

化学链燃烧国内外研究发展现状

杨杰, 马丽萍*, 唐剑骁, 朱斌, 连艳, 刘红盼, 马贵鹏
(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650500)

摘要:阐述了化学链燃烧的基本技术原理、常见的动力学模型及其载氧体应具备的条件,并从载氧体的选取、化学链燃烧反应器的发展两个方面对当前化学链燃烧技术的发展现状和存在不足进行了总结分析。指出了化学链燃烧反应器应探索的方向和提出采用磷石膏作为载氧体的新想法。

关键词:化学链燃烧; 载氧体; 动力学模型; 反应器; 磷石膏

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0025-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.006

Research development of chemical-looping combustion

YANG Jie, MA Li-ping*, TANG Jian-xiao, ZHU Bin, LIAN Yan, LIU Hong-pan, MA Gui-peng
(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The basic principle, common dynamic model and the conditions of oxygen carriers of chemical-looping combustion (CLC) are introduced. The current situation and existing problems are analyzed and summarized according to oxygen carriers and reactor systems of CLC. The key directions about CLC development are pointed out. In the end, phosphogypsum as oxygen carrier of CLC is also proposed.

Key words: chemical-looping combustion (CLC); oxygen carrier; dynamic model; reactor; phosphogypsum

化学链燃烧 (chemical-looping combustion, CLC) 是由德国科学家 Richter 和 Knoche 于 1983 年美国化学学会 (ACS) 首次提出, 其目的是为了降低发电厂气体燃烧过程中产生的熵变, 提高能源使用效率。他们认为 CLC 是比传统燃烧更具有高效的能量利用方法且研究发现, 化学链燃烧法打破原本的火焰燃烧法, 是新一代洁净高效燃烧技术, 可以实现 CO₂ 内分离和避免 NO_x 污染物产生且可实现化学能的梯级利用。

随着人类消耗能源的快速增长, 排入大气中 CO₂ 的含量随之增加, 地球温室效应不断增强, 高温、大旱、冰川融化等极端自然现象给世界各国带来了巨大的损失, 中国的 CO₂ 排放量尤为突出, 据报道, 科学家发现中国的 CO₂ 排放总量正在超越欧美的总和, 全球碳计划组织的数据显示, 中国总排放量占到全球的 29%, 美国为 15%, 欧盟为 10%。其中的化石燃烧是 CO₂ 排放的主要来源 (大约占总共 CO₂ 的 1/3)。科学解决 CO₂ 的排放量势在必行。由于化学链燃烧法可以实现 CO₂ 内分离、清洁高效燃烧、节能等特点, 因此化学链燃烧现成为能源资源、环境问题等研究的重要方向。对化学链燃烧法的研究主要从反应机理、载氧体、反应器这 3 个方面

来进行。

1 化学链燃烧反应

1.1 化学链燃烧原理

图 1 为化学燃烧原理图。燃料进入反应器与反应器内的载氧体 Me_xO_y 发生式 (1) 还原反应, 从而生成 Me_xO_{y-1}、H₂O 和 CO₂; 被还原后的 Me_xO_{y-1} 转移到另一个反应器内与空气发生反应, 实现载氧体的再生。式 (2) 氧化反应主要生成 Me_xO_y, 再将被氧化的载氧体 Me_xO_y 送入加有燃料的反应器里, 如此循环反应实现 CO₂ 内分离、清洁高效燃烧。

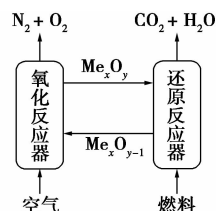
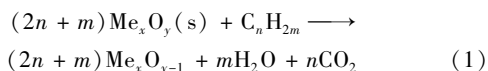


图 1 化学链燃烧原理示意图

还原反应:

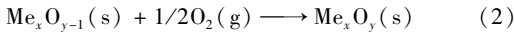


氧化反应:

收稿日期: 2015-06-29; 修回日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (1176108); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2011AA06A106)

作者简介: 杨杰 (1990-), 女, 硕士生; 马丽萍 (1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向为工业废气污染控制、固废综合利用, 通讯联系人, 0871-65102829, lpma2522@hotmail.com。



1.2 化学链燃烧常用的动力学模型

动力学模型是研究化学反应速率以及各种因素

对化学反应速率影响的学科。研究化学链燃烧的动力学模型指导工程实践并且为工程实践提供理论依据。总结化学链燃烧常用动力学模型如表 1。

表 1 化学链燃烧常用的动力学模型

模型的名称	模型的方程式
Avrami -Erofeev	$dX/dt = -mbk_0c^n e^{-E_0/RT}(X-1)[-\ln(1-X)]^{(m-1)/m}$
球形收缩核心模型	
Reaction	$dX/dt = e^{-E_0/RT}bk_0c^n \cdot 3(X-1)^{2/3}$
Arrhenius diffusion	$dX/dt = -1/2bdoe^{-E_0/RT}c^n / [(1-X)^{1/3} - 1](1-X)^{1/3}$
Arrhenius diffusion	$dX/dt = -3\{1/b/do/e^{-E_0/RT}c^n [-6(1-X)^{1/3} + 6(1-X)^{2/3}] - 1/(b \cdot ko \cdot e^{-E_0/RT}c^n)\}(1-X)^{2/3}$
Reaction effective diffusion	$dX/dt = -bc^n/2/(1/d_{mo}T^{1/2}) + 1/(d_{ko}T^{1.75})(1-X)^{1/3} - 1(1-X)^{1/3}$
Effective diffusion	$dX/dt = -3/(1/b(1/d_{mo}T^{1/2})) + 1/(d_{ko}T^{1.75})/c^n(6(X-1)^{2/3} - 6(1-X)^{1/3}) - 1/(b \cdot ko \cdot e^{-E_0/RT}c^n)(1-X)^{2/3}$
圆柱形反应器收缩控核心制模型	
Reaction	$dX/dt = 2bkoe^{-E_0/RT}c^n(X-1)^{1/2}d$
Arrhenius diffusion	$dX/dt = -bkoe^{-E_0/RT}c^n/\ln(X-1)$
Arrhenius diffusion	$dX/dt = -2/[2/b/do/e^{-E_0/RT}c^n \cdot \ln(X-1)(1-X)^{1/2} - 1/(b \cdot ko \cdot e^{-E_0/RT}c^n)](X-1)^{1/2}$
Reaction effective diffusion	$dX/dt = -b/(1/d_{mo}T^{1/2}) + (1/d_{ko}T^{1.75})c^n/\ln(1-X)$
Effective diffusion	$dX/dt = -2/(2/b(1/d_{mo}T^{1/2}) + (1/d_{ko}T^{1.75})c^n/\ln(1-X)(X-1)^{1/2}) - 1/(bkoe^{-E_0/RT}c^n)(1-X)^{1/2}$
线性反应核心控制模型	
Reaction	$dX/dt = bkoe^{-E_0/RT}c^n$
Arrhenius diffusion	$dX/dt = 1/2bdoe^{-E_0/RT}c^n/X$
Arrhenius diffusion	$dX/dt = 1/((2X/bdoc^n)e^{E_0/RT} + 1/(bkoe^{-E_0/RT}c^n))$
Reaction effective diffusion	$dX/dt = 1/2 \cdot b(1/d_{mo}T^{1/2}) + (1/d_{ko}T^{1.75})c^n/X$
Effective diffusion	$dX/dt = (2X((1/d_{mo}T^{1/2}) + (1/d_{ko}T^{1.75}))/bc^n + e^{E_0/RT}/bc^n K_0)^{-1}$

注： m 为阿夫拉米指数； n 为反应次序； E_0 为反应活化能； k_0 为反应指前因子； E_0 为扩散活化能； d_0 为扩散指前因子； d_{mo} 为分子扩散率； d_{ko} 为努森扩散率。

2 化学链燃烧的载氧体

载氧体的选择是整个化学链燃烧最重要的部分。经研究表明,在选择载氧体时应该具备以下特点:①载氧体在高温下不管在氧化反应还是还原反应中都应该具备有利的热力学特征;②可流体化;

③具有抵抗凝聚的性质;④有较高的机械性能,能抵抗高速循环中的摩擦;⑤环境友好型;⑥经济可行性。

众多的研究者把目光放在了 Cu、Fe、Cu、Co、Mn 和 Cd 等单一金属或混合金属氧化物。按金属反应性排序为 $\text{Ni}^- > \text{Cu}^- > \text{Fe}^- > \text{Mn}^-$ 。

表 2 化学链燃烧法载氧体研究现状

研究者	载氧体	主要成果
Cho 等 ^[1]	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 最终可以形成 FeO,其基本上完全还原为 Fe_3O_4 ;但 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mg}-\text{ZrO}_2$ 载氧体在经过氧化阶段之后, Fe_3O_4 明显地还原为 FeO,具有很好的氧化还原性能
Zafar 等 ^[2]	NiO/SiO_2 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	NiO/SiO_2 载氧体在 800℃ 条件下反应性能尚可,在 950℃ 时,多次循环后发生钝化作用,其活性降低
Corbella 等 ^[3]	NiO/TiO_2 和 CuO/TiO_2	TiO_2 作为 NiO 的惰性载体的效果不好,CuO 作为 NiO 的载体的效果良好
Adanez 等 ^[4]	Cu-Ni/ Al_2O_3 复合金属氧化物氧载体	Cu 和 Ni 之间能相互协同使得氧载体在高温下产生很高的活性和较大的载氧能力
Leion 等 ^[5]	BaSO_4 、 SrSO_4 等非金属氧载体	BaSO_4 和 SrSO_4 载氧量较大,但活性偏低,且在高温反应中易烧结,发生分解生成 SO_2 等气体
Abad 等 ^[6]	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有持久的活性和较强抗磨损能力
Chuang 等 ^[7]	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	载氧体研究发现其具有很好的机械性能和抗磨损能力
Li 等 ^[8]	$\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 多种复合金属氧载体	通过 XRD 测试得出,复合金属氧载体具有较高的催化活性和结构稳定性
Noorman 等 ^[9]	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 型钙钛矿作为氧载体	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3}$ 样品混合 5% NiO 反应性能最好, H_2 的产率达 90%
黄振等 ^[10]	赤铁矿	验证了天然铁矿石用于生物质化学链气化的可行性

续表

研究者	载氧体	主要成果
郑瑛等 ^[11]	CaSO ₄	通过研究发现,CaSO ₄ 可以作为化学链燃烧的载氧体
Zheng 等 ^[12]	CaSO ₄	得出了反应温度在含有 10% 的 CO 对 CaSO ₄ 的反应过程和反应速率有显著的影响
Shen 等 ^[13]	CaSO ₄	对 CaSO ₄ 与 CO 或 H ₂ 反应利用热力学和动力学性能研究其对于 CaS 与 O ₂ 的氧化过程,得出了技术的可能性
Song 等 ^[14-15]	CaSO ₄	得出了利用该载氧体的最佳的操作条件,并证实了该载氧体在氧化还原过程中具有很高的还原性和稳定性
Qin 等 ^[16]	CaSO ₄	得出了煤气是化学链反应过程的控制步骤
Liu 等 ^[17]	CaSO ₄	通过热力学检测纯的 CaSO ₄ 与煤利用化学链燃烧法在 CO ₂ 的氛围中生成合成气是可行的
丁宁等 ^[18]	CaSO ₄ 复合载氧体	Ni-Fe 混合添加剂显著提高 CaSO ₄ 载氧体的反应活性,XRD 分析证明 CaSO ₄ 能完全转化成 CaS,CaS 也能全部转化成 CaSO ₄
丁宁等 ^[19]	CaSO ₄ 和添加助剂	助剂可大幅度地提高 CaSO ₄ 的反应活性,缩短反应时间
丁宁等 ^[20]	钙基复合载氧体	以 La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O、Ti(SO ₄) ₂ ·Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 3 种添加剂均能促进 CaSO ₄ 与 CO 的还原反应,提高载氧体的反应速率和转化率;对 COS 的释放具有抑制作用,La 添加剂对 SO ₂ 的释放有一定的抑制作用
贾伟华等 ^[21]	CaSO ₄ /膨润土复合载氧	CaSO ₄ /膨润土载氧体具有高的机械强度,7 次循环反应后,碳转化率在 70% 以上,CO ₂ 的平均体积分数保持在 80% 左右;X 射线衍射分析表明,载氧体的还原产物为 CaS,未生成 CaO 副产物
荣等 ^[22]	CaAlFe、CaAlNi 2 种钙基复合载氧体	所研究规模化制备的 CaAlFe 载氧体比 CaAlNi 载氧体适用于工业生产

由于金属组分的比表面积不够大等缺陷,研究表明,在纯金属氧化物中加入惰性载体如 Al₂O₃、SiO₂、MgAl₂O₄、TiO₂ 等构成复合金属氧载体(双金属氧载体),可抑制高温下的相态转变和焦炭的产生,提高颗粒的比表面积,增加颗粒的机械强度和载热能力。金属类的载氧体的优点在于其在反应过程中所体现的高活性,但是该类载氧体存在的问题也很多。经研究发现,以 Fe 为基础的载氧体载氧能力低下(Fe₂O₃ 占 20%),它的吸热焓也很高;以 Cu 为基础的载氧体的熔点低(温度大约为 1 000℃);以 Ni 为基础的载氧体对环境有潜在的危害,容易生成有毒的硫化物如 Ni₃S₂、NiS、NiS₂。而且金属的载氧体通常价格昂贵^[23]。

由于金属载氧体存在各种问题,现阶段研究逐渐从金属载氧体转向非金属载氧体,其中研究较多的为硫酸盐非金属氧载体,主要包括 CaSO₄、BaSO₄、SrSO₄ 等。这些非金属氧载体具有载氧能力大、物美价廉等优点,因此得到广泛关注。近时期由于 CaSO₄/CaS 的易得和廉价的特点在化学链燃烧技术中备受关注。化学链燃烧煤的过程中直接将 CaSO₄/CaS 作为载氧体不仅实现了固体燃料的高效燃烧还实现了 CO₂ 的浓缩。

单独使用 CaSO₄ 作为载氧体也存在一定的缺陷。在 CaSO₄ 作为载氧体与气体燃料反应的起始

温度较高且反应活性较低,在较高的温度下易烧结失去活性。加之 CaSO₄ 作为载氧体应用到化学链燃烧反应中会产生硫组分,一方面产生硫组分以气体的形式释放到空气中污染环境,另一方面硫组分的产生使载氧体失去活性。考虑到 CaSO₄ 高效的氧传输能力和价格的低廉,对 CaSO₄ 作为载氧体的性能的研究是非常有必要的。增加一些廉价的活性较高的金属作为添加剂不仅能提高载氧体反应性能和机械强度,而且能降低温度,有利于减少硫组分的释放。

磷石膏中的主要成分为 CaSO₄,其中还含有 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等物质,都是很好的助剂。将磷石膏作为载氧体应用到化学链燃烧技术中,可以提高 CaSO₄ 作为载氧体的反应性能和机械强度,降低反应温度,固定 S 组分,减少新添助剂的费用。

3 化学链燃烧反应器

随着化学链燃烧技术的不断发展,化学链燃烧反应器也随之不断革新。已经从热天平(TGA)发展到固定床、小型流化床反应器、串行流化床。

对于 CLC 反应器的设计,许多的设计都采用了制冷和加热的装置。研究发现,采用 2 个相互连接的流化床装置较好。高正平等^[24]曾采用流化床反应器并以水蒸汽作为介质,温度为 800~950℃,用

Fe₂O₃ 作为载氧体研究了煤化学链燃烧循环反应特性。Song 等^[25] 利用流化床反应装置,温度为 890 ~ 950℃, CaSO₄ 作为载氧体。研究发现, CaSO₄ 呈现出高效的还原性能。贾伟华等^[21] 采用流化床装置进行化学链燃烧反应。在小型流化床反应器中,水蒸汽作为气化-流化介质。天然石膏粉、膨润土和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为原料,通过机械混合造粒法制备了钙基复合载氧体。实验结果表明,温度为 900℃, CaSO₄ 质量分数为 60%, Fe₂O₃ 为活性助剂的复合载氧体,平均磨损速率为 0.089%/h。20.8 min 碳转化率达到 95%, CO₂ 平均干基体积分数达到 95.99%,复合载氧体表现出很高的反应活性。经过 10 次氧化/还原循环反应后, CO₂ 平均干基体积分数保持在 80%,载氧体仍然保持良好反应活性。实验还发现,高挥发灰分的煤种更适于煤的化学链燃烧, CO₂ 体积分数均保持在 90% 以上。流化床反应器的研究也遇到了一些问题,如在加压的时候气涡轮机发电效率增加能源效应也随之增加,而且对于 1 ~ 3 MPa 至今未能找到合适的 2 个相互连接的流化床装置。在此之下可以动态操作的填料塔就备受关注,动态操作的填料塔相比于流化床填料体抗压能力较好,减少了昂贵的气旋装置,也降低了对颗粒的抗摩擦能力的要求等。Leion 等^[5] 曾利用石英流化床反应器用 NiO/NiAl₂O₄ 为载氧体对墨西哥石油焦、印尼煤和南非煤进行了化学链燃烧研究。丁宁等^[20] 在对钙基复合载氧体反应性能的研究时采用了固定床装置。郗艳荣等^[22] 采用了固定床装置对规模化制备的钙基复合载氧体性能进行研究。他们将 CaAlFe 与 CaAlNi 2 种复合载氧体经过多次还原-氧化循环反应后, 2 种复合载氧体颗粒表面出现了烧结现象,反应活性略有下降但是仍较稳定。综合考虑耐磨损性、反应性、持续循环能力及经济性和环境友好性等, CaAlFe 载氧体适宜用于工业生产。由于反应物的接触率固定床相对于流化床低,使得固定床反应所需的时间较长。

流化床反应器、固定床反应器各自的优点显著,但是都存在一定不足。反应器的发展应该结合 2 种反应器的优点,着重对增压反应器、适合固体、液体燃料进一步研究。

4 展望

至今,虽然国内外研究者对化学链燃烧技术做了很多的工作,且取得了突破性的进展。但仍然有一些问题需解决。现从以下 2 部分提出建议。

(1) 载氧体关系着整个化学链燃烧法的命脉,决定了进一步对化学链燃烧载氧体的探索的必要性。现以 CaSO₄ 为主体增加相关助剂来增添载氧体的性能受到了很大的关注。磷石膏(是在磷酸生产中用硫酸处理磷矿时产生的固体废渣,其主要成分为硫酸钙)中含有 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等物质,都是很好的助剂。若用磷石膏作为化学链燃烧法中的载氧体有以下优势:①价格更廉价;②不用再增加相关助剂来提高载氧体的性能,因为其中就含有 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等;③有利于环境的发展,将“废物”转化为“宝”;④实现清洁生产。

(2) 反应器对于整个反应都是十分重要的,应该对增压反应器、适合固体、液体燃料进一步研究。

参考文献

- [1] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of iron⁻, nickel⁻, copper⁻ and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Fuel*, 2004, 83(9): 1215 - 1225.
- [2] Zafar Q, Maaissou T, Gevert B. Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical-looping reformings redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(10): 3485 - 3496.
- [3] Corbella B M, Diego L D, Garcia F, *et al.* Characterization and performance in amuhicyelestin a fixed bed reactor of silica supported copper oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(1): 148 - 154.
- [4] Adanez J, Garcia-Labiano F. Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45: 2617 - 2625.
- [5] Leion H, Jemdal E, Steenari B M, *et al.* Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers[J]. *Fuel*, 2009, 88(10): 1945 - 1954.
- [6] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, *et al.* Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier[J]. *Fuel*, 2006, 85(9): 1174 - 1185.
- [7] Chuang S Y, Dennis J S, Hayhurst A N, *et al.* Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2008, 154: 109 - 121.
- [8] Li Kongzhai, Wang Hua. Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of CeO₂-Fe₂O₃ complex oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 512 - 518.
- [9] Noorman S, van Sint Annaland M, Kuipers J A M. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion[J]. *Chem Eng Sci*, 2010, 65(1): 92 - 97.
- [10] 黄振,何方,李海滨,等. 赤铁矿用于生物质化学链气化氧载体的反应性能[J]. *农业工程报*, 2011, 27(S1): 105 - 109.

的目标函数(这种函数常出现在整数规划法的应用中)可表示为:

$$\text{Minimize } F_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n J_i F_i$$

式中, F_{total} 为管道系统压缩机总能耗; J_i 当压缩机处于开启状态取值 1, 否则为 0; F_i 为第 i 个压缩机的能耗。

(2) 约束条件

天然气输送管道优化模型的约束条件包括管道运行(压力、流量)操作约束、管道压力流量之间的关系约束(管网流动方程约束)、流动条件水力特性约束、热力学特性约束、压缩机运行特性的约束等。这些约束条件给模型的求解带来了很大的难度,一方面是由于管网压力流量方程的非线性,另外压缩机运行的特性曲线使得模型的求解更加困难,这是由于压缩机压力流量参数自身的非凸性(nonconvex)^[9]。对于非稳态优化模型,其约束条件将更加苛刻,求解也尤为复杂,因为非稳态模型中的边界条件约束(boundary conditions),如沿线流量参数会随时间而发生变化,且压缩机站的启/关约束(0~1 规划)以及优化运行结束时管存量的约束等都加大了处理非稳态模型的难度^[10]。

2 输气管道优化方法研究

2.1 动态规划

动态规划(dynamic programming, DP)是美国学

者 Bellman 等于 1951 年提出的一种优化方法^[11],用于求解多阶段决策问题,该方法通过将某个整体问题分解成若干个相互联系的子阶段问题,逐一解决这些子问题,以达到整个决策问题求解的目的,进而使整个问题得以最佳的运行效果。事实上,输气管道的优化问题也可看作一个多阶段决策问题,因此,将该方法用于输气管道的运行优化上是可行的。

1968 年, Wong 等^[12]首次尝试将动态规划的方法应用到单个输气管道的费用优化中,按时间来划分不同的子阶段,以降低压缩机的能耗为目标,建立模型,最终的结果显示,末端气压越低(但仍高于系统允许最低压力)压缩机的能耗越小,相比优化前节约费用明显。

1971 年, Larson 等^[13]首次使用分层系统控制理论用于大型复杂的输气管道系统优化,提出将系统分解成若干个含有独立压气站的子系统,从后到前依次优化。1994 年,同样的方法应用在了英国某枝状管网上,给出了 24 h 内管网压力流量的时间特性,在满足既定的等式和不等式约束的前提下优化了压气站的费用消耗,其准确性在大型管网应用上得到了检验。

1986 年, Robert 等^[14]为 IBM AT 设计了一套基于动态规划的优化程序,可优化陆海天然气管道,并在阿拉斯加管道上得到了应用,但是这套优化程序存在如没有考虑气温的变化等诸多问题。

(上接第 28 页)

[11] 郑瑛,王保文,宋侃,等. 化学链燃烧技术中新型氧载体 CaSO_4 的特性研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(3): 531-533.

[12] Zheng M, Shen L, Xiao J. Reduction of CaSO_4 oxygen carrier with CO in chemical-looping combustion[J]. Chem Ind Eng, 2008, 59(11): 2812-2818.

[13] Shen L, Gao Z, Wu J, et al. Sulfur behavior in chemical looping combustion with $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier[J]. Combust Flame, 2010, 157(5): 853-863.

[14] Song Qilei, Xiao Rui, Deng Zhongyi, et al. Chemical-looping combustion of methane with CaSO_4 oxygen carrier in a fixed bed reactor[J]. Energy Conversion and Management 2008, 49(11): 3178-3187.

[15] Song Q, Xiao R, Deng Z, et al. Reactivity of a CaSO_4 -oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane in a fixed bed reactor[J]. Korean J Chem Eng, 2009, 26: 592-602.

[16] Qin C, Shen L, Zheng M, et al. Experiments on reducing reaction for chemical looping combustion of coal with CaSO_4 oxygen carrier[J]. Chin Soc Elec Eng(China), 2009, 29(17): 43-50.

[17] Liu Yongzhuo, Guo Qingjie, Cheng Yu, et al. Reaction mechanism of coal chemical looping process for syngas production with CaSO_4 oxygen carrier in the CO_2 atmosphere[J]. Industrial & Engineering

Chemistry Research, 2012, 13: 10364-10372.

[18] 丁宁,郑瑛,罗聪,等. 化学链燃烧中 CaSO_4 复合载氧体的实验研究[J]. 燃料化学报, 2011, 39(3): 161-168.

[19] 丁宁,郑瑛,罗聪,等. 助剂对 CaSO_4 载氧体化学链燃烧的影响[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(5): 40-47.

[20] 丁宁,郑瑛,罗聪,等. 钙基复合载氧体反应性能的研究[J]. 动力工程学报, 2011, 30(9): 689-698.

[21] 贾伟华,刘永卓,胡修德,等. 煤化学链燃烧中 CaSO_4 /膨润土复合载氧体的反应特性[J]. 化学反应工程与工艺, 2014, 30(1): 35-40.

[22] 郗艳荣,刘永卓,田红景,等. 规模化制备钙基复合载氧体的性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(1): 51-58.

[23] 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]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(5): 2499-2508.

[24] 高正平,沈来宏,肖军,等. 基于 Fe_2O_3 载氧体的煤化学链燃烧试验[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(7): 1249-1252.

[25] Song Q, Xiao R, Deng Z, et al. Multicycle study on chemical-looping combustion of simulated coal gas with a CaSO_4 oxygen carrier in a fluidized bed reactor[J]. Energy Fuels, 2008, 22(6): 3661-3672. ■