism of carbon deposition and the measures to solve the oxygen loss caused by carbon deposition were analyzed. Firstly, the oxygen carrier's selection, preparation methods and characteristics briefly were introduced. Different oxygen carriers had their own advantages and disadvantages, it should select suitable oxygen carriers for different fuels. The attrition analysis of oxygen carriers point was carried out. Analysts believed that with industrial significance a way to select qualified oxygen carriers materials based on attrition resistance. Secondly, the reaction mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the precursor of carbon black deposit were analyzed in detail by analyzing the detailed reaction in the whole process of CLC. It was concluded that the carbon deposit was mainly caused by the reaction of hydrocarbons pyrolyzed by fuel with oxygen carriers and Boudouard reaction. The corresponding solutions for different types of carbon deposit were proposed. Among them, the combination of steam injection and carbon dioxide reflux injection was promising. On this basis, the potential research needs in this field were also discussed. To improve the cycle period of oxygen carriers and restrain carbon deposition, future research should focus on the characterization and reactivity of carbon deposition on the surface of oxygen carriers, the cyclic growth model of oxygen carriers under optimal combustion conditions and the reaction mechanism of particles, as well as the exploration of new technologies for coupling removal of carbon deposition.

### Key learning points:

- (1) Abrasion and carbon deposition of oxygen carriers were urgent problems to be solved in CLC process.
- (2) According to the analysis of attrition OC method for selecting OC attrition resistant materials was proposed.
- (3) The main reactions of carbon deposition were pyrolysis and Boudouard reaction.
- (4) A new method combining traditional steam injection with new CO<sub>2</sub> reflux injection was expected to be an effective way to solve the problem of oxygen-carrying volume carbon.

**Key words:** chemical looping combustion; oxygen carrier; attrition; carbon deposition; polycyclic aromatic hydrocarbons

收稿: 2019-04-25, 修回: 2019-09-05, 网络发表: 2019-11-13, Received: 2019-04-25, Revised: 2019-09-05, Published online: 2019-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21767019); 内蒙古高校科技资助项目(编号: NJZZ17002)

作者简介: 胡颖(1996-), 女, 甘肃省武威市人, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: 18845028693@163.com; 尹雪峰, 通讯联系人, E-mail: 107981216@qq.com.

**引用格式:** 胡颖, 尹雪峰, 常和, 等. 化学链燃烧中载体磨损和产生积碳的机制及抑制方法. 过程工程学报, 2020, 20(5): 493-502.

Hu Y, Yin X F, Chang H, et al. Mechanisms and suppression methods for attrition and carbon deposition of oxygen carriers in chemical looping combustion (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(5): 493-502, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219188.

# 化学链燃烧中载氧体磨损和产生积碳的机制及抑制方法

胡颖, 尹雪峰\*, 常和, 冯雪岩, 王泽佳, 郝雪晖, 郭志娟

内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古自治区环境污染控制与废物资源化重点实验室, 内蒙古自治区 呼和浩特 010021

**摘要:** 磨损和积碳的产生都严重干扰化学链燃烧(CLC)的正常运行, 磨损可造成载氧体的损耗, 积碳可导致载氧体与燃料不能充分接触。载氧体的循环燃烧效率与 CLC 技术成本密切相关, 是其进入商业化的关键。本工作针对载氧体的磨损和积碳抑制这两大主要问题进行了分析总结。阐述了 CLC 过程发生的详细反应及形成炭黑型积碳前驱物多环芳烃机制, 总结了应对的可行方法, 其中联合水蒸气和 CO<sub>2</sub> 喷射具有很好的前景。并在此基础上讨论了该领域的潜在研究需求。

**要 点:**

- (1) 载氧体的磨损和积碳是 CLC 工艺目前急需解决的问题。
- (2) 针对载氧体 OC 的磨损分析提出了一种选择耐磨 OC 材料的方法。
- (3) 积碳形成的主要反应是热解和 Boudouard 反应。
- (4) 联合传统的水蒸气喷射和新型的 CO<sub>2</sub> 回流喷射为一体的新方法有望成为解决载氧体积碳问题的有效方法。

**关键词:** 化学链燃烧; 载氧体; 磨损; 积碳; 多环芳烃

中图分类号: TQ038 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2020)05-0493-10

## 1 前言

随着 21 世纪工业化发展, 能源的有效利用和污染物的减排是当下亟待解决的重大问题, 尤其是化石能源的燃烧利用及其伴随的大量烟气的污染, 空气中 CO<sub>2</sub> 的大量积累所引发的环境问题愈发严峻。气候变化的原因错综复杂, 是众多因素相互制约并互相影响的综合表现, CO<sub>2</sub> 作为温室气体的一种, 与全球温度骤升密切相关。目前已经发展了较多的碳捕集(Carbon Capture and Storage, CCS)技术应对这些问题, 如在燃烧前洗脱/改变燃烧方式及燃烧后的吸附捕集等, 均能减少一定污染, 但许多方法的收效与成本相去甚远, 如捕集过程的成本约 70%<sup>[1]</sup>。近年, 我国大力发展新的低成本 CCS 技术, 其中化学链燃烧(Chemical Looping Combustion, CLC)技术有望成为减少 CO<sub>2</sub> 捕集成本的有效方法。CLC 技术的核心是通过改变当前的燃烧方式提高燃料利用率的同时高效捕集高纯度 CO<sub>2</sub>, 其中循环载氧体(Oxygen Carrier, OC)起关键作用, 其利用氧化反应将氧输送至被燃体, 再通过还原反应循环利用<sup>[2]</sup>。

CLC 技术还未商业化, 但对其与发电厂集成的实验测试和模拟研究表明, CLC 技术比其他所有 CO<sub>2</sub> 捕集技术更具潜力<sup>[3]</sup>。该工艺可用燃料较广, 气态(如合成气、天然气和丙烷)、液态(如柴油、沥青和重油)或固态(如煤、生物质和焦炭)均可。以往的研究和综述只讨论了不

同类型燃料的工艺、不同类型 OC 间的筛选比较及改良 OC 性能, 忽略了其产生积碳的本质原因。本工作就这一问题进行了大量的资料汇总和研究, 主要集中于载氧体积碳前驱物 PAHs 的形成机理及积碳的抑制方法, 试图找出解决载氧体循环的更高效有利的办法。针对目前研究中 CLC 技术所面临的两大问题: OC 的磨损和积碳的形成, 对其产生机理、形成过程、对燃烧进程的影响及预防和抑制措施等分别进行了详细分析和总结, 以此对解决 CLC 技术实际应用中 OC 的循环利用、燃烧性能的优化和工艺设计等方面提供参考。

## 2 化学链燃烧

化学链燃烧技术是将传统燃料与氧混合的燃烧分为两个气固反应, 燃料与空气不直接接触, 利用中间物载氧体联结氧和燃料, 以此进行燃烧并能高效捕集 CO<sub>2</sub> 的方法。因此其基本的工艺设计、运行参数和性能优良的 OC 的选择制备等方面的研究尤为重要。

### 2.1 CLC 工艺

CLC 工艺分为两步燃烧, 包括两个相互连接的流化床反应器, 如图 1 所示, 由空气反应器(Air Reactor, AR)和燃料反应器(Fuel Reactor, FR)组成。空气中的氧气进入 AR, 与其中的 OC (多为金属氧化物)发生氧化反应, 再由 OC 载氧进入 FR 中燃烧, 此过程主要产生的气体是 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 蒸汽经冷凝净化, 可得到高浓度且易于

储存运输的二氧化碳流。在 FR 中消耗了氧的 OC 经还原后再回到 AR 中重新载氧, 进入新一轮的循环。

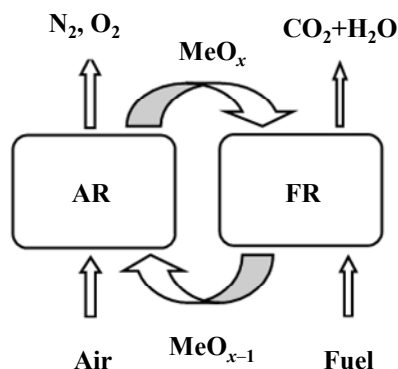


图 1 化学链燃烧原理示意图

Fig.1 Principle schematic diagram of chemical looping combustion

由于参与反应的燃料不与空气中的氧直接接触<sup>[4]</sup>, 因而工艺的设计尤为重要, 是其工业化的基础。高性能的 CLC 需在 OC 和空气间具有良好的气固接触。互连流化床是 CLC 技术中运用较多的一种, 具有良好的气固接触、均匀的反应温度、良好的传质和传热、高的反应速率和吞吐量、灵活的固体循环和较小的占地面积等优势。系统的设计首先需考虑燃料/空气与固体接触网间应有足够的接触时间, 以实现最大的转换; 其次, 固体循环速率也是重要参数之一, 应传递足够燃烧和维持热平衡所需的氧和热量。反应器的设计、建模、质量和能量平衡及流体动力学分析等, 在之前的研究中已有报道。Lyngfelt 等<sup>[3]</sup>提出了一种用于 AR 的高速提升管和用于 FR 的低速流化床(Fluidized Bed, FB)反应器。Ryu<sup>[5]</sup>为 OC 的连续反应建立了小型 CLC 热单元, 测试了 OC 的性能并揭示了 CLC 技术的原理, 指出 OC 颗粒的成本相对较大, 应在反应器系统中尽量减少接触网的数量, 并提出将烟气回流与氧气混合参与氧化。针对反应器的研究也很多, 如涂层整体式反应器、填充床及固定床等<sup>[6]</sup>。

不同于其他成熟的 CO<sub>2</sub> 捕集技术, CLC 步入商业化阶段还缺乏一些动力。大规模推广更成熟的 CO<sub>2</sub> 捕集技术可能会转移人们对 CLC 的兴趣, 而 CLC 作为一种新型技术, 在气体分离和避免能源损失方面具有独特的潜力。此外, 该工艺所有过程均在标准系统设备中进行, 技术风险低。目前 CLC 的商业化主要取决于 OC 的性能及成本, 目前几乎所有的研究都集中在特定类型的反应器配置和 OC 特性等方面, 由于对整个工艺循环运行

数据的缺乏, 不足以确保在长期循环过程中 OC 的性能和工艺的长期稳定性。因此, 这些结果在大规模商业过程中还不具有普适性, 实现平稳可靠运行仍存在一些技术障碍和限制<sup>[7]</sup>。因此, 应在 CLC 热装置的设计和运行优化等方面做更多的实验研究, 通过分析不同类型 OC 的性能、反应速率、固体和气体的转化率、气体产量、固体循环速率、操作条件和工艺参数(如温度和压力、气体速度和床层存量)等, 针对不同类型的燃料进行工艺的优化设计和工业化运行分析<sup>[8-10]</sup>。对 CLC 的燃料和空气反应器的建模开发也有利于该工艺的设计、放大和优化。

## 2.2 载氧体

目前对 CLC 工艺的研究大都集中在寻找开发合适的 OC 材料上。OC 是影响整体系统性能的关键因素, 其反应性对需氧量和 CO<sub>2</sub> 捕集率有一定影响。合适的 OC 必须具备多种特性, 如足够的输氧能力、利于燃料转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的热力学条件、良好的热稳定性、还原和氧化的高反应性, 减少反应器中的固体存量、可忽略的碳沉积、良好的流态化特性(低结块倾向)、较强的耐磨性、成本低及环保等<sup>[8]</sup>。对不同的燃料(如模拟煤挥发物、褐煤、烟煤和无烟煤)进行实验后, 发现 Ni, Fe, Mn 和 Cu 等的氧化物是目前较好的 OC 材料, 但各自也存在优劣。

镍基氧载体的反应活性较高, CO<sub>2</sub> 捕集率也很高, 但在固体燃料燃烧中, 易被煤分中所含的硫钝化且价格较昂贵, 因此在固体燃料燃烧中不建议使用镍<sup>[11]</sup>。镍基载氧体在与 CH<sub>4</sub> 等含碳燃料反应时, 比铁基或铜基 OC 更易形成积碳, 原因是 NiO 被还原后形成的金属 Ni 对 CH<sub>4</sub> 具有较高的催化分解作用。当镍基 OC 中的氧消耗达 80%后, 镍基 OC 的催化性能进一步提升, 使 OC 表面形成大量的积碳<sup>[12]</sup>。

混合金属氧化物有时能比单金属氧化物提供更优的特性。如低成本的天然矿物钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>), 其可回收性较高, 且纯钛铁矿有良好的输氧能力<sup>[13]</sup>, 由于其成本低、反应活性高, 常与固体燃料一起使用。此外, 对优化 OC 性能的研究也很多。如钛铁矿具有氧转运和催化活性, 主要是钛铁矿中所含铁的氧化还原状态主导了其活性。如果铁以较低的氧化状态(如 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>0</sup>)存在, 则钛铁矿的催化活性更高; 而如果铁以较高的氧化状态(即 Fe<sup>3+</sup>)存在, 则氧转运能力占主导地位。因此可通过活化诱导钛铁矿的活性, 将新鲜的钛铁矿暴露在至少 800 °C 的交替氧化还原条件下, 使钛铁矿微粒的多孔性增加, 铁向微粒表面迁移富集, 但在循环流化床中这些

富集在表面的铁会发生损失<sup>[14]</sup>,导致 OC 颗粒的强度和输氧量逐渐降低<sup>[15]</sup>。Adanez 等<sup>[11]</sup>基于钠、钾、钙等材料对天然赤铁矿进行了改性,表明改性后的铁基载氧体的含氧量、反应性和碳转化率均增大。此外,与钛铁矿相关的研究<sup>[16]</sup>中发现,在生物质蒸汽气化的第三转化阶段,使用催化剂或中等催化活性的催化剂是减少 PAHs 生长的有效途径。因此,可在商业规模的流化床生物质气化炉中使用天然催化剂作为床料,尽管天然催化剂的催化活性比合成催化剂更低。对于双流化床气化炉,床料的选择应考虑物料的输氧能力,如果能达到预计氧气输送效果,也可使用天然存在的低氧气输送能力的催化剂。

为减少 CLC 反应中积碳的形成, Jin 等<sup>[17]</sup>研究了双金属 CoO-NiO/YSZ 的 OC 材料,发现使用钴可减少碳沉积,推测可能是镍、钴之间形成的固溶体改变了碳形成反应的自由能,导致碳沉积减少。有类似研究<sup>[18]</sup>发现,与纯赤铁矿载氧体相比,加入镁后产生的积碳更少。其他研究<sup>[16,19]</sup>发现 CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合 OC 与铁基 OC 相比积碳较少,原因可能是 CuO 的加入增大了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分散性,同时加快了 CO 在 OC 表面的脱附,有效抑制了积碳的形成。但 CuO 的热稳定性较差且易烧结,难以维持 CLC 高效持久的运行。因此寻找到合适的双金属复合材料作为 OC 是较大的突破。

锰矿石也是一种低成本的氧载体材料,比钛铁矿具有更高的碳气化率和 CO<sub>2</sub> 捕集率,锰矿石与 H<sub>2</sub> 和 CO 的反应性更高,其释放的钠和钾对反应具有催化作用,燃烧效率较高<sup>[20]</sup>。在钛铁矿中添加少量锰矿能极大地提升 OC 的碳气化率,且不影响 FR 中燃料的转化,这种合成的氧载体具有更良好的性质,如反应活性、热稳定性和机械强度提高,反应速度和转化率增大,碳沉积和 OC 中毒减少,成本降低。近期还发现了一些耐磨性较好的锰矿石,使这种低成本材料的研究更有价值。

与 Fe 或 Mn 基载氧体相比,硬石膏(CaSO<sub>4</sub>)的输氧量更高,但硬石膏矿的反应性较低,且 CaSO<sub>4</sub> 与 CaS 发生氧化还原时会释放硫化物。因此,在硬石膏矿中可加入石灰石(CaCO<sub>3</sub>)与煤中的硫发生反应,生成 CaSO<sub>4</sub> 氧载体,避免了硫释放引起的问题<sup>[21]</sup>。

不同的制备过程所得的 OC 性能也有所不同,金属氧化物在惰性材料支撑物上的分布及它们之间可能的相互作用都会影响连续氧化还原循环中 OC 的反应性和稳定性。目前已有多种 OC 的制备方法,如喷雾干燥法、浸渍法、微乳液法、溶胶-凝胶法、机械混合法、共沉淀法、冷冻成粒法和燃烧法等。喷雾干燥法和浸渍法适用于大范围制备,浸渍法通过多次浸渍可使活性组分的负

载量增多,所制备的 OC 反应活性很高且具有良好的循环稳定性;机械混合法操作相对简单,一般制备的 OC 化学稳定性良好且机械强度较高;溶胶-凝胶法和燃烧法具有良好的可重现性,结晶度和纯度也相对更好,溶胶-凝胶法通过水解、缩聚、凝胶化、干燥及煅烧等过程制备 OC,其工序简单,制备的 OC 具有良好的反应性、粒度均一且纯度较高,但制备所用原料的成本较高,也有一定的毒性;微乳液法和共沉淀法所制备的颗粒尺寸较小,共沉淀法因制备过程中各组分沉淀的浓度和速度不同,难以控制活性组分与惰性载体的比例,所以很难进行大规模的工业化生产;冷冻成粒法制备的 OC 虽活性和机械强度较高,但工序繁琐、成本较高,且抗积碳的性能较差<sup>[22,23]</sup>。因而工业上常用喷雾干燥法、浸渍法和机械混合法制备 OC。

综上所述,高性能 CLC 工艺的设计需要 OC 和气体间具有良好的气固接触,而互连流化床因其具备的各项优良指标在目前 CLC 技术中运用较多。合格的 OC 同样需要满足低成本、高反应性、高输氧量、耐磨且不易积碳等条件,且不同的 OC 各有优缺点,如固体燃料燃烧中不建议使用镍基而常用铁基,应针对不同的燃料选择合适的 OC。合适的双金属复合材料作为 OC 可能在减少积碳并提高燃烧性能等方面有较大突破。

### 3 CLC 技术目前存在的主要问题

除工艺设计和 OC 的选择制备等方面的研究和数据资料外,CLC 作为一项新型燃烧设计和 CO<sub>2</sub> 捕集技术,其在商业化之前还存在一些较难突破的问题。本工作主要对 OC 的磨损和积碳进行了分析:(1) 通过对 OC 的磨损分析并利用适当的模型预测和减少磨损,延长其生命循环周期;(2) 通过对形成积碳的相关机制分析,从源头减少或切断积碳的发生,以减小或避免积碳对 OC 性能的影响及 OC 的损耗。

#### 3.1 磨损

在 CLC 技术中,磨损是 OC 颗粒的一个主要缺点,磨损是评估流化床反应器的一个重要特性,它是由 OC 自身特性和系统的流态化环境共同决定的。对颗粒磨损的研究较广泛, Scala 等<sup>[24]</sup>的研究中描述了颗粒在流化床燃烧室中受到的主要机械磨损类型(磨损,碎裂,崩解和分裂),指出了每种磨损类型后产生的典型粒径分布(Particle Size Distribution, PSD)曲线。根据颗粒之间的碰撞速度,磨损模式从表面磨损到分裂不等。当颗粒在低速运动下受到摩擦或碰撞时,会发生表面磨损,主要发生在流化床的密相区,由于表面的磨损会产生非常细小的颗粒。当碰撞能很高时,粒子就会碎裂,机械破碎发

生在射流区,此外,颗粒材料的温度梯度和化学反应也可能导致颗粒碎裂<sup>[25]</sup>。从力的角度分析,固体颗粒在循环过程中受到热力、化学力或机械力时会发生磨损:热力是粒子在温度变化中的热胀冷缩引起的;化学力是由化学反应引起的晶格结构变化产生的;而机械力是颗粒外部所施加的力引起的,如压缩、拉伸等<sup>[26]</sup>。米鹏等<sup>[27]</sup>的研究中,以断裂和剥层两种机制为依据,使用低温流化床的磨损测试研究了复合型 OC 的磨损规律。

目前,已有很多研究着力于对磨损的模拟。Bayham 等<sup>[26,28]</sup>建立了一种基于摩擦学规律推导出的假设磨损模型(Archard 模型),对于已知硬度、磨损常数等磨损特性的材料,根据滑动距离和施加的力可计算磨损体积,以此推导颗粒固体的磨损率预测磨损。该模型的不足之处是需从 Archard 模型中确定磨损系数。Nazanin 等<sup>[25]</sup>提出了一种改进的 CFD-DEM (Computational Fluid Dynamics-Discrete Element Method)颗粒磨损模型,可预测流化床固体颗粒的破碎,并监测破碎对流态化及磨损本身的影响。用赫兹接触引力和威布尔分布分别推导颗粒的受力和断裂概率<sup>[29,30]</sup>。结合 CFD 和 DEM 两种模型计算了磨损后颗粒碎片随时间和空间的尺寸分布、破碎速率和位置等。该模型模拟步骤为通过计算颗粒受力、破碎概率、确定子颗粒尺寸及用子颗粒替代破碎颗粒。由于射流区产生的高速冲击力,在最初几秒钟内破碎率很高,随后的一段时间内呈线性增加,最后由于颗粒上的平均受力减小,抑制了较小颗粒的磨损,破碎停止<sup>[31]</sup>。研究结果显示该模型在预测空隙率分布和床层流体力学方面具有较高精度<sup>[25]</sup>。

为减小磨损,材料的选择至关重要。Cabello 等<sup>[32]</sup>首次提出了一种基于耐磨性选择合格 OC 材料的方法,评估了 23 种 OC 的耐磨性。对样品材料进行压碎强度实验,强度高于 1 N,再进行 AJI(Air Jet Index)-ASTM 标准实验;强度低于 1 N,则修改材料(支撑物、制备方法、煅烧条件等)提高强度。如果 AJI 值低于 5%,则在连续的 CLC 设备中评估氧载体,直到其磨损率稳定为止。在此过程中,定期提取氧载体颗粒重复测量 AJI。为使磨损值可靠,AJI 应为一个稳定值;如果 AJI 值仍低于 5%,则被视为有资格进行 CLC 工艺升级的下一步。但该方法无法完全确保所选材料在磨损方面具有适用于大型 CLC 装置的理想性能,因为大型设备中的流化条件可能与小型实验设备不同,且试装置的运行时间是有限的,没有经验证据表明 OC 颗粒能有效维持其预期寿命。AJI-ASTM 对长期 CLC 操作的颗粒实验可作为标准筛选工具,预测 OC 的磨损行为,以作为其在工业规模上潜在使用的指导<sup>[32]</sup>。

### 3.2 积碳

根据 FR 中不同的燃料和操作条件,CLC 中可能的积碳形成反应有热解或甲烷裂解(如果 CH<sub>4</sub> 是燃料)和 Boudouard 反应<sup>[4,33]</sup>,Boudouard 反应是放热过程,一般发生在较低温度下,而热解或甲烷裂解是吸热过程。在 CLC 系统中可通过对 OC 抗积碳的能力评估其整体性能。碳的沉积阻碍了 OC 与燃料的充分接触,甚至堵塞孔道,导致 OC 的衰变,从而降低循环寿命,也降低了燃烧反应的活性和效率。此外,含有积碳的 OC 进入 AR 后,积碳与空气中的氧反应生成 CO<sub>2</sub>,也降低了系统的碳捕集率。

产生积碳的因素较多,其中燃料本身、OC 的活性成分和制备方法以及反应条件等起主要作用。需了解积碳的形成机制,并确定系统需执行的操作参数,以减少或避免碳沉积。Ryu<sup>[5]</sup>报道了镍基和铁基接触网上的碳沉积,得出碳沉积主要由布杜德反应引起,在相同条件下,镍基接触网上的碳沉积量大于铁基接触网上的碳沉积量。此外,高温可降低镍基载氧体上碳的形成,900 °C 时可完全去除沉积碳。但在选择较高工作温度时应注意,因为温度较高会导致金属烧结和相变。

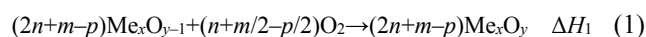
综上所述,颗粒的磨损是由 OC 自身特性和系统的流态化环境共同决定的。通过 Archard 假设磨损模型可预测特定条件下特定 OC 的磨损情况。改进后的 CFD-DEM 颗粒磨损模型,可预测流化床固体颗粒的破碎并监测破碎对流态化及磨损本身的影响。通过磨损分析提出了一种选择耐磨材料的参考方法。积碳主要是由于热解(或甲烷裂解)和 Boudouard 反应产生的。不同的载氧体、燃料、工艺条件和运行参数等,发生积碳的状况也不同,因此需要对积碳的形成机制进行分析,以提出更有针对性的解决方案。

## 4 积碳的形成机制

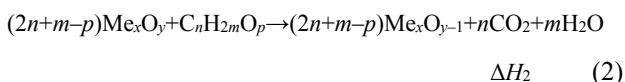
积碳伴随着整个燃烧过程一起进行,其产生形式复杂且难以独立分析。为了能更全面地认识和了解积碳的来源及形成途径,需详细分析 CLC 系统的整个工艺过程所发生的反应,并在此基础上追根溯源,找到解决方法。

### 4.1 CLC 反应

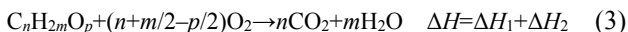
CLC 的工艺大体上可看作是两个燃烧器 AR 和 FR 的联合反应,因此,分别对这两个反应器进行分析,总反应式如下,在 AR 中:



在 FR 中:

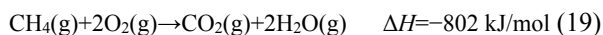
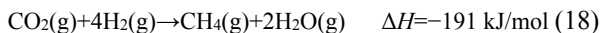
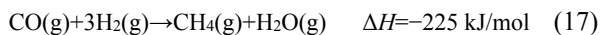
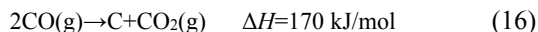
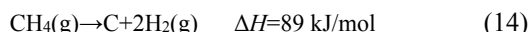
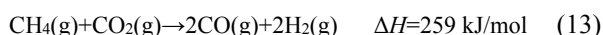
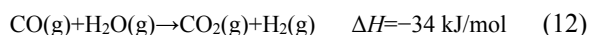
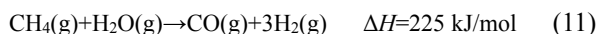
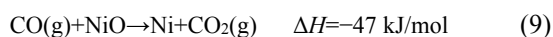
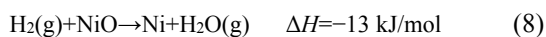
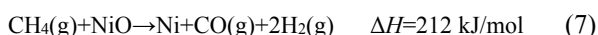
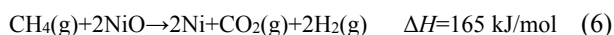
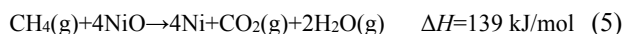
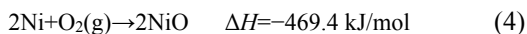


总 CLC 反应式即传统的燃烧反应式:



其中,  $\Delta H$  为反应焓变。

对于详细的 CLC 反应炉内燃料和 OC 进行氧化还原的循环燃烧过程, 以  $\text{CH}_4$  为燃料、镍基 OC 为例<sup>[2,18]</sup> 展开详细反应分析如下:

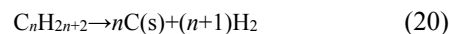


可近似忽略一些可能的中间产物(如自由基), 只关注主反应和一些副反应(尤其是 FR 中的分解重整)分析整个 CLC 过程。镍基载氧体可催化 FR 中的蒸汽重整反应[式(11)], 一定条件下蒸汽重整转化  $\text{CH}_4$  的机理可能比直接转化  $\text{CH}_4$  为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  更重要。由于镍的催化活性, 在甲烷分解过程中[式(14)]及 Boudouard 反应[式(16)]中都可能促进碳的生成, 形成的碳可被蒸汽气化或被氧气氧化。 $\text{CH}_4$  可首先转化为  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$ , 而  $\text{CO}$  被氧化为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  被氧化为  $\text{H}_2\text{O}$ , 可将  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作为  $\text{CH}_4$  在 CLC 系统中燃烧的直接产物。对于不同的燃料和 OC, 燃烧器内的反应虽千差万别, 但其原理都有相通之处, 以此为基础对积碳的形成机制进行重点分析。

#### 4.2 积碳前驱物 PAHs 的生成机制

煤作为燃料时, 其热解产生的烃类可能与 OC 反应而形成积碳, 如式(20);  $\text{CH}_4$  或  $\text{CO}$  为燃料时, 碳的沉积

主要是  $\text{CH}_4$  的热解[式(21)]和 Boudouard 反应[式(22)]。其中式(20)和式(21)是热解反应, 随温度升高热解速率加快, 积碳量增加; 而式(22)是放热过程, 随温度升高生成积碳的速度减慢。



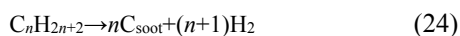
对于 Boudouard 反应产生积碳的过程, 本质上是作为 OC 的过渡金属原子(如 Fe, Cu, Mn 等)与反应中产生的  $\text{CO}$  发生催化分解。有关  $\text{CO}$  分解的研究<sup>[34-36]</sup>发现,  $\text{CO}$  的键能(10 eV)均大于其在铁氧化物表面分解反应所需的活化能, 即  $\text{CO}$  的分解必须克服反应活化能才能进行。随着铁氧化物还原程度的变化, 有一个反应的临界点, 即在还原程度为 33.3%(对应  $\text{FeO}$ )时活化能最小, 仅为 0.64 eV, 此时 OC 表面的过渡金属原子催化活性高, 利于  $\text{CO}$  催化分解, 从而形成积碳。当然金属不同的表面晶型, 其反应性也有较大差异, 如  $\text{FeO}$  的(001)表面的还原程度高于 33.3%后就能导致积碳生成, 而在(104)表面还原程度高于 60%后, 积碳反应才容易发生。

在燃烧环境中, 小前驱体分子向大分子多环芳烃(PAHs)的生长受到燃烧化学研究的持续关注。PAHs 通常被认为是烟尘颗粒的前体, 是不完全燃烧过程的副产品, 对人类和环境有害<sup>[37]</sup>。人为活动是大气中 PAHs 的主要来源, 研究 PAHs 的形成途径并建立烟灰颗粒形成模型, 有助于减少污染控制和积碳的形成。对 PAHs 的认识及燃烧模型的预测主要基于两方面: (1) 对“第一芳香环”的产生机理的研究; (2) 从小分子化合物向大分子的 PAHs 转化积累过程的详细探究。

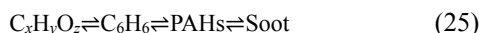
近期有研究<sup>[38]</sup>发现, 晶格氧和  $\text{OH}\cdot$  能降解 OC 的部分沉积碳, 经重整转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ , 与形成积碳的反应相同, 这些过程也可被 OC 催化加快, 而最终积碳是否形成取决于反应综合平衡后的结果。由于元素碳难以被晶格氧和  $\text{OH}\cdot$  降解, 表明积碳中碳素的形态复杂, 如含有各种性质完全不同的有机、无机的碳化合物。所以还需对积碳中各类碳素进行分类, 并研究其特性及组分比例, 以此更准确有效地控制。之前的研究<sup>[37,39]</sup>中, 对燃料燃烧开始到最终产生在烟气中的固体颗粒物, 根据性质将形成的积碳分为三类: 元素碳(Element Phase Carbon)、无机的炭焦(Char)、有机的高环芳香族化合物炭黑(Soot)。其结构随分子量增大由松散的元素碳到致密的炭黑, 炭焦介于二者之间。其中炭焦的反应机制为



炭黑是一种脱氢产生的超高环化合物[式(24)], 与石墨烯类似, 稳定且难以像元素碳和炭焦可被水蒸气反应去除, 同时还可能存在被 OC 催化形成碳纳米管类超稳定化合物的风险, 导致这部分积碳很难去除。



炭黑是通过小分子物质的产生到加和形成 PAHs, 再聚集成颗粒, 颗粒凝聚产生烟气[式(25)]<sup>[40]</sup>, 如图 2 所示, PAHs 是主要的前驱物, 控制 PAHs 的生成可解决 OC 的部分积碳问题。



由图 2 可知, 这一系列反应有明确的路径, 从简单的烯烃或炔烃加成聚合成“第一苯环”, 继续反应产生低环芳烃(LM-PAHs), 再加成聚合成中环芳烃(MM-PAHs), 再到高环芳烃(HM-PAHs), 最终高环芳烃形成颗粒物聚集成炭黑(Soot)。其关键点是阻止芳香化的开始, 即“第一苯环”的形成, 根据上述反应路径, 它是由乙炔聚合或 Diels-Alder 反应聚合生成:

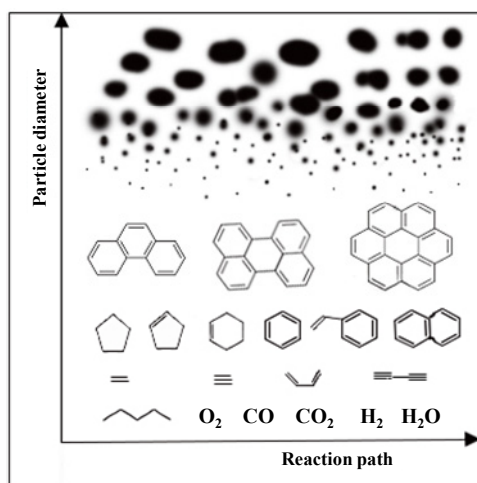
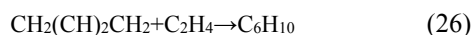


图 2 从 PAHs 到炭黑(soot)的生成路线示意图  
Fig.2 Schematic diagram of the formation route from PAHs to soot

反应从最初的非芳香族化合物如环戊二烯或单环芳烃开始发生。单环芳香族由非芳香族和简单芳香族化合物生成, 即非芳香族化合物转化为单环芳香族, 而芳香族化合物也通过轻烯烃的 Diels-Alder 反应或其他相互之间或自身的反应转化成支链少、含氧少的芳香族。形成单环芳香族后有两主要途径: (1) 形成较小的产物, 如苯或永久性气体; (2) 形成较大的产物, 即 PAHs, 最终产物取决于反应器的各类燃烧条件。此外, 反应所

产生的苯可进一步转化为永久性气体或 PAHs 焦油<sup>[16]</sup>。

PAHs 焦油的生成主要通过以下两种机制实现: (1) 环交叉, 如两种芳香族化合物结合产生另一种更多稠环的芳香族化合物; (2) 与不饱和轻烃分子, 如乙炔( $C_2H_2$ )连续加和, 在第三次转化中生成芳香族中间体, 然后进行环化和脱氢, 最终使 PAH 焦油分子中芳香环的数目增多<sup>[41,42]</sup>。另外对于 PAHs 的分析方法, Hansen 等<sup>[42]</sup>提出了一种经验分析方法, 该方法无须将质谱数据转换为异构体解析摩尔分数分布, 仅基于信号强度和比率, 允许在分析重复的氢提取和甲基、乙炔加成反应的基础上得出机械结论, 阐明了不仅从信号模式, 且从定量信号强度获得有关 PAHs 生长过程信息的可能性。该法是基于化学细节缺乏时, 即异构体分解信息与当前实验和建模间的折中。同时提出的 HAMA 序列步骤在火焰动力学和燃烧化学的建模中具有重大意义<sup>[19,43,44]</sup>。

### 4.3 积碳的解决措施

为更全面的解决积碳问题, 本课题组提出了一种联合传统的水蒸气喷射和新型的  $CO_2$  回流喷射为一体的新方法, 在初步研究中, 该方法采用与以往的研究相似的操作来实现, 即在煤等固体燃料的 CLC 中通入  $H_2O$  和  $CO_2$  将固体燃料气化, 气化后的产物与载氧体燃烧反应。后续研究中, 通过实验数据分析及进一步改进, 将燃烧反应 FR 中捕集纯度较好的废  $CO_2$  收集回收利用到燃烧系统中。该方法中水蒸气喷射用于解决较易去除的元素碳和炭焦[式(15)]。PAHs 由燃烧中间产物烯烃、炔烃等在空间和时间尺度上逐步加成聚合形成, 而  $CO_2$  回流喷射用于创造一个低氧的混合燃烧条件, 进行温和燃烧<sup>[45]</sup>。将可能形成炭黑的前驱物 PAHs “芳香化”的源头切断, 从而有效控制 PAHs 的形成, 避免形成炭黑型积碳<sup>[4,41]</sup>。在这种温和燃烧下, 燃烧体系没有形成明显的火焰面, 如“液体”般发生均匀燃烧反应, 反应的温度场更均匀, 峰值速率和峰值温度更低<sup>[46]</sup>, 平均温度更高。该燃烧条件下, 芳香化和碳化性更低, 污染物产生量更少<sup>[47]</sup>。 $CO_2$  稀释低氧燃烧对元素碳和炭焦有进一步去除效果, 反应器中的  $CO_2$  可以与元素碳和炭焦发生气化[式(27)]<sup>[48]</sup>。这样联合去除分工合作的方式, 可改善 OC 颗粒的焦结和板结状况, 更有效地解决 OC 积碳引起的问题, 提高 OC 表面的反应性和供氧能力。该方法目前主要针对固体燃料的 CLC 工艺。



Hansen 等<sup>[42]</sup>将整个复杂的 CLC 反应过程在更微观的角度下进行了简化分析, 将整个过程看作为三种中间体, 即含碳中间体  $C^*$ 、氢中间体  $H^*$  和氧中间体  $O^*$  之间

的相互或叠加反应。其中  $H^*$  与  $O^*$  源自于蒸汽和  $H_2$ 。 $C^*$  可以和  $O^*$ 、 $H^*$  或其他  $C^*$  发生反应, 但  $C^*$  不可能被  $O^*$  完全氧化转化成  $CO$ 。 $C^*$  与  $H^*$  反应生成较小的烃类,  $C^*$  与其他  $C^*$  相互结合生成更大的稠烃类, 即 PAHs。因此, 可通过避免  $C^*$  相互间的结合而减少 PAHs 的产生, 一种策略是确保反应环境中足够的  $H^*$  水平, 以稀释  $C^*$  浓度。在一定工艺条件下,  $C^*$  与  $H^*$  或  $C^*$  与其他  $C^*$  更易发生分解反应, 最终形成更小的产物, 如永久性气体。由于  $C^*$  已与  $H^*$  反应, 因此  $C^*$  与含碳分子结合形成更大  $C^*$  的可能性降低。总体来说, 反应环境中足够的  $H^*$  水平可减少含碳物质的结合, 抑制 PAHs 的生成。

在煤热解相关文献[49,50]中, 也已报道了氢对减少相对较重的焦油化化合物的作用。在煤气化的相关文献中, 如芳香族焦油化合物(如萘)裂解的相关研究<sup>[16]</sup>报道,  $H_2$  抑制了比反应性焦油更大的产物形成。Houben 等<sup>[49]</sup>研究了  $H_2$  存在下萘的转化, 发现反应气体混合物中  $H_2$  的浓度决定了产物的性质。在较低的氢浓度下, 萘聚合成较重的焦油, 最终生成烟尘; 在较高的氢浓度下, 萘被分解为较轻的焦油和永久性气体。这一结果表明, 如果反应环境中  $H^*$  的浓度足以防止含碳物质的组合, 则可抑制 PAH 焦油的生长。

综上所述, 积碳的产生主要由于燃料热解的烃类物质与 OC 发生反应和 Boudouard 反应。PAHs 被认为是积碳形成的前体, 为更好解决积碳问题, 根据性质将形成的积碳分为三类, 即元素碳、炭焦和炭黑, 不同类型的积碳应采用不同方法去除。联合水蒸气和  $CO_2$  喷射是一种很有前景的处理方法, 其中水蒸气用于解决较易去除的元素碳和炭焦, 而  $CO_2$  用于创造低氧燃烧条件以去除较稳定的炭黑。此外, 反应环境中足够浓度的  $H^*$  也可抑制 PAHs 的生成。但实际 CLC 工艺中, 燃料在 OC 表面发生从吸附到氧化分解再脱附的反应机理与其本身结构和其还原程度的内在联系仍需进一步深入研究。

## 5 结语与展望

CLC 技术的发展还需对工艺进行大量的实验模拟改进, 而 OC 的性能对整个燃烧过程起关键作用, 高性能 CLC 工艺的设计需要 OC 和气体之间具有良好的气固接触, 而合格的 OC 需满足低成本、高反应性、高输氧量、耐磨且不易积碳等条件, 需针对不同的燃料选择合适的 OC。磨损和积碳是损害 OC 最主要的原因, 磨损由 OC 自身特性和系统的流态化环境共同决定, 通过 Archard 和 CFD-DEM 模型可预测发生磨损的状况和磨损产生的影响, 可利用 AJI-ASTM 压碎强度的测试方法选择耐磨性强的材料。而积碳主要由热解(或甲烷裂解)

和 Boudouard 反应产生, 不同类型的积碳应用不同的方法去除, 联合水蒸气和  $CO_2$  喷射是一种很有前景的处理方法。

为提高 OC 循环周期, 抑制积碳和磨损对反应的阻碍, 今后的研究应集中于分析 OC 表面积碳的表征和反应性、分析 OC 在最佳燃烧条件下的循环状态、颗粒的反应机制及探索耦合去除积碳的新技术。后续研究可从以下几方面进行:

(1) 在不同实验条件下分析研究 OC 表面积碳的表征和反应性, 即随着反应循环的变化特征, 获得最佳反应条件和改善 OC 颗粒循环周期的方法。

(2) 燃料在 OC 表面发生的吸附、氧化分解、脱附的机制与其本身的性质特征和还原程度内在的关联仍需进一步探究。

(3) 针对炭黑型积碳的产生机理和一定燃烧条件下产生 PAHs 的反应机制仍需进一步研究, 尤其是分析第一苯环反应和乙炔加成等反应被抑制的机理, 以此创造更好的抗炭黑型积碳的循环反应环境。

(4) 对 CLC 工艺系统进行建模分析, 了解 OC 在最佳燃烧条件下的循环状态, 颗粒的反应机制, 各类积碳在整个过程中所起的作用也需进一步阐明。

(5) 探索  $CO_2$  稀释条件下的低氧反应与水蒸气喷射耦合去除元素碳、炭焦型和炭黑型积碳的最佳反应条件、去除效果及工艺的优化。

## 参考文献

- [1] Omoniyi O A, Dupont V. Optimised cycling stability of sorption enhanced chemical looping steam reforming of acetic acid in a packed bed reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 397–409.
- [2] Hong H, Jin H G. A novel solar thermal cycle with chemical looping combustion [J]. *International Journal of Green Energy*, 2005, 2(4): 397–407.
- [3] Lyngfelt A, Linderholm C. Chemical-looping combustion of solid fuels—status and recent progress [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 371–386.
- [4] Li J, Zhang H D, Gao Z P, et al.  $CO_2$  capture with chemical looping combustion of gaseous fuels: an overview [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3475–3524.
- [5] Ryu H J. Selection of the best oxygen carrier for chemical looping combustion in a bubbling fluidized bed reactor [J]. *Clean Technology*, 2018, 24(1): 63–69.
- [6] Kimball E, Lambert A, Fossdal A, et al. Reactor choices for chemical looping combustion (CLC)—dependencies on materials characteristics [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 567–574.
- [7] Patel H A, Byun J, Yavuz C T. Carbon dioxide capture adsorbents: chemistry and methods [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(7): 1303–1317.
- [8] Cuadrat A, Abad A, Labiano F, et al. Ilmenite as oxygen carrier in a

- chemical looping combustion system with coal [J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 362–369.
- [9] Mendiara T, Diego L F, Labiano F, et al. Behaviour of a bauxite waste material as oxygen carrier in a 500 Wth CLC unit with coal [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 17: 170–182.
- [10] Sun Z, Lu D Y, Hughes R W, et al. O-2 uncoupling behaviour of ilmenite and manganese-modified ilmenite as oxygen carriers [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 169: 15–23.
- [11] Adanez J, Abad A, Mendiara T. Chemical looping combustion of solid fuels [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 65: 6–66.
- [12] Lee D, Bae D, Shun D, et al. Comparison of reduction reactivity of new oxygen carriers for chemical looping combustion system in a bubbling fluidized bed [J]. *The Korean Hydrogen and New Energy Society*, 2017, 28(5): 554–560.
- [13] Ma Z, Zhang S, Xiao R. Insights into the relationship between microstructural evolution and deactivation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 188: 429–437.
- [14] Qin W, Lin C F, Cheng W L, et al. Enhancing the activity of iron based oxygen carrier via surface controlled preparation for lignite chemical looping combustion [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2015, 36(1): 116–123.
- [15] Cetera C, Hsiu-Hsia L, Wilson C, et al. Study of an iron-based oxygen carrier on the moving bed chemical looping system [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3660–3667.
- [16] Nguyen H N T, Seemann M, Thunman H. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during tertiary tar formation in steam gasification of biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3499–3509.
- [17] Jin H, Ishida M. A new type of coal gas fueled chemical looping combustion [J]. *Fuel*, 2004, 83: 2411–2417.
- [18] Soo Y H, Il C S, Park C, et al. Characteristics of redox of oxygen carriers with  $\text{NiO}/\text{AlPO}_4$  for chemical-looping combustion [J]. *Applied Chemistry for Engineering*, 2004, 15(2): 200–204.
- [19] Hua X N, Wang W. Chemical looping combustion: a new low-dioxin energy conversion technology [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 32: 135–145.
- [20] Xu L, Chen S Y, Sun H M. Experimental study of Cu-modified manganese ore for O-2 production in the CLC plus CLOU scheme [J]. *Fuel*, 2019, 244: 69–75.
- [21] Cheng Z, Qin L, Fan J A, et al. New insight into the development of oxygen carrier materials for chemical looping systems [J]. *Engineering*, 2018, 4(3): 343–351.
- [22] 赵坤, 何方, 黄振, 等. 甲烷化学链重整制备合成气技术中的钙钛矿型载氧体制备及动力学特性 [J]. *太阳能学报*, 2018, 39(2): 420–427.
- Zhao K, He F, Huang Z, et al. Preparation and dynamics property of perovskite-type oxygenates prepared by methane chemical chain reforming for syngas production [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2018, 39(2): 420–427.
- [23] Adanez R, Abad A, Gayan P, et al. CLOU process performance with a Cu–Mn oxygen carrier in the combustion of different types of coal with  $\text{CO}_2$  capture [J]. *Fuel*, 2018, 212: 605–612.
- [24] Scala F, Chirone R, Salatino P. Attrition phenomena relevant to fluidized bed combustion and gasification systems [J]. *Woodhead Publishing Series in Energy*, 2013, 30(1): 254–315.
- [25] Nazanin G, Shahab G, Reza Z, et al. CFD–DEM modelling of particles attrition in jet-in-fluidized beds [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 148: 336–348.
- [26] Bayham S C, Breault R, Monazam E, et al. Applications of tribology to determine attrition by wear of particulate solids in CFB systems [J]. *Powder Technology*, 2017, 316: 59–68.
- [27] 米鹏, 吴钟旺, 吴荣鑫, 等. 复合载氧体磨损规律的研究 [J]. *山东化工*, 2014, 43(1): 31–35.
- Mi P, Wu Z W, Wu R X, et al. The research of wear regularity of the composite oxygen carrier [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2014, 43(1): 31–35.
- [28] Bayham S C, Breault R, Monazam E. Particulate solid attrition in CFB systems—an assessment for emerging technologies [J]. *Powder Technology*, 2016, 302: 42–62.
- [29] Guo Y, Wassgren C, Hancock B, et al. Predicting breakage of high aspect ratio particles in an agitated bed using the discrete element method [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 314–327.
- [30] Javad R, Ali A M, Soheil M. 2D simulation of breakage of angular particles using combined DEM and XFEM [J]. *Powder Technology*, 2018, 336: 282–297.
- [31] Luo T, Ooi E T, Chan A H C, et al. The combined scaled boundary finite-discrete element method: grain breakage modelling in cohesion-less granular media [J]. *Computers and Geotechnics*, 2017, 88: 199–221.
- [32] Cabello A, Gayan P, Labiano F, et al. On the attrition evaluation of oxygen carriers in chemical looping combustion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 148: 188–197.
- [33] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. The use of  $\text{NiO}$  as an OC in chemical looping combustion [J]. *Fuel*, 2006, 85: 736–747.
- [34] 梁志永. 铁基载氧体深层氧化  $\text{CO}$  以及积碳形成机理研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2017: 49–83.
- Liang Z Y. Study on the mechanism of deep oxidation of  $\text{CO}$  and carbon formation on iron-based oxygen carrier [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2017: 49–83.
- [35] Li J H, Lin C F, Qin W, et al. Synergetic effect of mercury adsorption on the catalytic decomposition of  $\text{CO}$  over perfect and reduced  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  001 surface [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(11): 2717–2723.
- [36] 覃吴, 林常枫, 龙东腾, 等. 高指数晶面结构氧化铁化学链燃烧反应活性及深层还原反应机理 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(4): 667–675.
- Qin W, Lin C F, Long D T, et al. Reaction activity and deep reduction reaction mechanism of a high index iron oxide surface in chemical looping combustion [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(4): 667–675.
- [37] 白雪峰, 尹雪峰, 邓玉洁, 等.  $\text{CaSO}_4$ /膨润土载氧体煤直接化学链燃烧中 PAHs 的生成 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42(7): 1854–1862.
- Bai X F, Yin X F, Deng Y J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons formation in coal direct chemical-looping combustion of  $\text{CaSO}_4$ /bentonite oxygen carrier [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(7): 1854–1862.
- [38] 梁志永, 董长青, 覃吴, 等. 化学链燃烧中铁基载氧体性能优化研究综述 [J]. *现代化工*, 2017, 37(2): 36–40.
- Liang Z Y, Dong C Q, Qin W, et al. Review on optimization of iron based oxygen carriers in chemical-looping combustion [J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(2): 36–40.

- [39] Veranth J M, Fletcher T H, Pershing D W, et al. Measurement of soot and char in pulverized coal fly ash [J]. *Fuel*, 2000, 79(9): 1067–1075.
- [40] Richter H, Howard J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, 26(5): 565–608.
- [41] Blacha T, Domenico M D, Gerlinger P, et al. Soot predictions in premixed and non-premixed laminar flames using a sectional approach for PAHs and soot [J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(1): 181–193.
- [42] Hansen N, Schenk M, Moshhammer K, et al. Investigating repetitive reaction pathways for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion processes [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 180: 250–261.
- [43] Mantripragada H C, Rubin E S. Chemical looping for pre-combustion and post-combustion CO<sub>2</sub> capture [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 6403–6410.
- [44] Haus J, Goltzsche M, Hartge E U, et al. Gasification kinetics of lignite char in a fluidized bed of reactive oxygen carrier particles [J]. *Fuel*, 2019, 236: 166–178.
- [45] Mendiara T, Garcia L F, Abad A, et al. Negative CO<sub>2</sub> emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: a review [J]. *Applied Energy*, 2018, 232: 657–684.
- [46] Mao Z H, Zhang L Q, Zhu X Y, et al. Investigation on coal moderate or intense low-oxygen dilution combustion with high-velocity jet at pilot-scale furnace [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 111(1): 387–396.
- [47] Cao Z J, Zhu T. Effects of CO<sub>2</sub> Dilution on methane ignition in moderate or intense low-oxygen dilution (MILD) combustion: a numerical study [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(4): 701–709.
- [48] Perez A, Adanez I, Mendiara T, et al. Comparative study of fuel-N and tar evolution in chemical looping combustion of biomass under both iG-CLC and CLOU modes [J]. *Fuel*, 2019, 236: 598–607.
- [49] Houben M P, Lange H C, Steenhoven A A. Tar reduction through partial combustion of fuel gas [J]. *Fuel*, 2005, 84: 817–824.
- [50] Sim C Y, Brown T, Chen Q, et al. Particle characterisation in chemical looping combustion [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 69(1): 211–224.