

煤化学链燃烧载氧体研究进展

白歆慰¹, 刘金昌², 白磊¹

(1. 美国西弗吉尼亚大学 化学与生物工程系, 摩根敦 26505; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 煤的化学链燃烧是清洁煤燃烧的重要技术之一。化学链中载氧体的使用可以避免煤和空气直接接触, 从而避免氮氧化物等污染物的产生并提高能量转化效率。一般来说, 煤的化学链燃烧有 2 种反应途径: 煤气化化学链燃烧和氧解耦化学链燃烧; 不同反应途径将极大影响载氧体组分以及结构设计。详细论述了 2015—2020 年煤化学链燃烧中固态金属载氧体的研究进展, 包括铁基、锰基、铜基、镍基、硫酸钙以及其他复合金属载氧体。总结了不同金属载氧体的优缺点、反应路径、气-固和固-固反应机理、金属与载体的相互作用以及载氧体失活原理。铁基载氧体被广泛应用于气化化学链燃烧中, 但单一铁基载氧体的反应速率较低。适量添加碱金属或碱土金属可以提升载氧体的反应活性。锰基载氧体在化学链燃烧中具有两面性: 一方面可以在高温缺氧气氛中释放气态氧, 另一方面也可以与还原性气体发生气-固反应。通过使用惰性载体以及碱金属添加剂可以提高锰基载氧体的机械强度和氧解耦能力。含铜载氧体具有出色的氧解耦能力和反应活性而被广泛关注, 然而铜及其氧化物低熔点所带来的金属聚集导致载氧体的失活问题亟需克服。研究发现使用铁、锰和铜矿石制得的载氧体具有良好的反应性能。硫酸钙载氧体具有较好的反应活性, 但煤的化学链燃烧时潜在的二氧化硫和硫化氢副产物需要引起重视。镍基载氧体虽然在煤的化学链燃烧中反应性能较好, 但硫毒化、成本较高和环保性能不佳等缺点导致近年来镍基载氧体的研究较少。新型双金属或多金属载氧体可以同时结合 2 种金属的反应特性, 从而显著提高载氧体的整体反应活性。基于载氧体的研究现状, 对未来的发展方向提出了 4 点建议: 结合 2 种煤的化学链燃烧机理设计新型氧解耦辅助化学链燃烧载氧体; 发展新型材料和金属组分的载氧体; 利用冶金工业废料制得载氧体; 开发新型结构的载氧体。

关键词: 化学链燃烧; 载氧体; 洁净煤燃烧; CO₂ 分离

中图分类号: TQ52

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)02-0031-14

Recent advances in oxygen carriers for chemical looping combustion of coal

BAI Xinwei¹, LIU Jinchang², BAI Lei¹

(1. Department of Chemical and Biomedical Engineering, West Virginia University, Morgantown 26505, United States;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Chemical looping combustion of coal is one of the most vital technologies for clean coal combustion. A metal-based oxygen carrier in chemical looping process is applied to avoid direct contact between the coal and air, which can eliminate the production NO_x pollutants and improve energy conversion efficiency. In general, there are two reaction pathways for chemical looping combustion of coal: in situ gasification chemical looping combustion (iG-CLC) and chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). The difference in combustion pathway will greatly affect the composition and structure design of oxygen carriers. The research progress of solid metal-based oxygen carriers in coal chemical looping combustion from 2015 to 2020 was discussed in detail, including iron-based, manganese-based, copper-based, nickel-based, calcium sulfate, and other composite oxygen carriers. The advantages and disadvantages of different metal oxygen carriers, reaction path, gas-solid and solid-solid reaction mechanism, interaction between metal and carrier and deactivation

收稿日期: 2020-09-27; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS20092701

作者简介: 白歆慰(1994—), 男, 福建厦门人, 博士研究生, 研究方向为化学链燃烧及等离子体微波催化。E-mail: xb0001@mix.wvu.edu。通讯作者: 白磊, 研究员, 研究方向为能源资源催化转化、煤化工及污染物控制。E-mail: lebai@mix.wvu.edu

引用格式: 白歆慰, 刘金昌, 白磊. 煤化学链燃烧载氧体研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 31-44.

BAI Xinwei, LIU Jinchang, BAI Lei. Recent advances in oxygen carriers for chemical looping combustion of coal[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 31-44.



移动阅读

tion principle of oxygen carrier were summarized. Iron-based oxygen carriers are widely applied in iG-CLC system, but the reaction rate of single iron-based oxygen carrier is low. The addition of alkali and/or alkaline-earth metals can improve the reactivity of the iron-based oxygen carriers. On the one hand, manganese-based oxygen carrier can release gaseous oxygen in high temperature and anoxic atmosphere; and on the other hand, the manganese-based oxygen carrier can oxidize reducing gas such as CO and CH₄. By applying inert support materials and alkali metal promoters, the mechanic strength and oxygen decoupling ability can be further boosted. Copper-based oxygen carrier has attracted much attention due to good oxygen uncoupling behavior. However, the deactivation of oxygen carriers due to metal aggregation caused by low melting point of copper and its oxides needs to be overcome. Besides, several research works observed that using iron, manganese and/or copper ore as oxygen carriers can improve the reactivity. The reactivity of calcium sulfate oxygen carrier is excellent, but the possible side-products in coal chemical looping combustion such as sulfur dioxide and hydrogen sulfide need to be addressed. Nickel-based oxygen carrier has good reaction performance in chemical looping combustion of coal, but there are only a few recent studies because of the disadvantages of nickel-based oxygen carrier, such as sulfur poisoning, comparably higher cost, and environmental-unfriendly. Novel bimetallic and multi-metallic oxygen carriers can combine the reaction characteristics of the two metals at the same time, thus significantly improving the overall reactivity of the oxygen carriers. Based on the recent advances of oxygen carrier research, this review suggests four possible areas to explore in the future: 1, combining iG-CLC and CLOU pathways to design novel chemical looping assisted by oxygen uncoupling (CLOU) carriers; 2, developing oxygen carriers with novel support material and metal composition; 3, utilizing metallurgical waste as raw material to synthesize oxygen carriers; 4, designing oxygen carriers with special structures, including core-shell and skeleton structures.

Key words: chemical looping combustion; oxygen carriers; clean coal combustion; CO₂ separation

0 引言

“化学链燃烧”技术最早在1983年由Richter和Knoche^[1]提出,用于提高燃料燃烧的焓效率。近年来,学者发现化学链燃烧不仅可以有效提高燃料转化率,也是碳捕捉的有效手段之一^[2]。21世纪以来,煤的化学链燃烧技术取得了长足发展。自2008年瑞典的查尔姆斯理工大学^[3]成功运行了10 kW_{th}级煤的化学链燃烧装置后,国内外研究机构纷纷建立了10~1 500 kW_{th}级煤燃烧化学链装置。有代表性的有国内的东南大学^[4]、华中科技大学煤燃烧国家重点实验室^[5]、清华大学^[6]等;美国的俄亥俄州立大学^[7-8]、国家能源科技实验室(西弗吉尼亚)^[9]、犹他大学^[10]等;欧洲的西班牙碳化学研究所^[11]、德国汉堡工业大学^[12]等。

在化学链燃烧技术中,燃料和载氧体接触发生氧化还原反应,释放能量后,还原的载氧体被空气氧化再生。这种燃烧方式可以避免燃料和空气直接接触,一方面可以降低燃料燃烧过程的理论熵增,从而理论上提高燃料燃烧的化学能与机械功的转化效率和焓效率^[1];另一方面可以降低二氧化碳分离和捕捉的难度和成本。因此,化学链燃烧拥有十分广阔的应用前景。载氧体作为整个化学链燃烧技术的重要组成部分,可以直接影响燃料转化率和碳分离效率。

本文将综述近年来固体金属载氧体的研究进展,讨论载氧体和燃料的反应路径、机理和潜在的问题,并对未来研究方向进行展望。

题,并对未来研究方向进行展望。

1 煤的化学链燃烧反应途径

1.1 煤的原位气化学链燃烧的反应途径

煤的化学链燃烧由3个主要部分构成:燃料反应器、氧化反应器、载氧体,3者关系如图1所示。在原位气化学链燃烧(Gasification chemical looping combustion, iG-CLC)过程中,高温下,煤首先被热解生成煤焦(C)和气体挥发物(CO、H₂、CH₄等)。气体挥发物在燃料反应器中被载氧体(Me_xO_y)氧化,生成CO₂和水。与此同时,煤焦与气化剂(如水蒸气)在高温下发生煤气化反应生成CO和H₂,一部分焦炭与CO₂发生Boudouard反应生成CO。焦炭理论上也可以与载氧体发生氧化还原反应释放热量,但反应速率比气体挥发物和载氧体的反应速率慢得多。被还原的载氧体(Me_xO_{y-1})被传送到氧化反应器中被空气氧化再生。气体挥发物被载氧体氧化的过程比较复杂。Cheng等^[13]通过DFT模拟CH₄在铁基载氧体的氧化,发现吸附在载氧体表面的Fe位点的CH₄首先裂解成CH_x自由基,释放出氢离子。这些氢离子与表面的晶格氧结合生成水分子,脱离载氧体表面形成载氧体表面的氧空位。下层的晶格氧可以通过扩散填充表面的氧空位,然后吸附在Fe位点的C再次结合附近的表面晶格氧,生成CO₂并脱附。由此可见,载氧体在此体系中起到了举足轻重的作用。

1.2 煤的氧解耦化学链燃烧的反应途径

除了原位气化燃烧的反应途径,氧解耦化学链

燃烧 (Chemical looping with oxygen uncoupling, CLOU) 也是煤的化学链燃烧途径。这个反应系统最早由 Mattisson 等^[14] 提出。该反应装置与原位气化学链燃烧(图 1) 基本相同, 主要区别在于燃料燃烧的反应机理。在燃料反应器中, 高温下除了煤的热解, 载氧体也发生脱氧反应释放出气态氧后与焦炭和煤的气态挥发物发生燃烧反应。这个反应过程中没有煤气化反应, 因此不需要水蒸气的参与。该反应系统对载氧体的性能有较高要求: 燃料反应器中载氧体需有良好的氧解耦性能, 且被还原的载氧体在氧化反应器中需易被氧化。因此, 2 种反应系统中载氧体的成分有较大差异。值得注意的是, 同一种载氧体在煤的化学链燃烧中可以同时存在这 2 种反应途径, 部分研究称之为氧解耦辅助化学链燃烧 (Chemical looping assisted by oxygen uncoupling, CLaOU)^[15]。这类载氧体的研究还处在起步阶段, 因此本综述将不做单独讨论。

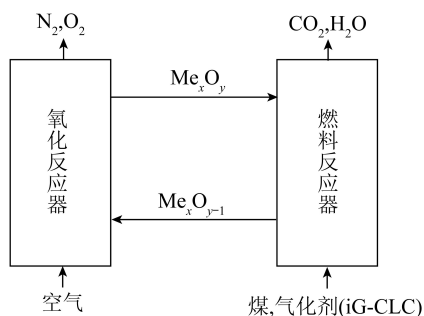


图 1 煤的 iG-CLC 和 CLOU 化学链燃烧反应装置示意

Fig.1 Simplified flow-chart of chemical looping combustion of coal (iG-CLC and CLOU routes)

2 铁基载氧体的发展

铁基载氧体价格低廉、环境友好。由于铁矿资源储量丰富, 铁基载氧体的生产成本低于其他金属基载氧体, 如铜、镍等。值得注意的是, 部分研究发现天然铁矿石可被直接作为化学链燃烧的载氧体使用^[16-17], 且铁作为日常生活使用的材料, 无毒无害, 因此, 铁基载氧体受到了国内外学者广泛关注^[18-19]。在煤的化学链燃烧中, 铁被普遍认为有 4 种存在形式: 单质 Fe、FeO、Fe₃O₄ 以及 Fe₂O₃。Chen 等^[20] 研究了铁氧化物的 CO 还原反应动力学, 发现 Fe₂O₃ 还原至 Fe₃O₄ 的反应活化能明显低于 Fe₃O₄ → FeO 以及 FeO → Fe。一般来说, 化学链燃烧中使用燃料的还原性低于 CO。所以, 使用单一铁氧化物作为载氧体的反应速率及载氧能力较低。近年来, 学者主要使用碱金属掺杂和复合组分法来解决这个问题。由于铁基载氧体的化学特性, 单一的铁基载氧

体一般适用于 iG-CLC 反应途径。

众多研究提出碱金属(如 K、Na 等) 作为给电子体, 掺杂在铁基载氧体中可以降低 Fe—O 键的强度^[21-23], 使得煤气化产生的气体挥发物更易与载氧体表面的氧结合发生氧化反应。Yu 等^[24] 通过 SEM-EDS 表征发现碱金属添加剂 K₂CO₃ 在反应过程中从载氧体迁移到燃料表面, 从而对 Boudouard 反应(决速步) 形成催化作用, 改进固体燃料化学链燃烧的反应速率。部分钾在反应后可重新回到载氧体, 减缓了载氧体的失活, 延长了载氧体寿命。Yu 等^[25] 进一步发现添加 K₂CO₃ 可以加强铁基载氧体的还原度: 添加钾的载氧体更倾向被还原成 Fe 和 FeO, 而不是 Fe₃O₄。Huang 等^[26] 研究了添加钠的 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体在合成气的化学链燃烧中的表现。结果表明少量添加钠(1%) 可有效抑制氧传输能力(R₀) 的退化, 且略提高了载氧体的还原速率。未添加钠的 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体在 20 个循环后, 氧传输能力从 12% 退化至 9%, 添加 1% 钠的载氧体在 20 个循环后氧传输能力为 10.5%。Zhang 和 Xiao^[27] 使用富含钾的生物质灰修饰铁矿载氧体进行山西烟煤的化学链燃烧试验, 发现使用高钾含量的生物质灰修饰的载氧体可显著提高反应前期的碳转化速率以及即时煤气化速率, 碳转化速率可从 0.2 min⁻¹ (未修饰) 提升至最高 0.45 min⁻¹ (20% 大豆秸秆灰修饰); 即时煤气化速率可从 0.25 min⁻¹ (未修饰) 提升至最高 0.75 min⁻¹ (20% 大豆秸秆灰修饰)。Liu 等^[28] 测试了 K₂CO₃ 修饰的 Fe₂O₃/ZrO₂ 载氧体在神木烟煤化学链燃烧中的表现, 发现随着循环次数的增加, 由于煤灰的存在导致修饰的钾流失。通过在反应体系中添加 K₂CO₃ 和及时分离煤灰可以显著提升载氧体的稳定性和反应活性。未添加 K₂CO₃ 时, 未脱灰煤焦的碳转化率在第 1 个循环可达 98%, 但在第 2 个循环后显著下降, 在第 3 个循环时碳转化率下降到不足 40%; 脱灰煤焦的碳转化率在第 8 个循环后开始显著下降, 在第 12 个循环时碳转化率下降至 80%。通过在反应体系添加 K₂CO₃, 碳转化率可恢复至约 98%。Yan 等^[29] 使用富含钾和钠的生物质灰修饰的铁矿石作为神华烟煤的化学链燃烧载氧体, 使用等体积浸渍法合成的生物质灰修饰载氧体可将碳转化率从 60% 提升至 80% (900 °C)。添加的钾(K₂CO₃) 可以与氧化铁结合产生尖晶石结构的 K₆Fe₂O₅, 从而提高催化表现以及载氧体的稳定性。值得注意的是, 过量添加碱金属或高温(>950 °C), 可能会导致载氧体颗粒的烧结团聚, 降低载氧体的氧传输能力, 从而对载氧体的催

化表现产生抑制作用^[26,28]。表1总结了文献中载氧体合成方法和条件。含碱土金属(如Ca、Ba等)的铁基载氧体近年来被广泛研究。除了通过浸渍法制备外,这种载氧体还可以通过直接烧结碱土金属与铁的硝酸盐或氧化物的混合物获得。Gu等^[30]使用水泥和氧化钙修饰的铁矿石载氧体,发现煤气化效率可从88.7%提升至96.1%(980℃),CO转化率也从80.8%提高到98.6%。Ismail等^[31]使用CaO修饰的Fe₂O₃载氧体(CaFe₂O₄、Ca₂Fe₂O₅),在热重分析中发现未修饰的氧化铁载氧体尽管在第1个循环时可以达到95%的固体转化率,但随后循环的转化率下降至24.2%。而修饰后的载氧体活性可以保持约20次循环。Siriwardane等^[32]通过混合烧结硝酸铁和硝酸钙/硝酸钡制得铁酸钙/铁酸钡载氧体,发现这种载氧体对于煤气化反应有促进作用且易于控制。通过比较不同种类煤与铁酸钙的化学链燃烧反应,发现CaFe₂O₄载氧体对褐煤和次烟煤的反应活性较高,而对烟煤的反应速率较低^[33]。Wang等^[34]发现了铁酸钙载氧体可以显著提升煤气化中合成气的产率,从0.8 Nm³/kg(无Ca)提升至1.6 Nm³/kg(Ca:Fe摩尔比=7:3)且碳转化率基本相同。Liu等^[35]通过混合烧结矾土水泥((CaAl)₂SiO₇)和铁矿石(Fe₂O₃)制得的载氧体,在流化床反应器中实现了大于90%的碳转化率且100个循环后没有明显失活。表2为部分文献的载氧体合成方法和条件。前人研究发现未掺杂的氧化铁载氧体由于载氧体再生不充分等原因导致失活速率较快,但添加钙可以显著改善^[36]。从机理方面来说,在高温下碱土金属氧化物可以与氧化铁结合生成铁酸盐。以铁酸钙为例,在反应体系中,发现有多种形式的铁酸钙,包括CaFe₂O₄、Ca₂Fe₂O₅等。不同于普通金属氧化物的混合物,这些铁酸盐具有特殊的结构以及氧化还原特性。Miller等^[37-38]通过DFT模拟CH₄与CaFe₂O₄的化学链部分氧化反应推断了CaFe₂O₄→CaFe₃O₅+Ca₂Fe₂O₅→FeO+Fe+CaO→Fe+CaO的铁酸钙还原路径。Li等^[39]使用热重曲线,通过Flynn-Wall-Ozawa方法研究CO和碳与CaFe₂O₄的反应动力学,发现铁酸钙被还原性气体(CO)还原的路径与被碳还原的路径不同:与碳反应时路径为CaFe₂O₄→CaFe₃O₅→CaFe₅O₇→Ca₂Fe₂O₅→Fe+CaO;而与CO反应时还原路径为CaFe₂O₄→Ca₂Fe₂O₅→Fe+CaO,试验验证了CO还原铁酸钙载氧体的速率大于碳还原铁酸钙载氧体的速率。Riley等^[40]研究了煤与CaFe₂O₄载氧体反应的动力学,认为载氧体颗粒大小影响氧释放的机制:在载氧体颗粒较小时(40~50 μm),氧从载

氧体传递至煤焦的过程为一级反应动力学控制;载氧体颗粒较大时(~350 μm),这个过程为氧离子扩散控制。Hirabayashi等^[41]通过Raman光谱发现了O₂可能存在于Ca₂Fe₂O₅表面,提高了载氧体与燃料的反应活性,也进一步说明了Ca₂Fe₂O₅在此反应体系中起到至关重要的作用。Wang等^[34]也证明了这一点。Fan等^[42]发现CaFe₂O₄与BaFe₂O₄在高于700℃时可被还原成单质铁。Siriwardane等^[32]提到了良好的反应活性是因为煤与CaFe₂O₄/BaFe₂O₄的固-固作用,且通过简单的氧化可再生铁酸盐载氧体从而进行下一个循环反应。若使用水泥作为钙添加剂,由于Al和Si存在,在高温的载氧体制备条件下可形成稳定的多孔结构,从而减缓载氧体的烧结,改善载氧体的反应活性,延长载氧体的寿命^[30,35]。研究提出了过度添加碱土金属会降低载氧体的有效氧含量,从而导致载氧体活性的降低^[29]。Wang等^[34]还提到,尽管添加Ca可提高载氧体的比表面积,过量添加会影响载氧体的机械强度,从而增加载氧体的损耗。

综上,单一铁基载氧体虽然价格低廉,但反应速率有限且机械强度不佳。目前研究通过使用惰性载体和黏合剂可以提升载氧体机械强度从而延长使用寿命。适量掺杂碱金属或碱土金属可以合成具有特殊铁酸盐结构的载氧体,从而提升载氧体的反应活性与稳定性。

3 锰基载氧体的发展

与铁基载氧体相似,锰基载氧体同样具有价格低廉以及环保的优点。相对于铁基载氧体,锰基载氧体有着较高的载氧能力和熔点。自然界中锰有+4、+3等多种氧化态,其中氧含量最高的二氧化锰在500℃分解成三氧化二锰和氧气,而三氧化二锰虽然热力学稳定,但一旦还原成低价锰氧化物后在高温下非常难再生,而再生产物仅为四氧化三锰^[43]。因此,在煤气化化学链燃烧中,锰的氧化还原循环被认为是Mn₃O₄/MnO,且在900℃下,被还原的载氧体中单质锰并未被发现^[44]。

在煤的化学链燃烧中,单一锰氧化物载氧体的反应性能并不理想。以甲烷化学链燃烧为例,在950℃反应条件下,甲烷转化率最高仅为40%左右,而使用铁基载氧体在第1个循环达到接近100%的甲烷转化率^[45]。此外,单一锰氧化物载氧体的颗粒强度不够,从而导致载氧体快速损耗。因此,近年来学者使用惰性载体负载或混合氧化锰载氧体来加强氧传递能力以及载氧体机械强度。Galinsky

表1 含碱金属(如K、Na等)铁基载氧体的制备

Table 1 Synthesis of alkali metal (like K, Na, etc.) promoted iron-based oxygen carriers

作者	材料	制备方法	烧结温度,时间	载氧体颗粒粒径
Yu等 ^[24-25] , Liu等 ^[28]	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O、 Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O、 Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O、 K ₂ CO ₃	共沉淀法制备 Fe-Zr、Fe-Al 载氧体;浸渍法制备 K- FeZr、K-FeAl 载氧体	1 000 ℃, 8 h 制备 Fe-Zr、Fe- Al 载氧体;浸渍后超声波处理 30 min, 空气 110 ℃ 干燥 12 h	<180 μm
Huang等 ^[26]	Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、KNO ₃	湿法混合,压片后烧结	1 300 ℃, 2 h 制备 Fe-Al 载氧 体;浸渍后 1 300 ℃ 烧结 2 h	0.177~0.297 mm
Zhang等 ^[27]	铁矿石(产地:澳大利亚),小 麦/玉米/大豆秸秆灰	湿法混合烧结	30 MPa 压片 3 min 后 950 ℃ 烧 结 2 h	0.15~0.35 mm
Yan等 ^[29]	铁矿石(产地:澳大利亚),油 菜/小麦秸秆灰	浸渍法	950 ℃, 3 h 预处理铁矿石后 600 ℃, 2 h	0.1~0.3 mm

表2 含碱土金属(如Ca、Ba等)铁基载氧体的制备

Table 2 Synthesis of alkaline earth metal (like Ca, Ba, etc.) promoted iron-based oxygen carriers

作者	材料	制备方法	烧结温度,时间	载氧体颗粒粒径
Gu等 ^[30]	铁矿石,白云石,水泥	湿法造粒,混合烧结	950 ℃ 烧结 3 h	0.1~0.3 mm
Ismail等 ^[31]	CaO、Fe ₂ O ₃	混合烧结	单独烧结 Fe ₂ O ₃ 颗粒 1 000 ℃ 烧结 6 h 后混合 CaO, 1 000 ℃ 烧结 6 h	425~500 μm
Siriwardane等 ^[32]	Ca(NO ₃) ₂ 、Ba(NO ₃) ₂ 、 Fe(NO ₃) ₃ 、柠檬酸黏合剂	混合烧结	1 000 ℃ 烧结 6 h	75~300 μm
Siriwardane等 ^[33]	CaO、Fe ₂ O ₃	混合烧结	1 000 ℃ 烧结 6 h	53~125 μm
Wang等 ^[34]	Ca(NO ₃) ₂ 、Fe ₂ O ₃	浸渍法	950 ℃ 烧结 5 h	180~300 μm
Liu等 ^[35]	矾土水泥、赤铁矿矿石	湿法混合烧结	干燥脱模后 1 250 ℃ 烧结 3 h	150~350 μm
Miller等 ^[38] , Riley等 ^[40]	Ca(NO ₃) ₂ 、Fe(NO ₃) ₃	混合烧结	500 ℃ 烧结 6 h 后 1 000 ℃ 烧结 6 h	43~53 μm ^[38] , 43~354 μm ^[40]
Li等 ^[39]	CaCO ₃ 、Fe ₂ O ₃	混合烧结	900 ℃ 烧结 1 h 后 1 100 ℃ 烧结 12 h	<74 μm

等^[46]通过半经验法和 DFT 计算氧空位生成能,选择了锶作为添加剂,合成了 A 位 Sr 修饰的钙钛矿型 Ca_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ 载氧体,发现锶的添加可以阻止高温下钙钛矿结构的分解,且这种新型载氧体在较低温度(~650 ℃)下可进行氧解耦反应,释放出气态氧,从而提升载氧体的稳定性和反应能力。热重试验结果表明焦炭的转化率可以达到 100%,且载氧体的氧解耦能力可以维持 100 个循环不退化。Hanning 等^[47]通过烧结 Mn₃O₄ 和 SiO₂、TiO₂ 的混合物制得载氧体,并分别使用甲烷、合成气以及木焦炭测试载氧体的反应活性。通过表征发现氧化锰与氧化硅烧结时可以形成褐锰矿型(Mn₇SiO₁₂)和蔷薇辉石型(MnSiO₃)晶体结构,在高温(约 1 050 ℃)缺氧条件

下这些晶体可相变成二价的尖晶石型(Mn₃O₄)和锰橄榄石型(Mn₂SiO₄)晶体从而释放出气态氧。通过这种方式可以较大改进锰基载氧体的氧传递能力。添加二氧化钛虽然降低了载氧体的孔隙率,从而一定程度上抑制了氧解耦能力和反应活性,但极大提升了载氧体的机械强度,从而将载氧体的使用寿命从 7 h 延长至至少 24 h(连续运行)。结果还表明可燃气体主要通过和锰基载氧体的晶格氧发生氧化还原反应,而固态焦炭则是与这种载氧体高温下释放的气态氧发生反应。Schmitz 等^[48]在中试化学链燃烧器(10 kW,流化床)测试 Mn₃O₄-SiO₂-TiO₂ 载氧体性能,发现煤的转化率可以达到 94.5%,且载氧体寿命预计可达几百至几千小时。Kun 等^[49]使用修

正 Stöber 法合成核壳结构的 $\text{Mn}@ \text{meso-SiO}_2$ 作为化学链煤气化的载氧体制合成气, 煤的转化率可达 80% 且合成气的选择性可达 78%。该研究指出这种锰载氧体能实现比较好的煤与载氧体之间的固固反应。Nascimento 等^[50] 使用浸渍法将锰 (20%) 负载到使用微波辅助燃烧法制备的铝酸镁载体上, 通过热重分析发现使用这种载氧体可以实现 100% 的煤燃烧, 被还原的载氧体可完全被空气氧化再生。通过 XRD 分析, Nascimento 等^[50] 确认了 $\text{MgMn}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$ 复杂晶体结构以及 Mg_6MnO_8 和 MgMn_2O_4 固溶体的存在。该课题组^[51] 早期发现 Mg_6MnO_8 具有非常高的理论传氧量 (R_0)。Chung 等^[52] 通过热重分析发现 Mg_6MnO_8 存在松散附着和紧密附着 2 种不同类型的晶格氧, 松散附着的晶格氧可在高温 (840 °C) 惰性气氛中以气态氧形式释放, 而紧密附着的晶格氧可在高温下和还原性物质 (如煤焦) 发生反应。该研究还确认了紧密型晶格氧的含量约是松散型的 1.5 倍 (质量比)。因此, 这种锰载氧体对 iG-CLC 和 CLOU 反应系统均适用。

除人工合成锰基载氧体外, 也有研究直接使用

锰矿石作为价格低廉的载氧体进行煤的化学链燃烧反应。Mei 等^[53] 研究了 4 种不同组分的锰矿石在煤的化学链燃烧反应的表现, 结果显示锰矿石比铁矿石更能促进焦炭的气化速率。认为除了矿石中的 Mn_3O_4 可以氧化气态挥发物外, 锰矿石中的钾、钠和钙在高温下被气化释放后可与焦炭颗粒结合, 对焦炭气化有催化作用, 提高了焦炭的转化速率。这几种锰矿石和焦炭不会发生固固反应。Velasco-Sarria 等^[54] 使用产于西南哥伦比亚的锰矿石 (主要成分为 85.6% 的蔷薇辉石和 6.1% 的方铁矿) 作为载氧体测试次烟煤的化学链燃烧。结果发现固体燃料可以被完全燃烧, 反应机理被认为是焦炭气化的产物和锰矿石中的结晶氧发生氧化还原反应, 反应过程中载氧体并不会释放出气态氧。Linderholm 等^[55] 在全尺寸化学链燃烧器 (100 kW, 流化床) 测试哥伦比亚煤和木焦炭的煤气化化学链燃烧, 煤的转化率可达 80% 以上且气化后的气体转化率达到 88%。在这种大型反应装置中, 锰矿石载氧体的寿命长达 100~400 h。锰基载氧体的制备方法和条件见表 3。

表 3 锰基载氧体的制备

Table 3 Synthesis of manganese-based oxygen carriers

作者	材料	制备方法	烧结温度, 时间	载氧体颗粒粒径
Galinsky 等 ^[46]	① $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; ② CaCO_3 、 SrCO_3 、 Mn_3O_4	① 溶胶-凝胶法; ② 球磨造粒后烧结	1 200 °C 烧结 12 h	75 μm (溶胶-凝胶法); 90~250 μm (球磨造粒烧结法)
Hanning 等 ^[47]	75% Mn_3O_4 、25% SiO_2	喷雾干燥, 高温烧结	1 150 °C 烧结 4 h	136 μm (平均值)
Hanning 等 ^[47] , Schmitz 等 ^[48]	66.7% Mn_3O_4 、 22.2% SiO_2 、11.1% TiO_2	喷雾干燥, 高温烧结	1 140 °C 烧结 4 h	126 μm (平均值)
Kun 等 ^[49]	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 四乙氧基硅烷 (乙醇溶液)	修正 Stöber 法	—	220~500 μm
Nascimento 等 ^[50]	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	微波燃烧制得 MgAl_2O_4 载体, 烧结后湿法浸渍 20% Mn	900 °C 烧结 3 h (载体烧结); 700 °C 烧结 2 h	—
Mei 等 ^[53]	锰矿石 (其他主要成分: Fe, Si, Al; 产地: 南非、加蓬、巴西)	干燥, 碾碎过筛后 氧化烧结	800 °C 烧结 2 h	100~300 μm
Velasco-Sarria 等 ^[54]	锰矿石废料 (其他主要成分: Si, Al, Fe; 产地: 哥伦比亚)	—	1 050 °C 烧结 4 h	100~300 μm
Linderholm 等 ^[55]	锰矿石 (其他主要成分: Fe, Si, Al; 产地: 澳大利亚)	碾碎过筛后 氧化烧结	1 100 °C 烧结 30 min	5~30 μm

综上,由于反应活性和颗粒强度的限制,单一锰基载氧体的反应活性并不理想。通过使用惰性成分(如 TiO_2)以及合成特殊的晶体结构,锰基载氧体的机械性能以及反应性能得到较大提升。与一般铁基载氧体不同的是,部分锰基载氧体在一定条件下可以释放气态氧,而气态氧的存在可以有效提升煤气化后固态成分(如焦炭)的转化。因此,这种反应机理方面的差异可以提升煤的总转化率。

4 复合组分载氧体的发展

除了传统的铁基、锰基等单一组分载氧体外,近年来,越来越多研究者开发含有2种或更多种金属的复合载氧体。通过添加或混合其他金属,如铜、镍等,载氧体的强度、寿命以及反应活性均显著提高。本文将主要讨论含铜、硫酸钙(CaSO_4)以及其他组分复合载氧体的研究进展。

4.1 含铜载氧体的发展

研究表明,与铁基载氧体比较,铜基载氧体拥有更高的载氧能力与氧传递能力,理论上拥有更高的反应活性^[56-58]。并在一定条件下, CuO 可以发生氧解耦反应,释放出气态氧从而被还原成 Cu_2O 。然而,铜价格较为昂贵且熔点较低易烧结,因此,铜常被作为次要组分或活性添加剂与传统的载氧体混合,不但可以在燃料反应器中释放气态氧,也可以增加载氧体的机械强度,提升煤燃烧的反应活性和载氧体寿命。

早期研究发现铜与合成气的氧化还原反应是吸热反应,而铁与合成气的氧化还原反应是放热反应,因此,铜-铁双金属载氧体在燃料反应器中理论上可以实现自热平衡^[59]。由于这种特性,铜-铁双金属载氧体近年来被广泛研究。Siriwardane等^[60-61]使用喷雾干燥法制备30% CuO -30% Fe_2O_3 /40% Al_2O_3 载氧体(流化床),发现850℃下载氧体可以释放出气态氧,因此未添加水蒸气气化剂时也可与煤(烟煤与次烟煤)发生燃烧反应,但在燃料反应器中添加水蒸气后氧解耦过程会被抑制。添加水蒸气后可以达到100%的煤气化转化率。这种制备方法可以大批量商业化生产载氧体,从而大大降低载氧体的制备成本。Jiang等^[62]通过混合赤铁矿载氧体和 CuO 制得 Fe-Cu 载氧体(CuFe_2O_4)。与Siriwardane等^[60-61]制备的载氧体相比,铁矿石中含有的碱金属与碱土金属可以提高反应速率,添加 CuO 后载氧体的寿命也有了一定提高,然而,Jiang等^[62]通过SEM表征发现,过度添加 CuO ($\text{Cu/Fe}>2.7$)会导致金属烧结从而降低载氧体的反应速率。Yang

等^[63]混合铁矿石(赤铁矿)和铜矿石(主要成分 CuFe_2O_4 和 CuO),通过比较添加单位质量铜矿石对传氧系数、反应速率和释氧系数的影响,发现添加铜矿石的最佳比例为10%~20%。Tian等^[64]使用水泥作为黏合剂结合废弃的赤铁矿和铜矿石粉末制得不同 Cu-Fe 比的载氧体,发现 Cu/Fe 质量比为20%时可实现理论上的自热平衡;产物中二氧化碳浓度从18%(未添加铜)提升至21%(20%铜)。通过XRD确认,水泥中 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 相在高温下非常稳定,且可以有效减缓载氧体中的金属聚集现象。Wang等^[65]通过混合废弃的铜矿石粉末、赤泥(含 Fe_2O_3)和水泥黏合剂制备低成本的载氧体并实现了较高的反应活性;载氧体/燃料比为2.5时褐煤的燃烧效率从92%提升至最高97%。相对于氧化铁,氧化铜具有更高的氧传递能力,但高温下易产生聚集导致失活;铁矿石的加入可以减缓这种聚集从而改进铜矿石的氧传递能力。铁矿石中的 Fe_2O_3 可与铜矿石表面的 CuO 反应生成 CuFe_2O_4 ,而 CuFe_2O_4 拥有很高的氧传递能力,从而提高了这种载氧体的反应活性。这些研究都通过XRD等表征发现了载氧体中 CuFe_2O_4 的存在。 CuFe_2O_4 并不能等同于 CuO 和 Fe_2O_3 的混合物。Liu等^[66]使用热重分析 CuFe_2O_4 的还原,发现 CuFe_2O_4 的还原反应速率高于 CuO 、 Fe_2O_3 混合物的还原反应速率; CuFe_2O_4 拥有尖晶石结构($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^{2+}]\text{O}_4$),当 CuFe_2O_4 被还原生成 Cu 单质后从尖晶石结构中分离,产生晶格缺陷。Siriwardane等^[67]提出这种晶格缺陷可以加速气体扩散,从而使得 Fe_2O_3 更易被还原。还发现 CuFe_2O_4 中 Cu-O 键比氧化铜中的 Cu-O 键更长, CuFe_2O_4 具有更高的还原反应速率。除了铜-铁双金属载氧体外,近年来还有其他含铜双金属载氧体的研究,如西班牙碳化学研究所(Instituto de Carboquímica)^[68-70]开发的 Cu-Mn 载氧体在880~930℃时有较高的气态氧生成速率,每千克载氧体的气态氧生成速率可以达到 $0.31\times 10^{-3}\sim 0.62\times 10^{-3}\text{ kg/s}$ (880~930℃),且载氧体寿命预计可达20000h;O'Malley等^[71]使用选择性吸附浸渍法制备了 CuO/NiO@SiO_2 复合载氧体,发现少量添加 NiO 促进剂(摩尔分数1%)可以加速 $\text{Cu}_2\text{O}\rightarrow\text{CuO}$ 的氧化过程,而多孔的 SiO_2 载体可以分散负载的金属并避免高温下的金属聚集,使得该载氧体可在975℃高温条件运行不失活,从而提高了载氧体的反应活性和寿命。Yan等^[72]合成了多种铜基双金属载氧体,虽然载氧体和焦炭的反应速率较高;铜-钴载氧体在950℃下碳转化率10min内达到100%,且二氧化

碳选择性接近 100%；煤燃烧过程中，由于载氧体烧结和煤灰的堆积等原因，载氧体易失活；以铜-钴载氧体为例，载氧体的传氧系数从第 1 个循环的 8.25% 退化至第 20 个循环的不足 5%。Dai 等^[73]研究发现煤气化产生的煤灰对含铜载氧体的氧解耦性能有抑制作用，从而降低反应活性。因此，煤灰分离造成的载氧体失活也应当被重视。表 4 总结了部分

重要文献的载氧体的制备方法和条件。

综上，由于优秀的氧解耦性能，含铜的载氧体被广泛研究。铜-铁复合载氧体可以通过 iG-CLC 和 CLOU 两种路径实现煤燃烧。铜-锰复合载氧体相比单一组分载氧体拥有更高的氧解耦效率。然而，铜及其氧化物的低熔点使得含铜载氧体易失活。因此，如何攻克这一难题是下一步研究重点。

表 4 含铜复合载氧体的制备

Table 4 Synthesis of copper-contained composite oxygen carriers

作者	材料	制备方法	烧结温度, 时间	载氧体颗粒粒径
Siriwardane 等 ^[60-61]	Fe_2O_3 、 CuO 、 Al_2O_3	喷雾干燥	—	100~300 μm ^[60] , 74~250 μm ^[61]
Jiang 等 ^[62]	赤铁矿(产地: 澳大利亚)、 CuO	混合烧结	950 $^\circ\text{C}$, 3 h 预处理铁矿石后 混合 CuO 900 $^\circ\text{C}$ 烧结 8 h	0.2~0.3 mm
Yang 等 ^[63]	赤铁矿、铜矿石(产地: 中国)	混合烧结	500 $^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 后 1 000 $^\circ\text{C}$ 烧结 10 h	0.18~0.28 mm
Tian 等 ^[64]	赤铁矿废料粉末、铜矿石 废料粉末、铝酸钙水泥	湿法混合烧结	室温干燥 10 d, 500 $^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 后 1 000 $^\circ\text{C}$ 烧结 10 h	0.1~0.3 mm
Wang 等 ^[65]	铜矿石废料粉末、红泥、 铝酸钙水泥	湿法混合烧结	室温干燥 10 d, 500 $^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 后 1 000 $^\circ\text{C}$ 烧结 10 h	0.15~0.35 mm
Liu 等 ^[66]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	溶胶-凝胶法	干燥后 500 $^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 后 800 $^\circ\text{C}$ 烧结 2 h	—
Adánez-Rubio 等 ^[68-70]	CuO 、 Mn_3O_4	喷雾造粒法	1 125 $^\circ\text{C}$ 烧结 2 h	0.1~0.3 mm
O'Malley 等 ^[71]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、多孔 SiO_2 、氨气	选择性吸附 浸渍法	350 $^\circ\text{C}$ 回转窑焙烧至 硝酸铜完全分解	—
Yan 等 ^[72]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	溶胶-凝胶法	500 $^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 后 800 $^\circ\text{C}$ 烧结 1 h	450~1 000 μm

4.2 含 CaSO_4 载氧体的发展

CaSO_4 是一种比较特殊的载氧体。与其他过渡金属氧化物载氧体不同的是， CaSO_4 一般被认为可以在高温下 (800 $^\circ\text{C}$) 与煤焦炭粉末进行固-固反应 ($2\text{C} + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaS} + 2\text{CO}_2$)， CaSO_4 转化率最高可达 94%^[74]；也可以与还原性气体 (CH_4 、 CO 等) 发生氧化还原反应^[75]。但在燃料反应器中，煤气化产生的还原性气体 (H_2 、 CO 等与 CaSO_4 的副反应生成 SO_2 以及 H_2S) 会腐蚀反应装置，影响后续二氧化碳捕捉；煤颗粒大小以及种类会严重影响 CaSO_4 的反应速率^[74]； CaSO_4 颗粒在高温下易烧结从而影响载氧体寿命。因此，近年来学者更多将 CaSO_4 与其他过渡金属氧化物、碱金属盐或矿石混合制备新型载氧体。

Zhang 等^[76] 通过向 CaSO_4 载氧体上添加锂、钠、钾的三元共晶盐制得新型 CaSO_4 载氧体，将煤焦的转化率从 77.46% 提升到 86%，加快了反应速率。XRD 证明了烧结过后的载氧体上碱金属以多元碳酸盐 (LiKCO_3 、 LiNaCO_3 等) 形式存在，而这种多元碳酸盐在反应温度 (920 $^\circ\text{C}$) 下分解成金属氧化物、氢氧化物或单质，并呈现熔融状态。这种熔融盐可使 CaSO_4 表面出现熔化从而加强还原气体在 CaSO_4 载氧体上的扩散效果。Ding 等^[77] 通过向 CaSO_4 中添加少量赤铁矿 (Fe_2O_3 : $\text{CaSO}_4 \leq 0.28$) 制备新型 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ 载氧体，发现载氧体的寿命、碳转化率以及 CO_2 产率显著提高 (925~975 $^\circ\text{C}$)。该研究还指出，添加的铁氧化物对 CaSO_4 和还原性气体的反

应有催化作用。但随着循环次数增加, CaSO_4 和 Fe_2O_3 的交界处会产生 CaS 层, 导致反应气体扩散速率降低, 从而降低 Fe_2O_3 的催化效果和载氧体的反应活性。Sunphorka 等^[78] 通过湿法混合 Fe_2O_3 和 CaSO_4 粉末后烧结制得不同比例的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ 载氧体, 发现了 20% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ 载氧体可以提高煤化学链燃烧的反应速率以及 CO_2 产率 (950 °C)。Zhang 等^[79] 将 CaCO_3 和 CaSO_4 作为促进剂加入 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体中, 通过研究 CO 的化学链燃烧, 发现添加 5% 的 CaSO_4 可以将 CO 转化率从 85.8% 提升至 100%。从反应动力学角度来说, 添加

CaSO_4 可以降低 CO 化学链燃烧反应的活化能。高温下 CaSO_4 发生的分解反应虽然对燃烧反应有促进作用, 但该研究通过 XRD 发现这种载氧体中 Ca 可与 Al_2O_3 载体结合生成 CaAl_2O_4 和 CaAl_4O_7 , 使 CO 转化率降低^[79]。这种载氧体在煤的化学链燃烧中的作用还需进一步研究。除铁- CaSO_4 载氧体外, Wang 等^[80-83] 还开发了 $\text{CaSO}_4\text{-CuO}$ 、 $\text{CaSO}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CaSO}_4\text{-CoO}$ 和 $\text{CaSO}_4\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$ 煤燃烧载氧体, 均具有较好的性能和寿命。表 5 总结了这些载氧体的制备方法。综上, 复合 CaSO_4 载氧体是今后煤燃烧载氧体的一个重要研究方向。

表 5 含 CaSO_4 复合载氧体的制备Table 5 Synthesis of CaSO_4 -contained composite oxygen carriers

作者	材料	制备方法	烧结温度, 时间	载氧体颗粒粒径/ μm
Zhang 等 ^[76]	硬石膏、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3	浸渍法	500 °C 熔融碱金属盐, 冷却溶解后浸渍, 120 °C 干燥	300~400
Ding 等 ^[77]	硬石膏、赤铁矿 (产地: 澳大利亚)	物理混合	—	CaSO_4 : 180~250; 赤铁矿: 125~180
Sunphorka 等 ^[78]	Fe_2O_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	湿法混合烧结	550 °C 烧结 5.5h	250~500
Zhang 等 ^[79]	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 CaSO_4	浸渍法	550 °C 烧结 3 h 后 1 100 °C 烧结 10 h	150~250
Wang 等 ^[80-83]	硬石膏、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	溶胶-凝胶燃烧法	600 °C 燃烧 15 min 后 950 °C 烧结 2 h	$\text{CaSO}_4\text{-CuO}$: 63~106; $\text{CaSO}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$: ~100; $\text{CaSO}_4\text{-CoO}$: ~100; $\text{CaSO}_4\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$: ~100

4.3 其他复合载氧体的发展

一些其他复合金属载氧体近年来也被广泛研究。Shafiefarhood 等^[84] 发现铁-锰和铁-钴复合氧化物载氧体在 860~950 °C 可以释放出气态氧; 使用钙钛矿作为载体可进一步提高载氧体的反应活性和使用寿命。该研究认为在高温下, 钙钛矿载体也有解耦合晶格氧的能力, 且氧解耦的能力随着 Mn 或 Co 负载量的增加而增强。Pérez-Vega 等^[85] 发现铁-锰混合氧化物载氧体在空气中高温烧结后具有方铁锰矿型 ($(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$) 结构, 该结构在惰性气氛中高温下可分解成尖晶石型 ($(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{O}_4$) 结构并释放出气态氧, 而且尖晶石型结构还可以进一步分解成含锰的方铁矿型 ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$) 结构, 释放气态氧。因此, 这种载氧体在气态 (CO 、 H_2) 和固态 (煤) 燃料化学链燃烧中具有良好的反应活性, 反应后的载氧体具有磁性, 使得载氧体和煤灰分离更加容易。该研究组近期发现添加二氧化钛后, 在高温惰性气氛中, 方铁锰矿型和尖晶石型结构中的锰

可以与二氧化钛结合生成红钛锰矿型 (MnTiO_3) 结构并释放出气态氧, 进一步增强载氧体在高温下的脱氧能力, 从而更有利于煤的化学链燃烧^[86-87]。Galinsky 等^[88] 发现使用铁修饰 B 位的 CaMnO_3 钙钛矿型载体 ($\text{CaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $x \leq 0.5$) 在较低温度 (600 °C) 下即有良好的氧解耦能力, 850 °C 下可以达到 90% 以上的煤焦转化率。钙钛矿结构非常稳定, 850 °C 反应条件下可以维持 100 个循环。Miccio 等^[89-91] 开发了一系列使用多孔的聚硅酸钾作为载体负载铁和铁-锰的载氧体, 这种载体可以提高载氧体的机械强度, 且负载的锰和载氧体结合成的硅酸锰可以加强载氧体在高温下氧解耦的能力, 从而提高煤焦的转化率。Chung 等^[8] 创造了高机械强度的铝基骨架包裹的铁-钛载氧体, 在中试反应器下测得寿命高达 3 000 个循环, 但未详细介绍铝基骨架的合成手段。早期研究发现镍基载氧体具有良好的反应性能^[92], 但也具有易硫毒化、成本较高、环保性能不佳等缺点^[93]。因此, 近年镍基载氧体研究较

少,更多作为促进剂或次要组分进行研究。Frick等^[94]测试了一系列不同金属比例的 Mn-Ni 载氧体,发现 Mn-Ni(质量比 2:1,烧结温度 1 200 ℃)载氧体对于合成气和甲烷化学链燃烧有良好的反应活性,二氧化碳产率接近 100%;然而高温下(1 050 ℃)的金属聚集问题亟需解决。通过相图,Frick 等^[94]认为高转化率是由于高温下 Mn-Ni 尖晶石结构($(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{O}_4$)被转化为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ 从而释放出气态氧。Lin 等^[95]合成了 MgO-NiO 促进的红泥载氧体,通过研究甲烷的化学链燃烧,发现甲烷转化率从未添加促进剂的 53% 提升至最高 75%,且二氧化碳选择性为 99%(MgO、NiO 与红泥的质量比为 10:

15:75)。通过 XRD 表征发现添加 NiO 后烧结可生成 NiFe_2O_4 结构,这种结构对甲烷的氧化有促进作用;而且镍的存在可能促进甲烷热解,生成无定型碳和氢气;相比于甲烷,无定形碳更易被晶格氧氧化^[95]。表 6 总结了这些载氧体的制备方法。

综上,通过添加新的组分或改变载氧体结构可改变载氧体与燃料反应的路径以及载氧体的机械强度,有效延长载氧体寿命以及改善载氧体性能。含镍的复合载氧体也有一定进展,但高温金属聚集以及硫毒化问题还需进一步研究。目前新型复杂组分载氧体的研究相对较少,亟需更多的研究成果。

表 6 其他复合载氧体的制备

Table 6 Synthesis of other composite oxygen carriers

作者	材料	制备方法	烧结温度,时间	载氧体颗粒大小
Shafiefarhood 等 ^[83]	① $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 ② Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 Mn_2O_3	① 溶胶-凝胶法; ② 球磨造粒后烧结;	1 100 ℃ 烧结 8 h(载氧体); 1 200 ℃ 烧结 12 h (钙钛矿载体)	300~400 μm
	钙钛矿载体: CaCO_3 、 SrCO_3 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 Mn_3O_4	球磨造粒后烧结		
Pérez-Vega 等 ^[84-86]	Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 、 TiO_2	球磨造粒后烧结	1 200~1 400 ℃ 烧结 2 h	100~300 μm
Galinsky 等 ^[87]	Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 、 CaCO_3 、 CaSO_4	溶胶-凝胶法(小规模); 球磨造粒后烧结(大规模)	1 200 ℃ 烧结 12 h(溶胶-凝胶法); 1 200 ℃ 烧结 24 h(球磨造粒)	150~300 μm
	偏高岭土、KOH、煅制氧化硅、 赤铁矿粉末、 H_2O_2	物理混合,干燥脱模		0.2~1.0 mm

5 结语与展望

近年来,化学链燃烧技术吸引了国内外学者广泛关注,载氧体作为燃料反应器和氧化反应器中氧的传递媒介,在化学链燃烧技术中起到了举足轻重的作用。近年来,大量研究成果有效改善了载氧体的性能和使用寿命,通过试验、表征和分子模拟等手段对载氧体与燃料之间的反应机理以及载氧体失活原理有了进一步的认知。

1) 铁基载氧体具有环保、价格低廉等优点,但载氧能力偏低。铁基载氧体一般不与煤焦进行固-固反应。添加碱金属可以增强铁基载氧体的氧传输能力,且对煤气化燃烧过程中的 Boudouard 反应有催化作用,从而提高煤焦转化率。但过量添加有可能造成载氧体颗粒聚集,从而导致载氧体失活。适量添加碱土金属可以通过形成铁酸化合物而增强载氧体的反应活性,但过量添加可能导致载氧体载氧能力的降低。

2) 锰基载氧体同样具有环保、价格低廉等优点,在高温惰性气氛下可进行晶型转换从而释放出气态氧,加速燃烧反应。但单一锰基载氧体的反应活性和颗粒强度不足,通过使用惰性载体或添加碱土金属形成特殊的晶体结构,一方面改善锰基载氧体的氧解耦能力,另一方面加速还原气体和晶格氧的反应速率,从而有效提高锰基载氧体的表现。此外,直接使用含碱金属或碱土金属的锰矿石也可以有效提升载氧体的表现。

3) 通过合成新型双金属或多金属氧化物载氧体可以避免单一金属载氧体的缺陷,从而提升载氧体的性能。含铜载氧体具有较好的氧解耦性能,但由于铜及其氧化物的熔点较低,易产生金属聚集,且煤灰堆积会影响含铜载氧体的氧解耦能力。这些问题在载氧体设计中应被关注。

对于目前载氧体研究的发展成果以及所遇到的挑战,从以下 4 方面提出发展建议:

1) 通过结合煤燃烧 iG-CLC 和 CLOU 两种反应

机理设计新型的 CLaOU 载氧体。通过同时存在晶格氧和气态氧,提高载氧体的传氧效率,从而提升燃料的转化率和燃烧效率。

2) 现有新型材料载氧体的研究较少,如聚合物负载金属氧化物载氧体等。这些新型组分载氧体将是未来载氧体的创新方向之一。

3) 使用工业废料并添加其他促进剂合成的载氧体也具有较为广阔的发展前景。通过这种方式进行废物利用,有利于环境保护以及降低载氧体的生产成本。

4) 通过合成包括核壳结构和特殊骨架结构在内的新型特殊结构载氧体可以解决载氧体金属聚集、机械强度、气体扩散速率等问题。因此,特殊结构载氧体将会成为未来载氧体的重要发展方向之一。

参考文献 (References):

- [1] RICHTER H, KNOCHÉ K F. Reversibility of combustion processes [J]. Efficiency and Costing, 1983, 3: 71–85.
- [2] FAN L-S, ZENG L, WANG W, et al. Chemical looping processes for CO₂ capture and carbonaceous fuel conversion—prospect and opportunity [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 7254–7280.
- [3] BERGUERAND N, LYNGFELT A. Design and operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuels—testing with South African coal [J]. Fuel, 2008, 87: 2713–2726.
- [4] SHEN L, WU J, XIAO J. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier [J]. Combustion and Flame, 2009, 156: 721–728.
- [5] MA J, TIAN X, WANG C, et al. Performance of a 50 kW_{th} coal-fuelled chemical looping combustor [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 75: 98–106.
- [6] HU C, LI Z, LIU X, et al. Cold model study of a 1.5 MW_{th} circulating turbulent fluidized bed fuel reactor in chemical looping combustion [J]. Energy & Fuels, 2020, 34: 8575–8586.
- [7] KIM H R, WANG D, ZENG L, et al. Coal direct chemical looping combustion process: Design and operation of a 25 kW_{th} sub-pilot unit [J]. Fuel, 2013, 108: 370–384.
- [8] CHUNG C, QIN L, SHAH V, et al. Chemically and physically robust, commercially-viable iron-based composite oxygen carriers sustainable over 3 000 redox cycles at high temperatures for chemical looping applications [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10: 2318–2323.
- [9] STRAUB D. Overview of CLC research at the national energy technology laboratory [EB/OL]. (2018-08-15). <https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/D-Straub-NETL-Overview-of-CLC-Research-at-NETL.pdf>.
- [10] REINKING Z, SHIM H-S, WHITTY K J, et al. Computational simulation of a 100 kW dual circulating fluidized bed reactor processing coal by chemical looping with oxygen uncoupling [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 90: 102795.
- [11] ADÁNEZ J, ABAD A, PERÉZ-VEGA, et al. Design and operation of a coal-fired 50 kW_{th} chemical looping combustor [J]. Energy Procedia, 2014, 63: 63–72.
- [12] HAUS J, LYU K, HARTGE E U, et al. Analysis of a two-stage fuel reactor system for the chemical-looping combustion of lignite and bituminous coal [J]. Energy Technology, 2016, 4: 1263–1273.
- [13] CHENG Z, QIN L, GUO M, et al. Oxygen vacancy promoted methane partial oxidation over iron oxide oxygen carriers in the chemical looping process [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(47): 32418–32428.
- [14] 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: 11–19.
- [15] PÉREZ-VEGA R, ABAD A, GAYÁN P, et al. Development of (Mn_{0.77}Fe_{0.23})₂O₃ particles as an oxygen carrier for coal combustion with CO₂ capture via in-situ gasification chemical looping combustion (iG-CLC) aided by oxygen uncoupling (CLOU) [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 164: 69–79.
- [16] LIU W, SHEN L, GU H, et al. Chemical looping hydrogen generation using potassium-modified iron ore as an oxygen carrier [J]. Energy and Fuels, 2016, 30(3): 1756–1763.
- [17] LINDERHOLM C, SCHMITZ M. Chemical-looping combustion of solid fuels in a 100 kW dual circulating fluidized bed system using iron ore as oxygen carrier [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 1029–1039.
- [18] 魏泽华, 刘道诚, 荆洁颖, 等. 化学链燃烧中铁基载氧体研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 19–27.
WEI Zehua, LIU Daocheng, JING Jieying, et al. Research progress on Fe-based oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 19–27.
- [19] 刘海涛, 高海潮, 高志芳. 化学链燃烧工艺中载氧体的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(5): 12–19.
LIU Haitao, GAO Haichao, GAO Zhifang. Progress on oxygen carrier in chemical-looping combustion [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5): 12–19.
- [20] CHEN H, ZHENG Z, CHEN Z, et al. Reduction of hematite (Fe₂O₃) to metallic iron (Fe) by CO in a micro fluidized bed reaction analyzer: A multistep kinetics study [J]. Powder Technology, 2017, 316: 410–420.
- [21] MUSCAT J P, NEWNS D M. Valence electronic structure of alkalis adsorbed on free-electron like and transition metals [J]. Surface Science, 1978, 74: 355–364.
- [22] LEE S, WEISS M, ERTL G. Adsorption of potassium on iron [J]. Surface Science, 1981, 108: 357–367.
- [23] YU Z, LI C, FANG Y, et al. Reduction rate enhancements for coal direct chemical looping combustion with an iron oxide oxygen carrier [J]. Energy and Fuels, 2012, 26: 2505–2511.
- [24] YU Z, LI C, JING X, et al. Catalytic chemical looping combustion of carbon with an iron-based oxygen carrier modified by K₂CO₃: Catalytic mechanism and multicycle tests [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 119–124.

- [25] YU Z, LIU T, LI C, et al. Coal direct chemical looping hydrogen production with K-Fe-Al composite oxygen carrier [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 75: 24-31.
- [26] HUANG W-C, KUO Y-L, SU P-C, et al. Redox performance of Na-modified $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ with syngas as reducing agent in chemical looping combustion process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2079-2087.
- [27] ZHANG S, XIAO R. Performance of iron ore oxygen carrier modified by biomass ashes in coal-fueled chemical looping combustion [J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2016, 6: 695-709.
- [28] LIU T, HU S, YU Z, et al. Research of coal-direct chemical looping hydrogen generation with iron-based oxygen carrier modified by potassium [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 11038-11406.
- [29] YAN J, SHEN L, OU Z, et al. Enhancing the performance of iron ore by introducing K and Na ions from biomass ashes in a CLC process [J]. *Energy*, 2019, 167: 168-180.
- [30] GU H, SHEN L, ZHONG Z, et al. Cement/CaO-modified iron ore as oxygen carrier for chemical looping combustion of coal [J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 314-322.
- [31] ISMAIL M, LIU W, DUNSTAN M, et al. Development and performance of iron based oxygen carriers containing calcium ferrites for chemical looping combustion and production of hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 4073-4084.
- [32] SIRIWARDANE R, RILEY J, TIAN H, et al. Chemical looping coal gasification with calcium ferrite and barium ferrite via solid-solid reactions [J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 952-960.
- [33] SIRIWARDANE R, POSTON J, MONAZAM E, et al. Production of hydrogen by steam oxidation of calcium ferrite reduced with various coals [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 7158-7167.
- [34] WANG Y, NIU P, ZHAO H. Chemical looping gasification of coal using calcium ferrites as oxygen carrier [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 192: 75-86.
- [35] LIU F, WU X, YANG L, et al. Evaluation of a bauxite cement-bonded Fe-based oxygen carrier during a hundred of cycles under coal-fueled chemical looping combustion conditions [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 199: 106267.
- [36] BOHN C D, MÜLLER C R, CLEETON J P, et al. Production of very pure hydrogen with simultaneous capture of carbon dioxide using the redox reactions of iron oxides in packed beds [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 7623-7630.
- [37] MILLER D, SIRIWARDANE R. CaFe_2O_4 oxygen carrier characterization during the partial oxidation of coal in the chemical looping gasification application [J]. *Applied Energy*, 2018, 224: 708-716.
- [38] MILLER D, RILEY J, SIRIWARDANE R. Interaction of methane with calcium ferrite in the chemical looping partial oxidation application: Experimental and DFT study [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 34: 2193-2204.
- [39] LI G, LV X, DING C, et al. Non-isothermal carbothermic reduction kinetics of calcium ferrite and hematite as oxygen carriers for chemical looping gasification applications [J]. *Applied Energy*, 2020, 262: 114604.
- [40] RILEY J, SIRIWARDANE R, TIAN H, et al. Kinetic analysis of the interactions between calcium ferrite and coal char for chemical looping gasification applications; Identifying reduction routes and modes of oxygen transfer [J]. *Applied Energy*, 2017, 201: 94-110.
- [41] HIRABAYASHI D, TOSHIKAWA T, MOCHIZUKU K, et al. Formation of brownmillerite type calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) and catalytic properties in propylene combustion [J]. *Catalysis Letters*, 2006, 110: 269-274.
- [42] FAN Y, SIRIWARDANE R. Novel new oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 2248-2257.
- [43] STOBBE E R, de BOER B A, GEUS J W. The reduction and oxidation behavior of manganese oxides [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47: 161-167.
- [44] SIRIWARDANE R, TIAN H, RICHARDS G, et al. Chemical-looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(8): 3885-3892.
- [45] ROUX S, BENSACKHRIA A, ANTONINI G. Study and improvement of the regeneration of metallic oxides used as oxygen carriers for a new combustion process [J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2006, 4: A38.
- [46] GALINSKY N, MISHRA A, ZHANG J, et al. $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Sr and Ba) perovskite based oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) [J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 358-367.
- [47] HANNING M, FRICK V, MATTISSON T, et al. Performance of combined manganese-silicon oxygen carriers and effects of including titanium [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30: 1171-1182.
- [48] SCHMITZ M, LINDERHOLM C J, LYNGFELT A. Chemical looping combustion of four different solid fuels using a manganese-silicon-titanium oxygen carrier [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 70: 88-96.
- [49] KUN Z, HE D, GUAN J, et al. Coal gasification using chemical looping with varied metal oxides as oxygen carriers [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 10696-10708.
- [50] NASCIMENTO R A B, MEDEIROS R L B, COSTA T R, et al. Mn/MgAl₂O₄ oxygen carriers for chemical looping combustion using coal; Influence of the thermal treatment on the structure and reactivity [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140: 2673-2685.
- [51] COSTA T R, GAYÁN P, ABAD A, et al. Promising impregnated Mn-based oxygen carriers for chemical looping combustion of gaseous fuels [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 334-343.
- [52] CHUNG E Y, WANG W, NADGOUDA S G, et al. Catalytic oxygen carriers and process systems for oxidative coupling of methane using the chemical looping technology [J]. *Industrial Energy and Chemistry Research*, 2016, 55: 12750-12764.
- [53] MEI D, MENDIARA T, ABAD A, et al. Manganese minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion of coal [J]. *In-*

- dustrial Engineering and Chemistry Research, 2016, 55: 6539-6546.
- [54] VELASCO-SARRIA F J, FORERO C R, ADÁNEZ-RUBIO I, et al. Assessment of low-cost oxygen carrier in South-western Colombia, and its use in the in-situ gasification chemical looping combustion technology [J]. Fuel, 2018, 218: 417-424.
- [55] LINDERHOLM C, SCHMITZ M, BIERMANN M, et al. Chemical-looping combustion of solid fuel in a 100 kW unit using sintered manganese ore as oxygen carrier [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 65: 170-181.
- [56] ADÁNEZ J, DE DIEGO L F, GARCÍA-LABIANO F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Energy & Fuels, 2004, 18: 371-377.
- [57] TIAN X, ZHAO H, MA J. Cement bonded fine hematite and copper ore particles as oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Applied Energy, 2017, 204: 242-253.
- [58] ADÁNEZ-RUBIO I, ARJMAND M, LEION H, et al. Investigation of combined supports for Cu-based oxygen carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) [J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 3918-3927.
- [59] ABAD A, ADÁNEZ J, GARCÍA-LABIANO F, et al. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62: 533-549.
- [60] SIRIWARDANE R, TIAN H, MILLER D, et al. Fluidized bed testing of commercially prepared MgO-promoted hematite and CuO-Fe₂O₃ mixed metal oxide oxygen carriers for methane and coal chemical looping combustion [J]. Applied Energy, 2015, 157: 348-357.
- [61] SIRIWARDANE R, BENINCOSA W, RILEY J, et al. Investigation of reactions in a fluidized bed reactor during chemical looping combustion of coal/steam with copper oxide-iron oxide-alumina oxygen carrier [J]. Applied Energy, 2016, 183: 1550-1564.
- [62] JIANG S, SHEN L, WU J, et al. The investigations of hematite-CuO oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 132-142.
- [63] YANG W, ZHAO H, WANG K, et al. Synergistic effects of mixtures of iron ores and copper ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35: 2811-2818.
- [64] TIAN X, ZHAO H, MA J. Cement bonded fine hematite and copper ore particles as oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Applied Energy, 2017, 204: 242-253.
- [65] WANG Y, TIAN X, ZHAO H, et al. The use of a low-cost oxygen carrier prepared from red mud and copper ore for in situ gasification chemical looping combustion of coal [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 205: 106460.
- [66] LIU C, WANG W. Chemical looping gasification of pyrolyzed biomass and coal char with copper ferrite as an oxygen carrier [J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2018, 10: 063101.
- [67] SIRIWARDANE R, TIAN H, SIMONYI T, et al. Synergistic effects of mixed copper-iron oxides oxygen carriers in chemical looping combustion [J]. Fuel, 2013, 108: 319-333.
- [68] ADÁNEZ-RUBIO I, ABAD A, GAYÁN P, et al. Use of Hopcalite-derived Cu-Mn mixed oxide as oxygen carrier for chemical looping with oxygen uncoupling process [J]. Energy & Fuels, 2016, 30: 5953-5963.
- [69] ADÁNEZ-RUBIO I, IZQUIERDO M T, ABAD A, et al. Spray granulated Cu-Mn oxygen carrier for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 65: 76-85.
- [70] ADÁNEZ-RUBIO I, ABAD A, GAYÁN P, et al. CLOU process performance with a Cu-Mn oxygen carrier in the combustion of different types of coal with CO₂ capture [J]. Fuel, 2018, 212: 605-612.
- [71] O'MALLEY K, DONAT F, WHITTY K J, et al. Scalable preparation of bimetallic Cu/Ni-based oxygen carriers for chemical looping [J]. Energy & Fuels, 2020, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0C01884.
- [72] YAN J, CHU X, JIAO H, et al. Preparation and performance of Cu-based bimetallic oxygen carriers in chemical looping combustion with gaseous and solid fuels [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 205: 106463.
- [73] DAI J, K Whitty. Effects of coal ash on CuO as an oxygen carrier for chemical looping with oxygen uncoupling [J]. Energy & Fuels, 2018, 32: 11656-11665.
- [74] JIA X, WANG Q, CEN K, et al. An experimental study of CaSO₄ decomposition during coal pyrolysis [J]. Fuel, 2016, 163: 157-165.
- [75] ABAD A, OBRAS-LOSCERTALE M, GARCÍA-LABIANO F, et al. In situ gasification chemical-looping combustion of coal using limestone as oxygen carrier precursor and Sulphur sorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 226-239.
- [76] ZHANG P, DING N, LI H, et al. Effect of ternary eutectic salt on the calcium sulfate oxygen carrier for chemical looping combustion of coal char [J]. Energy Technology, 2016, 5: 469-480.
- [77] DING N, ZHANG C, LUO C, et al. Effect of hematite addition to CaSO₄ oxygen carrier in chemical looping combustion of coal char [J]. RSC Advances, 2015, 5: 26362-26376.
- [78] SUNPHORKA S, KANOKWANNAKORN P, KUCHONTHARA P. Chemical looping combustion of methane or coal by Fe₂O₃/CaSO₄ mixed oxygen carrier [J]. Arabian Journal of Science and Engineering, 2019, 44: 5501-5512.
- [79] ZHANG Z, WANG Y, ZHU L, et al. Performance of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier modified by CaCO₃ and CaSO₄ in chemical looping combustion [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 160: 113813.
- [80] WANG B, LI J, DING N, et al. Chemical looping combustion of a typical lignite with a CaSO₄-CuO mixed oxygen carrier [J]. Energy & Fuels, 2017, 31: 13942-13954.
- [81] WANG B, LI H, WANG W, et al. Reaction characteristic investigation of the combined template-method-made CaSO₄-Mn₃O₄ mixed oxygen carrier with lignite [J]. Energy & Fuels, 2019, 33: 8954-8966.
- [82] WANG B, LI H, WANG W, et al. Chemical looping combustion of

- lignite with the CaSO_4 - CoO mixed oxygen carrier [J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93: 1229-1241.
- [83] WANG B, LI H, LIANG Y, et al. Chemical looping combustion characteristics of coal with a novel CaSO_4 - Ca_2CuO_3 mixed oxygen carrier [J]. Energy & Fuels, 2020, 34: 7316-7328.
- [84] SHAFIEFARHOOD A, STEWART A, LI F. Iron-containing mixed-oxide composites as oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) [J]. Fuel, 2015, 139: 1-10.
- [85] PÉREZ-VEGA R, ABAD A, GARCÍA-LABIANO, et al. Chemical looping combustion of gaseous and solid fuels with manganese-iron mixed oxide as oxygen carrier [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 159: 221-231.
- [86] ABIÁN M, ABAD A, IZQUIERDO M T, et al. Titanium substituted manganese-ferrite as an oxygen carrier with permanent magnetic properties for chemical looping combustion of solid fuels [J]. Fuel, 2017, 195: 38-48.
- [87] PÉREZ-VEGA R, ABAD A, GAYÁN P, et al. Coal combustion via chemical looping assisted by oxygen uncoupling with a manganese-iron mixed oxide doped with titanium [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 197: 106184.
- [88] GALINSKY N, SENDI M, BOWERS L, et al. $\text{CaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B} = \text{Al}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) perovskite based oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) [J]. Applied Energy, 2016, 174: 80-87.
- [89] MICCIO F, NATALI MURRI A, LANDI E. Synthesis and characterization of geopolymer oxygen carriers for chemical looping combustion [J]. Applied Energy, 2017, 194: 136-147.
- [90] MICCIO F, BENDONI R, PIANCASTELLI A, et al. Geopolymer composite for chemical looping combustion [J]. Fuel, 2018, 225: 436-442.
- [91] BENDONI R, MICCIO F, MEDRI V, et al. Chemical looping combustion using geopolymer-based oxygen carriers [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 187-197.
- [92] LINDERHOLM C, MATTISSON T, LYNGFELT A. Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10 kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel [J]. Fuel, 2009, 88: 2083-2096.
- [93] GARCÍA-LABIANO F, DE DIEGO L F, GAYÁN P. et al. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1: Fate of sulfur [J]. Industrial Engineering and Chemistry Research, 2009, 48: 2499-2508.
- [94] FRICK V, RYDÉN M, LEION H. Investigation of Cu-Fe and Mn-Ni oxides as oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 150: 30-40.
- [95] LIN S, GU Z, ZHU X, et al. Synergy of red mud oxygen carrier with MgO and NiO for enhanced chemical-looping combustion [J]. Energy, 2020, 197: 117202.