

## 铁基载氧体化学链燃烧过程中惰性载体 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 抗烧结机理研究

刘志兵<sup>1</sup>, 王鹏辉<sup>2</sup>, 冯于川<sup>2</sup>, 马素霞<sup>2</sup>, 梁五洲<sup>1</sup>, 刘众元<sup>1</sup>, 高义斌<sup>1</sup>

(1. 国网山西省电力公司电力科学研究院, 太原 030012; 2. 太原理工大学电气与动力工程学院, 太原 030024)

**摘要:** 基于 ReaxFF 反应力场的分子动力学 (ReaxFF MD) 模拟方法研究了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的烧结过程, 探究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程的影响, 分析了烧结过程中原子的迁移扩散特性, 深入揭示了铁基载氧体化学链燃烧过程中惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的抗烧结机理。结果表明:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的烧结过程涉及颗粒间相互靠近、烧结颈形成以及生长, 温度升高导致  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒更加剧烈的烧结, 且  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒粒径越大, 抗烧结能力越强;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒可以稳定吸附在惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面, 限制颗粒的整体移动, 阻碍烧结颈的形成及生长过程,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加可以明显抑制  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的烧结, 抑制程度随温度增加而降低;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的所有原子、表层原子和内层原子的扩散活化能分别为 29.2 kJ/mol、28.0 kJ/mol 和 29.5 kJ/mol,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加后扩散活化能分别增加至 42.4 kJ/mol、43.2 kJ/mol 和 41.6 kJ/mol, 惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要是通过抑制  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒表层原子的迁移扩散来提升铁基载氧体的抗烧结能力。

**关键词:** 化学链燃烧; 铁基载氧体; 惰性载体; 抗烧结机理; 分子动力学

中图分类号: TK229.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2025)03-0331-08

## Anti-Sintering Mechanism of Support $\text{Al}_2\text{O}_3$ During Iron-based Chemical Looping Combustion

Liu Zhibing<sup>1</sup>, Wang Penghui<sup>2</sup>, Feng Yuchuan<sup>2</sup>, Ma Suxia<sup>2</sup>, Liang Wuzhou<sup>1</sup>,  
Liu Zhongyuan<sup>1</sup>, Gao Yibin<sup>1</sup>

(1. State Grid Shanxi Electric Power Research Institute, Taiyuan 030012, China;

2. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Reactive force field molecular dynamics (ReaxFF MD) simulation was performed to study the sintering process of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles and explore the influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the sintering process of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles. The atomic diffusion properties during the sintering process were analyzed, and the anti-sintering mechanism of support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  during iron-based chemical looping combustion was deeply revealed. The results showed that the sintering process of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles involves the proximity of particles, and the formation and growth of sintering neck. The rising temperature leads to more intense sintering, and larger particle size of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  causes stronger sintering resistance. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles can be stably adsorbed on the surface of support  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , limiting the overall movement of particles and inhibiting the formation and growth of sintering neck. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition can significantly inhibit the sintering of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles, and the inhibition degree decreases with the increase of temperature. The diffusion

收稿日期: 2024-11-30.

基金项目: 国网山西省电力公司科技项目 (520530230026).

作者简介: 刘志兵 (1991—), 男, 硕士, 工程师, 982248587@qq.com.

通信作者: 冯于川, 男, 博士, 副教授, fengyuchuan@tyut.edu.cn.

activation energies of total atoms, surface atoms and inner atoms of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles are 29.2, 28.0 and 29.5 kJ/mol, respectively. After the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the diffusion activation energies are increased to 42.4, 43.2 and 41.6 kJ/mol, respectively. The support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  could improve the anti-sintering ability of iron-based oxygen carrier mainly by inhibiting the diffusion of surface atoms of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles.

**Keywords:** chemical looping combustion; iron-based oxygen carrier; inert support; anti-sintering mechanism; molecular dynamics

二氧化碳等温室气体的排放导致全球气候变暖, 严重威胁着人类的生存环境, 其减排刻不容缓。2020年9月22日, 习近平总书记在第七十五届联合国大会提出我国“二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值, 努力争取2060年前实现碳中和”, 即“双碳”目标。因此, 发展新型高效碳捕集技术对于实现这一目标意义重大。化学链燃烧(chemical looping combustion, CLC)是一种新型的燃烧技术, 它打破了传统的燃料燃烧方式, 在燃烧过程中由载氧体直接向燃料提供所需的氧, 避免了燃料与空气的直接接触。该技术根除了燃料型、热力型 $\text{NO}_x$ 的产生, 具有 $\text{CO}_2$ 内分离的优点, 可以从源头上实现 $\text{CO}_2$ 的低能耗甚至零能耗捕集, 应用前景广阔<sup>[1-3]</sup>。

在化学链燃烧技术中, 载氧体作为反应器间传递晶格氧和热量的媒介, 是整个反应系统的核心和关键。目前, 国内外学者已经对上百种载氧体进行了大量研究, 活性组分主要以金属Fe、Cu、Ni、Mn和Co氧化物为代表<sup>[4-8]</sup>, 其中铁基载氧体具有价格低廉、来源广泛、环境友好等优点, 是未来化学链燃烧的主流载氧体。然而, 纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在多次循环反应过程中会明显失活, 烧结是导致其失活的主要原因之一, 将 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 负载于高熔点和高热稳定性的惰性载体(如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}$ 等)是抑制铁基载氧体烧结的有效手段。深入理解惰性载体的抗烧结机理是调控铁基载氧体结构、提高其抗烧结能力的关键。

目前, 围绕惰性载体对铁基载氧体烧结特性的影响已开展了相应的研究, 主要是侧重于在热重、固定床、流化床等实验台架上对铁基载氧体的循环稳定性进行测试, 结合颗粒尺寸、比表面积和孔隙、微观形貌等微观结构表征结果, 筛选出抗烧结能力优良的铁基载氧体<sup>[9-11]</sup>。对于惰性载体的抗烧结机理, 大部分研究归结为惰性载体可以提供大的比表面积用于活性组分的分散, 同时惰性载体与活性组分间存在一定的相互作用, 抑制活性组分的团聚烧结<sup>[12-14]</sup>。这些研究在一定程度上揭示了惰性载体的抗烧结机理, 但是在载氧体反应过程中, 活性组分与惰性载体间的相互作用动态变化, 由于实验表征技术的限制, 目前在

研究活性组分与惰性载体间的动态相互作用机理方面存在困难。

基于ReaxFF反应力场的分子动力学(reactive force field molecular dynamics, ReaxFF MD)方法<sup>[15]</sup>是以键级和键能的概念处理化学键的变化, 同时伴随传统动力学过程中粒子的运动, 实现了物理性质和化学性质研究的统一。ReaxFF MD在分析固体材料的化学反应、烧结机理等方面得到了广泛应用, Xu等<sup>[16]</sup>研究了 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒在干燥和潮湿环境下的烧结过程, 考虑了惰性载体 $\text{SiO}_2$ 在循环水合再生过程中的抗烧结机理, 作者在前期的研究中针对固体吸收剂 $\text{CaO}$ 的气固反应机理进行了深入分析<sup>[17-18]</sup>。最近, ReaxFF MD已成功应用于载氧体/燃料反应体系<sup>[19-21]</sup>, 王翠琴等研究了 $\text{AlFeO}_3$ 载氧体表面污泥热解的微观机理, 袁妮妮等对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体表面 $\text{CH}_4$ 反应过程进行了模拟研究。

由于其较高的Tammann温度,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可以显著提高载氧体的热稳定性, 抑制烧结<sup>[22-23]</sup>, 是目前研究最广泛的惰性载体之一<sup>[24-25]</sup>。本文基于ReaxFF MD模拟研究了 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒烧结过程的影响, 探究了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒烧结过程的影响, 分析了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒烧结过程中原子迁移扩散的影响, 进而深入揭示了惰性载体 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的抗烧结机理, 为高效抗烧结铁基载氧体的理性设计提供理论指导。

## 1 计算方法和模型

力场是描述原子之间相互作用的参数化经验势函数, 其决定了分子动力学模拟的可靠性。区别于经典力场, ReaxFF反应力场采用原子间瞬时距离计算键级参数, 并基于键断裂和形成过程中键级的变化来描述真实结构模型中的化学反应。ReaxFF力场中体系总势能由公式(1)计算:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdwaals}} + E_{\text{coulomb}} \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{bond}}$ 为键能;  $E_{\text{over}}$ 和 $E_{\text{under}}$ 为配位能校正;  $E_{\text{val}}$ 、 $E_{\text{pen}}$ 、 $E_{\text{tors}}$ 、 $E_{\text{conj}}$ 分别为键角能、共价键修正能、二面

角能、共轭能。  $E_{\text{vdwaals}}$  和  $E_{\text{coulomb}}$  分别是范德华相互作用能和静电相互作用能。

本文基于已开发的 C/H/O/Fe 元素体系 ReaxFF 反应力场<sup>[21,26]</sup>，采用开源软件 LAMMPS<sup>[27]</sup> 进行 ReaxFF MD 模拟。基于  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶胞构建 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米球形团簇模型，保证团簇颗粒整体呈电中性。将两个 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米球形团簇（团簇间距约 0.5 nm）置于周期性盒子中心（10 nm × 16 nm × 10 nm）构建 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结模型，模拟了不同温度（973 K、1 073 K、1 173 K、1 273 K）、不同颗粒粒径（3 nm、4 nm 和 5 nm）条件下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结过程。通过 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶胞构建 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) 表面结构模型作为惰性载体，真空层厚度为 10 nm，表面尺寸约为 12 nm × 12 nm，将两个 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米球形团簇（团簇间距约 0.5 nm）置于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) 表面上方，并固定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) 表面原子，构建惰性载体表面的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结模型，同时考虑温度（973 K、1 073 K、1 173 K、1 273 K）的影响。ReaxFF-MD 模拟基于周期性边界条件和 NVT 系综，温度控制采用 Nose-Hoover 方法，模拟总时长为 200 ps，时间步长为 1 fs，所有计算均进行了 3 次重复计算验证，相对误差 1% ~ 2%。

## 2 结果与分析

### 2.1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结过程

为了探究 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结过程，基于 ReaxFF-MD 模拟研究了 1 173 K 温度下直径 4 nm 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒间烧结过程，将颗粒表面 0.2 nm 的原子定义为表层原子并进行标记追踪，将模拟结果逐帧（1 ps）输出，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程中 0、5 ps、100 ps 和 200 ps 时刻形貌图如图 1 所示。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结的初始阶段，两个颗粒在相互靠近的同时自身也发生旋转，说明颗粒间存在着较强的吸引力。随后，两个颗粒的原子相互迁移流动，表面层原子开始不断地向颈部迁移，在团簇颗粒表面形成空位，空位附近的原子向外迁移形成新的表面层，并迅速形成了“烧结颈”区域，同时不断有处于表面层的原子向颈部迁移，内部的原子也不

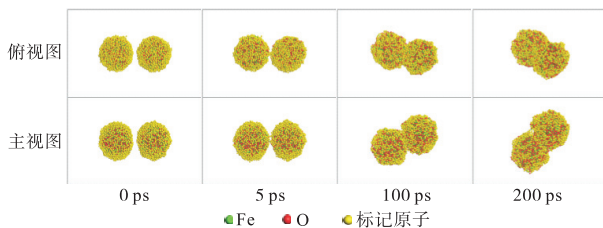


图 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程形貌

Fig.1 Morphology of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles during the sintering process

断向外迁移，最终烧结颈得以生长，烧结颈生长是表面扩散和晶界扩散的耦合作用，团簇颗粒表面趋于平缓的同时对心收缩。

为了分析温度对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程的影响机制，模拟了不同温度下直径 4 nm 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒间烧结过程，图 2 给出了不同温度下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程形貌图。从图中可以看出，不同温度下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表现出相同的烧结规律，颗粒的烧结角度和相互接触面基本一致。温度升高可以促进颗粒移动，使得两个颗粒更快接触，而且温度越高，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒间的烧结程度越严重。

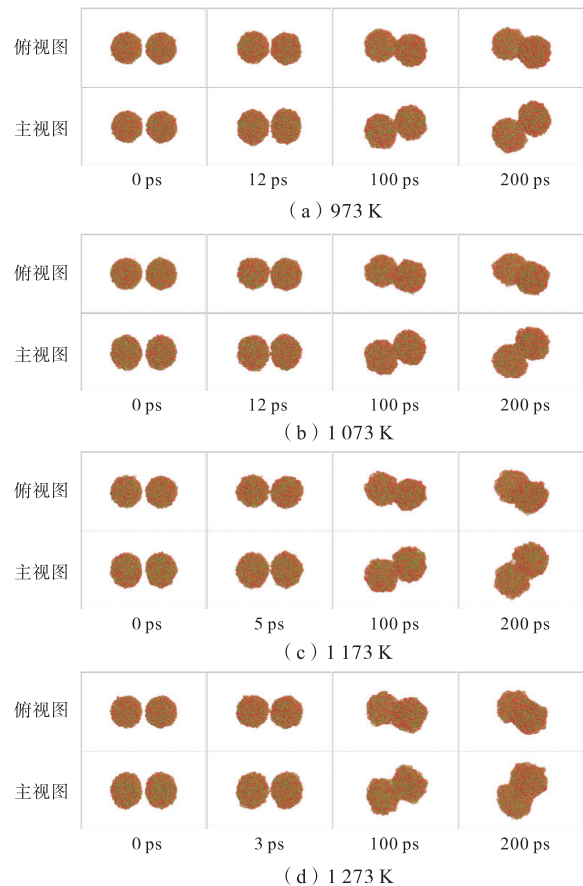


图 2 不同温度下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程形貌

Fig.2 Morphology of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles during the sintering process at different temperatures

为了定量分析 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结过程，通过定义参数收缩率  $R_s$  来描述颗粒间的烧结程度。收缩率计算公式如下：

$$R_s = \frac{d_0 - d_t}{d_0} \quad (2)$$

式中： $d_t$  是  $t$  时刻两个 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒之间的质心距离， $d_0$  是初始质心距离（4.5 nm）。收缩率越大表明颗粒间烧结程度越严重。不同温度下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程中收缩率的变化如图 3 所示。在 973 K、1 073 K、1 173 K 和 1 273 K 下，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒最终收缩率分别为

0.10、0.15、0.18 和 0.22, 收缩率均随温度增加而增大, 说明温度升高促进  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的烧结, 烧结程度显著加剧, 与形貌图结果一致。

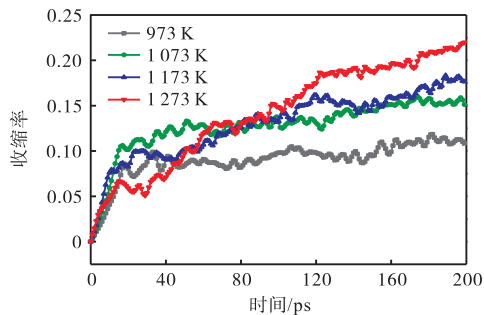


图 3 不同温度下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程的收缩率

Fig.3 Shrinkage of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles during the sintering process at different temperatures

为了探究颗粒粒径对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程的影响, 分别以直径 3 nm、4 nm 和 5 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒为研究对象, 研究了 1173 K 温度下不同粒径  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒间的烧结行为, 颗粒烧结过程形貌图如图 4 所示. 从图中可以看出颗粒粒径越小, 颗粒间烧结过程中旋转程度越剧烈, 3 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒基本旋转至垂直位置, 而 5 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒稍微发生旋转. 3 nm 和 4 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒接触所需时间相当, 但是当粒径增大至 5 nm 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒接触所需时间大幅增加, 烧结程度明显减轻。

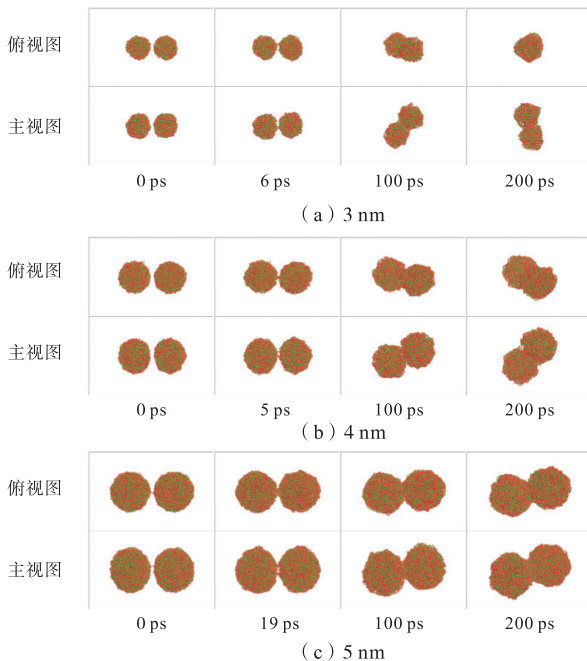


图 4 不同粒径  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程形貌

Fig.4 Morphology of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles with different particle sizes during the sintering process

图 5 给出了不同粒径  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程中收

缩率的变化, 初始阶段粒径较小的团簇颗粒在烧结过程中收缩率变化更快, 随后收缩率变化均变缓, 表明粒径越小, 烧结越容易发生, 烧结过程越剧烈. 3 nm、4 nm 和 5 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒最终收缩率分别为 0.17、0.18 和 0.08, 表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒粒径越大, 抗烧结能力越强, 这与形貌图结果一致。



图 5 不同粒径  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程的收缩率

Fig.5 Shrinkage of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles with different particle sizes during the sintering process

## 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒烧结过程的影响

基于 ReaxFF-MD 模拟研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载条件下直径 4 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒在 1173 K 温度的烧结过程, 将颗粒表面 0.2 nm 的原子定义为表层原子并进行标记追踪, 将模拟结果逐帧 (1 ps) 输出, 并与无负载的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程进行比较分析, 探究惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程的影响。

图 6 给出了惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程中 0、15 ps、100 ps 和 200 ps 时刻形貌图, 可以看出惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结行为与纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒相似, 均经历颗粒间相互靠近、烧结颈的形成及生长过程. 初始时刻, 两个  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒在相互靠近, 同时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒向惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面移动,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒在接触到惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面后, 颗粒与表面接触的部分发生了一定的形变, 而且颗粒间的旋转明显受到抑制, 表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒与惰性载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面间存在较强的相互作用, 限制了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的整体移动, 颗粒表面原子向颈部和底部迁移, 且在 200 ps 时颗粒基本未发生烧结, 烧结程度明显较弱, 烧结过程得到抑制。

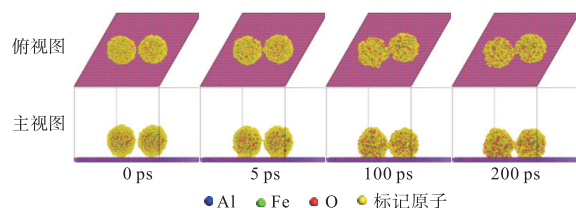


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒烧结过程形貌

Fig.6 Morphology of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles support on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  during the sintering process

为了探究温度对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程的影响,基于 ReaxFF-MD 方法模拟了不同温度下惰性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结过程,图 7 给出了颗粒烧结过程形貌图.从图中可以看出,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载条件下,温度升高,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面接触原子增加,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒结构形变加剧,在 1 273 K 下颗粒由球形颗粒转变为半球形颗粒,颗粒基本完全吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上,这可能是由于高温下原子剧烈运动导致.在 973 K、1 073 K、1 173 K 和 1 273 K 下,在 200 ps 时 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒基本未发生烧结现象,尤其 973 K 和 1 073 K 下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒间未发生接触.对比无负载 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程的形貌图,可以看出不同温度下添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结程度明显较弱,表明惰性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够显著抑制 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结,且抑制程度随温度增加而降低,温度是决定 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结程度的主导因素.

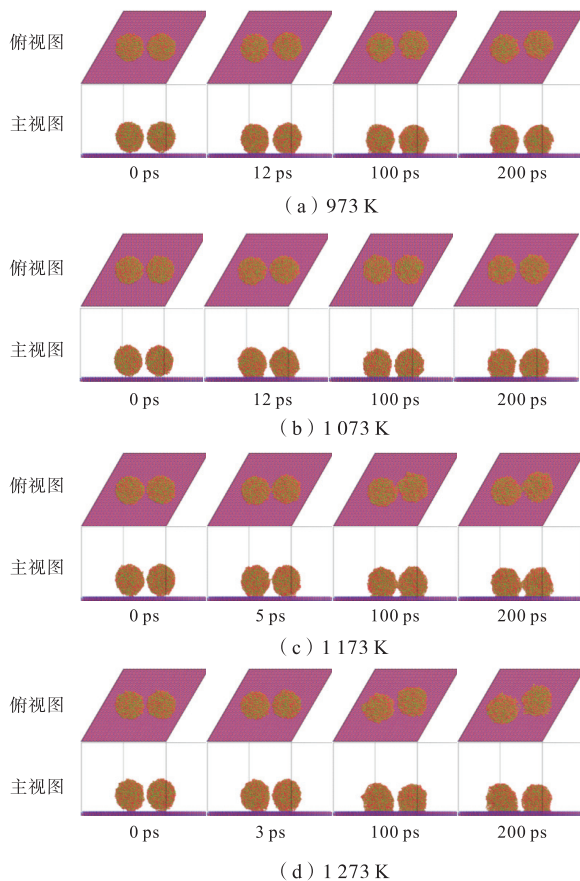


图 7 不同温度下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程形貌  
Fig.7 Morphology of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles support on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the sintering process at different temperatures

之前的实验研究<sup>[28]</sup>表明,随着温度的升高,铁基载氧体比表面积降低,烧结加剧,这与上述的 ReaxFF MD 模拟结果相吻合.实验研究<sup>[29-32]</sup>也指出,添加惰

性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够显著提高铁基载氧体的抗烧结性能,增强其反应活性和循环稳定性,进一步验证了 ReaxFF MD 模拟的可靠性.

### 2.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程中原子迁移扩散的影响

烧结过程中,颗粒间黏结面上发生质与量的变化以及烧结体内孔隙的球化与缩小,这些过程都是以物质流迁移扩散为基础,即物质流迁移扩散是烧结颈形成及生长的根本原因,因此明确 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒中原子迁移扩散特性对理解颗粒间烧结行为至关重要.均方根位移(mean square displacement, MSD)是重要动力学性质之一,可以表征系统中粒子的平均位移,计算公式:

$$D_{MS}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (r_j(t) - r_j(0))^2 \quad (3)$$

式中: $N$  是原子数, $r_j(t)$  是第  $j$  原子在模拟时间  $t$  时刻的坐标, $r_j(0)$  是第  $j$  原子的初始坐标.基于  $D_{MS}$  可以推导出体系的扩散系数  $D(T)$ :

$$D(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{D_{MS}(t)}{2dt} \quad (4)$$

式中: $t$  表示时间, $d$  是系统的空间维数,本文模拟体系是三维尺度,故  $d$  取 3.进一步,根据 Arrhenius 公式(5)可以拟合出扩散动力学曲线:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: $D_0$  为指前扩散系数; $E_a$  为扩散活化能; $T$  为体系温度; $R$  为气体常数.

添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前后 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒烧结过程的均方根位移如图 8 所示.无负载条件下,初始阶段 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒主要表现为整体旋转调整和缓慢接近,而在有负载条件下,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒整体旋转调整并向负载表面缓慢靠近,因此两种体系的初始阶段  $D_{MS}$  均增长缓慢,而且  $D_{MS}$  均不受温度的影响,这是由于该过程的驱动力(包括范德华力和库仑力)与温度无关.无负载条件

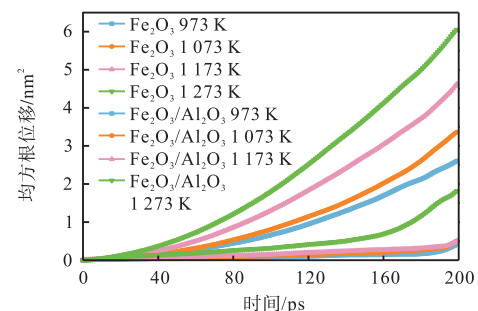


图 8 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前后 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒原子的均方根位移  
Fig.8 MSD for total atoms of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles before and after adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

下,在烧颈快速形成及生长阶段,  $D_{MS}$  随温度的增加而增大,且随着温度的升高,  $D_{MS}$  增长速度变快. 因此,提高温度可以明显加速原子向烧颈区域的迁移扩散,导致  $Fe_2O_3$  颗粒更加剧烈地烧结. 有负载条件下,  $D_{MS}$  在 973 K、1073 K 和 1173 K 温度下增长缓慢,这主要是由于  $Al_2O_3$  表面能够抑制  $Fe_2O_3$  颗粒原子的迁移扩散,而在 1273 K 下,  $D_{MS}$  增长明显较快,结合形貌图可以看出,高温促进  $Fe_2O_3$  颗粒原子向  $Al_2O_3$  表面的迁移扩散,导致颗粒形变严重.

在 973 K、1073 K、1173 K 和 1273 K 下,纯  $Fe_2O_3$  颗粒中原子的最终  $D_{MS}$  分别为  $2.61 \text{ nm}^2$ 、 $3.36 \text{ nm}^2$ 、 $4.62 \text{ nm}^2$  和  $6.05 \text{ nm}^2$ ,而添加惰性载体  $Al_2O_3$  后,由于  $Al_2O_3$  负载表面的作用,  $Fe_2O_3$  颗粒中的原子不能自由地移动,  $D_{MS}$  增长缓慢,不同温度下的最终  $D_{MS}$  分别对应为  $0.41 \text{ nm}^2$ 、 $0.51 \text{ nm}^2$ 、 $0.49 \text{ nm}^2$ 、 $1.82 \text{ nm}^2$ . 添加惰性载体  $Al_2O_3$  后  $Fe_2O_3$  颗粒中原子的  $D_{MS}$  大幅降低,在 973 K、1073 K、1173 K 和 1273 K 下分别降低了约 84%、85%、89% 和 70%,表明  $Al_2O_3$  能够明显阻碍  $Fe_2O_3$  颗粒中原子的迁移扩散,进而抑制  $Fe_2O_3$  颗粒的烧结.

基于 0~200 ps 的  $D_{MS}$  值计算获得添加  $Al_2O_3$  前后  $Fe_2O_3$  颗粒中原子的扩散系数,并根据不同温度下的原子扩散系数,拟合出了烧结过程中原子的扩散动力学曲线,如图 9 所示. 纯  $Fe_2O_3$  颗粒体系的原子扩散活化能  $E_a$  为  $29.2 \text{ kJ/mol}$ ,而添加  $Al_2O_3$  后,  $Fe_2O_3$  颗粒的原子扩散活化能为  $42.4 \text{ kJ/mol}$ ,较不添加  $Al_2O_3$  高出了约 45%.  $D_0$  则呈现相反的趋势,纯  $Fe_2O_3$  颗粒体系的  $D_0$  为  $7.8 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Al_2O_3$  负载后的  $D_0$  为  $5.4 \text{ m}^2/\text{s}$ ,降低了约 31%.  $E_a$  升高和  $D_0$  降低的结果表明,添加  $Al_2O_3$  使得  $Fe_2O_3$  颗粒中的原子具有更低的初始扩散率和更强的扩散阻碍.

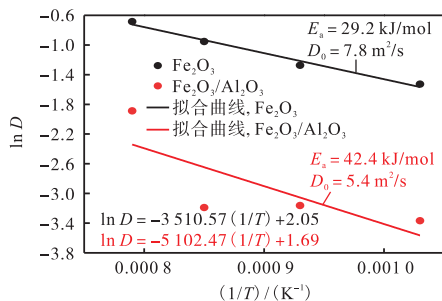
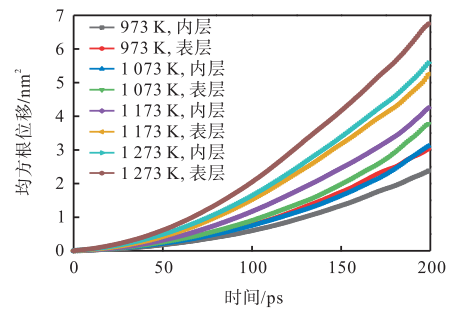


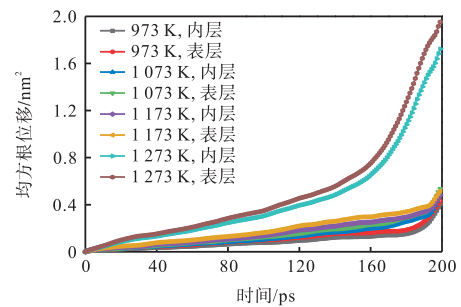
图 9 添加  $Al_2O_3$  前后  $Fe_2O_3$  颗粒原子的扩散活化能  
Fig.9 Diffusion activation energy for total atoms of  $Fe_2O_3$  particles before and after adding  $Al_2O_3$

为了深入揭示惰性载体  $Al_2O_3$  的抗烧结机理,分析了  $Al_2O_3$  添加前后  $Fe_2O_3$  颗粒表层和内层原子的迁移扩散特性,表层和内层原子的  $D_{MS}$  如图 10 所

示. 相同温度下,表层原子的  $D_{MS}$  均高于内层原子,且随着温度的升高,表层原子运动加快,内外层原子的  $D_{MS}$  差异进一步加大,表明表层原子的扩散能力高于内层原子,这主要是由于表层原子能量较高,迁移阻力较低,因此表层原子的迁移扩散是导致  $Fe_2O_3$  颗粒烧结的主要因素. 添加  $Al_2O_3$  后,表层原子和内层原子的  $D_{MS}$  均明显降低,惰性载体  $Al_2O_3$  能够抑制  $Fe_2O_3$  颗粒原子的迁移扩散.



(a)  $Fe_2O_3$



(b)  $Fe_2O_3/Al_2O_3$

图 10 添加  $Al_2O_3$  前后  $Fe_2O_3$  颗粒表层和内层原子的均方根位移

Fig.10 MSD for surface and inner atoms of  $Fe_2O_3$  particles before and after adding  $Al_2O_3$

$Al_2O_3$  添加前后  $Fe_2O_3$  颗粒的扩散动力学曲线如图 11 所示. 添加惰性载体  $Al_2O_3$  后,  $Fe_2O_3$  颗粒表层和内层原子扩散活化能均明显增加,表层原子的扩散活化能由  $28.0 \text{ kJ/mol}$  增加至  $43.2 \text{ kJ/mol}$ ,增加了约 54%,内层原子的扩散活化能由  $29.5 \text{ kJ/mol}$  增加至  $41.6 \text{ kJ/mol}$ ,增加了约 41%,惰性载体  $Al_2O_3$  主要是通过抑制  $Fe_2O_3$  颗粒表层原子的迁移扩散来增强铁基载氧体的抗烧结能力.

综上所述,抑制  $Fe_2O_3$  颗粒的原子迁移流动是提高铁基载氧体抗烧结性能的关键,添加惰性载体  $Al_2O_3$  可以与活性组分  $Fe_2O_3$  产生相互作用,抑制活性组分  $Fe_2O_3$  颗粒的团聚烧结. 值得注意的是,化学链燃烧过程中,多次循环下晶格氧的释放和再恢复以及高温共同导致了载氧体的烧结,且涉及多颗粒间的团聚烧结,后续还需开展相关模拟研究进行深入全面分析.

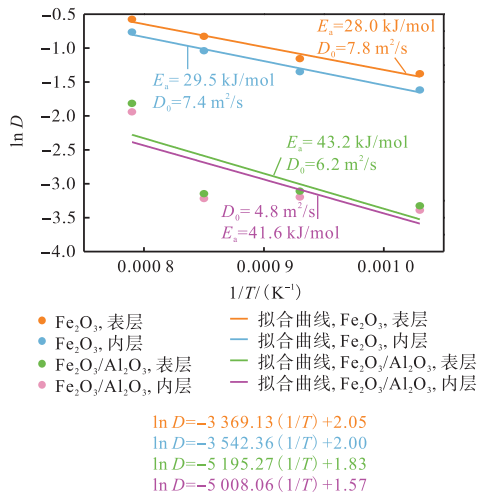


图 11 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前后 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表层和内层原子的扩散活化能

Fig.11 Diffusion activation energy for surface and inner atoms of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles before and after adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3 结论

本文基于 ReaxFF MD 模拟探究了铁基载氧体化学链燃烧过程中惰性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的抗烧结机理. 研究发现, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结涉及颗粒间相互靠近、烧结颈形成以及生长等过程. 不同温度下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结角度和相互接触面基本一致, 温度升高促进 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒粒径越小, 颗粒间烧结过程中旋转程度越剧烈, 粒径越大, 抗烧结能力越强. 惰性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面可以与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒产生较强的相互作用, 限制颗粒的整体移动, 同时阻碍颗粒原子向烧结颈区域的迁移扩散, 抑制烧结颈的形成及生长过程. 惰性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加能够明显抑制 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结, 抑制程度随温度增加而降低. 惰性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够明显提高 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒所有原子、表层和内层原子的扩散活化能, 表层原子的扩散活化能增加程度最大. 惰性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要是通过抑制 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表层原子的迁移扩散来增强铁基载氧体的抗烧结能力.

### 参考文献

[1] Adánez J, Abad A. Chemical-looping combustion: Status and research needs[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2019, 37: 4303-4317.

[2] 金红光, 王宝群. 化学能梯级利用机理探讨[J]. *工程热物理学报*. 2004, 25(2): 181-184.

Jin Hongguang, Wang Baoqun. Principle of cascading utilization of chemical energy[J]. *Journal of Engineering*

*Thermophysics*, 2004, 25(2): 181-184 (in Chinese).

- [3] 李振山, 韩海锦, 蔡宁生. 化学链燃烧的研究现状及进展[J]. *动力工程*, 2006, 26(4): 538-543.
- Li Zhenshan, Han Haijin, Cai Ningsheng. Research status and progress of chemical looping combustion[J]. *Journal of Power Engineering*, 2006, 26(4): 538-543 (in Chinese).
- [4] Forutan H R, Karimi E, Hafizi A, et al. Expert representation chemical looping reforming: A comparative study of Fe, Mn, Co and Cu as oxygen carriers supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 900-911.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 刘玉楼, 郑敏, 蒲思旭. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 载氧体反应性能的研究[J]. *动力工程学报*, 2020, 40(9): 757-764.
- Liu Yulou, Zheng Min, Pu Sixu. Study on reaction properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO oxygen carrier[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2020, 40(9): 757-764 (in Chinese).
- [8] 赵一凡, 刘敦禹, 金晶. 化学链燃烧中载氧体结构设计对抗磨性的影响研究[J]. *动力工程学报*, 2024, 44(4): 509-519.
- Zhao Yifan, Liu Dunyu, Jin Jing. Study on effect of structure design of oxygen carriers in chemical looping combustion on abrasion resistance[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2024, 44(4): 509-519 (in Chinese).
- [9] Ma S, Chen S, Zhu M, et al. Enhanced sintering resistance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> oxygen carrier for chemical looping hydrogen generation using core-shell structure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 6491-6504.
- [10] Hu J, Chen S, Xiang W. Sintering and agglomeration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers with different Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loadings in chemical looping processes[J]. *Fuel*, 2020, 265: 116983.
- [11] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO<sub>2</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 34-44.

- [12] Qin W, Wang Y, Dong C, et al. The synergetic effect of metal oxide support on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for chemical looping combustion: A theoretical study[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 282: 718-723.
- [13] Tan Q, Qin W, Chen Q, et al. Synergetic effect of  $\text{ZrO}_2$  on the oxidation-reduction reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  during chemical looping combustion[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 10022-10027.
- [14] Qin W, Chen Q, Wang Y, et al. Theoretical study of oxidation-reduction reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supported on  $\text{MgO}$  during chemical looping combustion[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 350-354.
- [15] van Duin ACT, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105: 9396-9409.
- [16] Xu M, Huai X, Cai J. Agglomeration behavior of calcium hydroxide/calcium oxide as thermochemical heat storage material: A reactive molecular dynamics study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 3025-3033.
- [17] Wang N, Feng Y, Guo X, et al. Insights into the role of  $\text{H}_2\text{O}$  in the carbonation of  $\text{CaO}$  nanoparticle with  $\text{CO}_2$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 21401-21410.
- [18] Wang N, Feng Y, Guo X. Atomistic mechanisms study of the carbonation reaction of  $\text{CaO}$  for high-temperature  $\text{CO}_2$  capture[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 532: 147425.
- [19] Zhu W, Gong H, Han Y, et al. Development of a reactive force field for simulations on the catalytic conversion of C/H/O molecules on Cu-metal and Cu-oxide surfaces and application to Cu/CuO-based chemical looping[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124: 12512-12520.
- [20] 王翠苹, 梁文政, 王 坤, 等. 基于铁基载氧体的污泥化学结构热解分子动力学模拟[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(3): 139-149.  
Wang Cuiping, Liang Wenzheng, Wang Kun, et al. Molecular dynamics simulation of chemical structure pyrolysis of sludge based on iron-based oxygen carrier[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(3): 139-149(in Chinese).
- [21] 袁妮妮, 郭 拓, 白红存, 等. 化学链燃烧过程  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  载氧体表面  $\text{CH}_4$  反应: ReaxFF-MD 模拟[J]. *化工学报*, 2022, 73(9): 4054-4061.  
Yuan Nini, Guo Tuo, Bai Hongcun, et al. Reaction process of  $\text{CH}_4$  on the surface of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier in chemical looping combustion: ReaxFF-MD simulation[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(9): 4054-4061(in Chinese).
- [22] Zhang X, Zhang F, Song Z, et al. Review of chemical looping process for carbonaceous feedstock Conversion: Rational design of oxygen carriers[J]. *Fuel*, 2022, 325: 124964.
- [23] Ku Y, Wu H-C, Chiu P-C, et al. Methane combustion by moving bed fuel reactor with  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carriers[J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1909-1915.
- [24] Zhang J, Guo Q, Liu Y, et al. Preparation and characterization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  using the solution combustion approach for chemical looping combustion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(39): 12773-12781.
- [25] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, et al. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor[J]. *Fuel*, 2007, 86(7): 1021-1035.
- [26] Aryanpour M, van Duin ACT, Kubicki J D. Development of a reactive force field for iron-oxyhydroxide systems[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114: 6298-6307.
- [27] Aktulga H M, Fogarty J C, Pandit S A, et al. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques[J]. *Parallel Computing*, 2012, 38: 245-259.
- [28] Ma Z, Xiao R, Chen L. Kinetics of sintering induced surface area decay of iron oxide in the reduction process of chemical looping combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 168: 20-26.
- [29] Cabello A, Dueso C, García-Labiano F, et al. Performance of a highly reactive impregnated  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier with  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{S}$  in a 500Wth CLC unit[J]. *Fuel*, 2014, 121: 117-125.
- [30] Wang B, Yan R, Lee D H, et al. Characterization and evaluation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91: 105-113.
- [31] Mei D, Abad A, Zhao H, et al. On a highly reactive  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier for in situ gasification chemical looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 7043-7052.
- [32] He F, Wang H, Dai Y. Application of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite particles as oxygen carrier of chemical looping combustion[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16: 155-161.