

固定床上低质燃气的氧载体辅助燃烧特性研究

黎荣超, 陈曦, 邹广生, 米英杰, 赵海波

(华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 本文首先提出了固定床氧载体辅助燃烧的技术方案。从固定床实验的角度, 证明固定床氧载体辅助燃烧相较于流化床氧载体辅助燃烧和多孔介质燃烧有着更好的燃烧特性和更低的 NO_x 排放量。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、空燃比 1.05 条件下即可达成 98.14% 的 CH_4 转化率, 同时 NO_x 排放量始终低于 10×10^{-6} ; 从一维动态模拟的角度, 证明固定床氧载体辅助燃烧相较于多孔介质燃烧有着更优的低质燃气燃烧稳定性, 可对体积分数为 5% 以下的 CH_4 预混气在较大的进气量范围内实现稳定燃烧。实验和模拟结果均表明, 固定床氧载体辅助燃烧可以实现更高效、清洁且稳定的低质气体燃烧。

关键词: 氧载体辅助燃烧; 固定床反应器; 燃烧特性反应器; 燃烧波; NO_x 排放

中图分类号: TK11 文献标志码: A 文章编号: 1006-8740(2025)06-0615-11

Characteristics of Oxygen Carrier Aided Combustion in the Packed Bed Reactor

Li Rongchao, Chen Xi, Zou Guangsheng, Mi Yingjie, Zhao Haibo

(State Key Laboratory of Coal Combustion and Low-Carbon Utilization,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper introduces a technical solution for packed bed oxygen carrier aided combustion. From a packed bed experimental perspective, it is demonstrated that packed bed oxygen carrier aided combustion exhibits better combustion characteristics and lower NO_x emissions compared to fluidized bed oxygen carrier-aided combustion and porous media combustion. At $700\text{ }^\circ\text{C}$ and an equivalence ratio of 1.05, a methane conversion rate of 98.14% is achieved with NO_x emissions consistently below 10×10^{-6} . From the one-dimensional dynamic simulation perspective, it is shown that fixed-bed oxygen carrier-aided combustion offers better stability in the combustion of lean gases compared to porous media combustion, capable of achieving stable combustion over a wide range of air-to-fuel ratios for CH_4 premixed gases below 5%vol. Both experiment and simulation results demonstrate that packed bed oxygen carrier aided combustion enables more efficient, cleaner, and stable combustion of low-quality gases.

Keywords: oxygen carrier aided combustion; packed bed reactor; combustion characteristic; combustion wave; NO_x emission

化学链燃烧 (chemical looping combustion, CLC) 是一种十分具有应用前景的清洁燃烧技术。这种燃

收稿日期: 2025-01-02.

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年科学基金资助项目 (52025063).

作者简介: 黎荣超 (2000—), 男, 硕士研究生, Sobscober@163.com.

通信作者: 赵海波, 男, 博士, 教授, hzhao@mail.hust.edu.cn.

烧工艺利用氧载体 (oxygen carrier, OC) 在反应器之间传递晶格氧和热量, 来避免燃料与空气的直接接触, 将燃烧过程分离为彼此独立的氧化和还原反应, 实现原位碳捕集并提高焓效率. OC 是 CLC 中最关键的因素之一, 其属性受到组成成分、制备方法等因素的影响^[1]. 经过长期的研究改良, OC 的性能与价格均在向工业化的要求靠拢^[2]. 但是现阶段, CLC 系统较为复杂的结构与控制系统为其工业化带来了困难^[3]. 为此, 一些研究团队将目光转移到了利用 OC 的其他燃烧工艺之上^[4].

查尔姆斯理工大学的 Thunman 等^[5]首先在 12 MW 的循环流化床锅炉中, 使用部分钛铁矿作为氧载体代替了原本的惰性石英砂床料, 来进行生物质颗粒的燃烧. 他们将这种燃烧方式称为氧载体辅助燃烧 (oxygen carrier aided combustion, OCAC). 在向流化床中引入 OC 之后, 流化床反应器中的未燃尽组分分布以及温度分布变得更加均匀, CO 与 NO 的排放量明显降低, 达到了更高的燃烧效率. Rydén 等^[6]在同一个反应系统中使用天然锰矿石进行了 OCAC 实验, 同样证明了 OC 的引入对于燃烧效率的提升. Wang 等^[7]在小型的流化床中分别使用钛铁矿和锰矿石这两种天然铁矿石以及两种钢铁行业副产品氧化物作为 OC 进行木焦的 OCAC 实验, 也得到了类似的结果.

上述研究认为, OC 能够强化流化床中燃烧效果的原因主要体现在两方面: 一方面由于流化床中的组分分布常是不均匀的, 加入的 OC 可以在燃料气体较多的富燃区与燃料气体反应, 作为氧化剂提供晶格氧, 在氧化剂较多的富氧区与氧化剂反应补充晶格氧, 使得反应器中的组分分布更为均匀. 这种能力称为 OC 的氧缓冲能力; 另一方面, OC 起到储热导热的作用, 使得床层中的温度分布更为均匀. OC 的加入使得反应器中的组分与温度分布更为均匀, 从而优化燃烧过程. 为了验证这个理论, Lind 等^[8]在同样的循环流化床锅炉中进行 OCAC 实验, 发现在一次性通入 3 kg 的木质颗粒之后, OC 中的储存的晶格氧在短暂下降后恢复, 同时气相氧的分布情况受到的影响相对更小. Schneider 等^[9]在小规模的鼓泡流化床中, 使用天然钛铁矿作为 OC 进行了 OCAC 实验. 通过详细测量不同床层高度下各种气体的浓度, 确定了反应过程中的组分分布情况. OC 的加入使得部分气相氧从反应器底部移动到燃料浓度更高的反应器顶部, 从而使得燃料与气相氧的反应更加充分. 这些研究都证明了 OC 的氧缓冲能力, 说明了 OCAC 提升燃烧效果的机理.

在流化床中, 使用不同的 OC、针对不同的燃料, 诸多研究团队都成功进行了不同操作模式下的 OCAC 实验. Rydén 等^[6]在同样的 12 MW 循环流化床中, 使用钢铁业副产品钢渣成功进行了木屑的 OCAC 实验. 更进一步地, 该研究团队将 OCAC 的应用规模扩大到工业规模, 分别在 75 MW^[10] 和 115 MW^[11] 的工业级别循环流化床锅炉成功进行了长周期的生物质 OCAC 实践, 证明了 OCAC 燃烧的可行性以及对于系统功率的提升. 华中科技大学的 Ma 等^[12]在批次流化床中使用两种天然铁矿石, 进行了褐煤的 OCAC 实验, 筛选得到了最佳的床层替换质量比. 东南大学的 Li 等^[13]则在 0.3 MW 的循环流化床中使用钛铁矿进行了煤的 OCAC 实验. 但他们在后续的实验中发现, 在煤的 OCAC 燃烧中, OC 的引入反而会造成 NO 排放的增加^[14]. 韩国能源研究所的 Kim 等^[15]提出, 在流化床中进行 OCAC 富氧燃烧, 同时实现碳捕集和燃烧效率的提高.

尽管现在研究证明, 流化床中固体燃料的 OCAC 有着较好的性能, 但是目前针对 OCAC 本身的研究还存在着一定的局限性.

在 OCAC 过程中, OC 的颗粒完整性对于床层的流化状态以及反应器的燃烧效率至关重要. 但是在流化床中, OC 同时受到气固反应、气相燃烧反应以及剧烈的气固流动的影响, OC 的完整性难以得到保持. Corcoran 等^[16]在查尔姆斯的 12 MW 规模的循环流化床反应器中分别使用两种来源不同的钛铁矿进行持续两周以上的木屑 OCAC 实验, 发现两种 OC 均出现了不同程度的破碎与磨损, 需要及时补充氧载体来保证燃烧效率. Valizadeh 等^[17]的后续研究也得到了相似的结论. Faust 等^[18]在进行 115 MW 的工业级 OCAC 实验中发现, 经过磁性分离后在非磁性成分中也发现了大量的铁屑, 这同样是由于 OC 在流化床中磨损导致的.

同时, 由于 OCAC 目前主要被用于处理固体燃料, 固体燃料中的灰分、硫分以及碱金属也会与 OC 发生反应, 对 OC 的性能产生影响. 针对灰分的影响, 国内外研究团队展开了如下研究. Corcoran 等^[19]在 12 MW 规模的循环流化床锅炉中进行长周期的生物质 OCAC 实验, 收集经历不同反应时间后的 OC 进行表征分析可以知道, 生物质中的 Ca 和 K 会迁移到 OC 内部与 Fe 和 Ti 发生反应形成新的化合物, 而生物质灰中的其他成分则会留在 OC 表面形成灰层, 而由于 OC 在长期运行中还存在着破裂的情况, 部分活性位点也会被灰分中的元素所覆盖. Hanning 等^[20]将反应 172 h 以上、表面形成灰层的 OC 收集起来,

与甲烷和合成气反应以测试反应活性,证明了灰层的形成对 OC 的反应活性带去了负面的效应.同时,反应器中还发现了少量团聚床料. Hildor 等^[21]使用钢渣作为 OC 进行了长周期的 OCAC 实验,同样认为灰层的形成对于 OC 反应活性不利. Gyllén 等^[22]分别在 12 MW 的循环流化床锅炉以及 115 MW 的工业规模循环流化床锅炉中进行长周期的生物质 OCAC 实验,收集床料并根据磁性进行分离. 结果发现,灰分对于 OC 活性的影响与灰层的厚度有关,在灰层较厚的时候,OC 的反应活性降低幅度较大. 奥地利的研究团队使用灰分更多的木质生物质进行 OCAC 实验,同样发现了灰层的形成对于 OC 的负面影响^[23].

同时,硫分、碱金属等其他组分对于 OC 的影响也是研究的焦点. Vigoureux 等^[24]探究了 OCAC 过程中,OC 对于 S 的吸附机理. 发现 S 在 OCAC 过程中会经历周期性的吸附脱附,且 S 更倾向于被 OC 表面的灰层所吸收. Gogolev 等^[25]对比了 CLC、化学链气化以及 OCAC 的运行模型,发现在 OCAC 模式中,OC 对于 K 的吸收程度更高. 加拿大自然资源部的 Lu 等^[26]对吸收了 K 的 OC 进行反应活性测试,证明了 K 的吸收对于 OC 载氧能力的负面影响. 南京师范大学的 Yang 等^[27]、哥德堡大学的 Andersson 等^[28]以及东南大学的 Liu 等^[29]、查尔姆斯理工大学的 Faust 等^[30]以及 Xu 等^[31],分别针对 OCAC 过程中杂质的吸收机理展开了研究,以期降低杂质吸收对于 OC 的负面影响.

目前,OCAC 的研究大部分都集中在流化床中的固体燃料燃烧过程. 但是由于流化床中,OC 受到剧烈气固流动碰撞的影响,OC 容易出现碎裂、破损以及磨损等问题,造成燃烧效果的下降,需要及时补充新鲜的 OC 来维持床层的正常运行,这增加了 OCAC 过程的运行成本. 同时,固体燃料中的灰分、硫分以及碱金属等物质在长期运行中也会与 OC 结合,对 OC 的性能产生负面效应. 东南大学的研究团队尝试在回转窑中进行 OCAC 实验^[32],却发现 OC 的引入反而造成了更高的 NO 排放^[33]. Stenberg 等^[34]也使用 OCAC 来进行气体的燃烧,但并未获得像固体燃料 OCAC 那样好的效果.

相较于流化床反应器而言,固定床反应器(packed bed reactor, PBR)是一种简单而稳定的反应器. 在 PBR 中,OC 紧密地填充在反应器之中,在反应过程中均保持相对位置固定. 自 Jin 等^[35]首先提出在 PBR 中进行煤气的 CLC 之后,PBR 被应用在化学链燃烧、化学链制氢等诸多化学链相关的领域之中. 在此,本文提出在 PBR 中进行 OCAC 实验. 按

照预想,PBR 中的 OCAC 过程将具有如下的优势:①PBR 中,使用的床料颗粒的位置是保持固定的,避免了剧烈的气-固流动以及固-固碰撞,受到的磨损程度更小,OC 的使用寿命更长;②使用 PBR 进行常规固体燃料的 OCAC 实验,可以采用先气化后燃烧的方式,直接避免了固体燃料中的灰分等杂质对于 OC 性能的影响;③PBR 常用来被处理燃料气体,对于低热值燃料气体同样能达成较好的燃烧效果;④PBR 中 OC 的位置固定,没有进行气固分离和循环流动的需要,所以反应器更加紧凑和简单.

同时,在自然生活以及工业生产过程中,存在着大量的低热值气体,例如低浓度煤矿瓦斯气、生活垃圾热解气化气以及化工过程副产品尾气等. 这些低热值气体直接排放到大气之中,会造成能量浪费且会对环境造成危害. 因此,对这些低热值气体进行燃烧处理以及热值回收利用,是十分有意义的. 但是,这些低热值气体有着来源广泛、成分差异较大、热值较低且波动较大的特性,只通过传统的自由空间燃烧方式进行处理,容易产生熄火、回火等火焰失稳问题,难以达成长期稳定的处理. 要对这些低热值气体进行高效的利用,需要使用一种简单、燃烧效率高且适应性强的燃烧方式. 而 PBR 中的 OCAC 则可以兼顾常规 OCAC 过程以及 PBR 燃烧的优点,是一种具有应用前景的低热值气体燃烧处理方式.

综上,本文针对 PBR 中的 OCAC 过程(PBR-OCAC)的燃烧特性展开研究. 一方面,为了探究 PBR-OCAC 的燃烧效果与排放情况,在同样的反应器中分别进行 PBR、FBR 的 OCAC 实验以及填充惰性介质的 PBR 燃烧实验,并进行对比;另一方面,在 PBR 中的燃烧过程中,气相燃烧过程发生的区域被称为燃烧波. 固定床中的燃烧仅在一个较为狭窄的区域内发生,且在一定条件下会随着时间的变化而移动,所以被称作燃烧波. PBR 中燃烧的稳定情况与燃烧波的状态直接相关. 为了验证 PBR-OCAC 在实际的自热运行条件下的燃烧稳定性,建立了 PBR-OCAC 一维动态模拟模型,对于 PBR 中的燃烧波移动情况进行分析. 通过两方面研究的结合,以期全面证明 PBR-OCAC 过程在处理低热值气体过程中的优势.

1 研究方法

1.1 实验部分

1.1.1 实验材料

本实验所用的 OC 为本课题组通过液压成型法大规模制备的水泥粘结铁 OC,分别筛选出粒径在

0.8 ~ 2 mm 和 150 ~ 200 μm 的 OC 以供后续使用. 制备过程使用的原材料为作为活性成分的天然铁矿石以及作为粘结成型剂的水泥.

本实验中所使用的石英砂为来自麦克林的分析纯石英砂, 颗粒粒径为 0.8 ~ 2 mm, 与实验中使用的 OC 保持一致, 作为惰性床料进行实验以作为空白对照组.

本实验中所使用的气体燃料为低浓度甲烷, 成分为 CH₄ 与 N₂, 与空气预混之后, 控制 CH₄ 的体积分数为 5%, 在此条件下预混气体的低位热值为 1.794 MJ/m³, 属于低热值气体.

1.1.2 实验装置及设置

为了探究 PBR-OCAC 的燃烧性能, 在立式管式炉反应器中展开 OCAC 实验进行低热值气体的燃烧实验. 具体的立式管式炉反应器实验装置如图 1 所示.

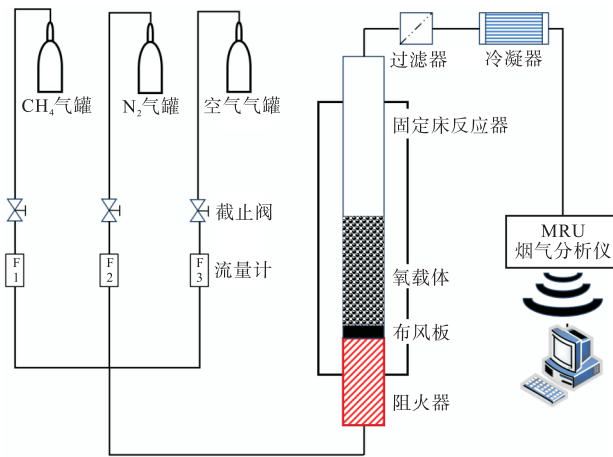


图 1 立式管式炉反应器实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of vertical furnace reactor

立式管式炉反应器实验装置主要由反应器主体、配气系统以及在线尾气处理检测装置组成. 反应器主体为立式反应器, 反应器材质为 316L 不锈钢, 其反应器内径为 0.055 m, 长度为 2.5 m, 通过设置多孔布风板, 在距反应器底部 0.3 m 处填充 OC, 固定床反应器的温度由电加热炉控制, 通过 K 型热电偶实时测量并显示氧载体填充区域的温度. 原料气体通过配气系统, 按照设定的流量从反应器底部通入固定床反应器之中. 为了避免预混气体的气相燃烧所造成的回火现象, 在反应进口处设置阻火器. 固定床反应器中的出口气体, 经过过滤器和冷凝器除去固体杂质和水蒸气之后通入在线烟气分析仪 (MRU NOVA PLUS 便携式烟气分析仪, 德国 MRU 公司; Gasboard Gas Analyzer 3100, 武汉四方光电科技有限公司) 中, 进行成分测定, 并传输至计算机中保存.

实验的具体操作如下: 首先将一定质量的床料填

充在管式炉中的高温区域内. 对于粒径范围在 0.8 ~ 2 mm 的 OC 而言, 分别控制填充高度为 15 cm 与 20 cm, 对应的 OC 填充质量为 450 g 与 600 g. 向反应器内通入空气, 在氧化氛围下以 10 °C/min 的升温速率, 将床层温度升至目标温度, 维持 30 min, 确保 OC 完全处于氧化状态后开始实验. 在实验中, 控制总进气流量为 6 L/min, 在此条件下, 床料粒径为 0.8 ~ 2 mm 时, 床层将处于固定床状态; 床料粒径为 150 ~ 200 μm 时, 床层将处于流化床状态, 以此对比不同床层状态下反应器对于低质燃气的燃烧处理效果. 定义进口预混气体中实际的氧气量与理论上燃料气体完全燃烧所需的氧气量之比为空燃比. 在使用低浓度甲烷作为燃料时, 固定甲烷流量为 0.3 L/min, 调节空气的进气量以在不同的空燃比下进行实验, 并通过补充氮气保证预混气体中 CH₄ 的体积分数为 5%.

反应过程中的燃料转化率 X_{CH_4} 由式 (1) 计算:

$$X_{CH_4} = \frac{\int_{t_0}^{t_{total}} (F_{out} \cdot gy_{CO_2}) dt}{\int_{t_0}^{t_{total}} (F_{in} \cdot gy_{CH_4}) dt} \quad (1)$$

式中: t_0 和 t_{total} 分别代表稳定的反应开始和结束的时间, 在实验中稳定反应持续至少 15 min; F_{in} 是进口气体的流量; F_{out} 是出口气体的流量, 通过 N₂ 平衡法计算得到; y_{CO_2} 和 y_{CH_4} 分别代表 CO₂ 和 CH₄ 的体积分数. 每个工况下至少进行 3 次重复实验.

1.2 模拟方法

为了从模拟角度对 PBR 中的 OCAC 过程进行研究, 使用 Aspen Custom Modeler (ACM) 建立了一维动态模型. 该模型由 CLC^[36] 和 PMC 的动态模型组合而来, 模型的主要控制方程如表 1 所示. 经检验, 该模型有着较好的准确性.

表 1 中, C_i 为气体浓度; U_g 为表观气速; D_{ax} 为轴向传质系数; r 为化学反应速率; ρ 为密度; C_p 为热容; T 为温度; λ 为导热系数; ΔH 为反应焓变; α_{vol} 为体积换热系数; Q_{igni} 为点燃热源热流; A 为截面积; h_{am} 为环境对流换热系数; S_r 为侧面积; H_r 为反应器长度; p 为压强; R 为理想气体常量; ε 为孔隙率; D_r 为反应器直径; d_p 为 OC 粒径; Re 为雷诺数; Sc 为施密特数; λ'_g 为气相等效导热系数; λ_g 为气相本征导热系数; Pe 为佩克莱数; λ'_s 为固相等效导热系数; λ_s 为固相本征导热系数; λ_{rad} 为辐射等效导热系数; σ 为 Stefan-Boltzmann 常量; m 为 OC 发射率; Pr 为普朗克数; k_i 为指前因子; E 为活化能; n 为反应级数; μ 为当量系数; $\eta_{diff,i}$ 为内扩散系数, 取 0.8; R_O 为载氧率; M_O 为氧原子量; X 为 OC 转化率; τ_i 为特征反应时

间; ρ_m 为 OC 的摩尔密度; r_g 为 OC 的晶粒尺寸; b 为 化学反应当量比.

表 1 固定床上的 OCAC 一维动态模拟模型控制方程

Tab.1 Governing equations of one-dimensional dynamic model of OCAC in the packed bed

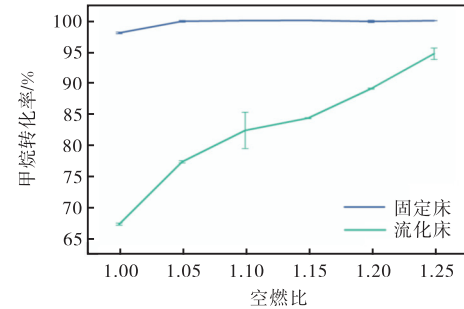
名称	控制方程
组分守恒方程	$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(U_g C_i)}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \varepsilon \sum_{k=1}^{K_1} r_{gg,k,i} + (1-\varepsilon) \sum_{k=1}^{K_2} r_{gs,k,i}$
气相能量守恒方程	$\varepsilon \rho_g C_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -\frac{\partial(U_g \rho_g C_{p,g} T_g)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda'_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \varepsilon \sum_{k=1}^{K_1} r_{gg,k,i} \Delta H_{gg,k,i} - \alpha_{vol} (T_g - T_s) + Q_{gni}$
固相能量守恒方程	$(1-\varepsilon) \rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda'_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + h_{am} \frac{S_f}{H_f} (T - T_{am}) + \alpha_{vol} (T_g - T_s) + (1-\varepsilon) A_s \sum_{k=1}^{K_2} r_{gs,k,i} \Delta H_{gs,k,i}$
气体速度方程	$\frac{\partial}{\partial x} \left(U_g \frac{p}{RT} \right) = \varepsilon \frac{p}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ax} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{RT} \right) \right) + \varepsilon \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{K_1} r_{gg,k,i} + (1-\varepsilon) \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{K_2} r_{gs,k,i}$
孔隙率	$\varepsilon = 0.41 + 0.35 \exp \left(-0.39 \frac{D_p}{d_p} \right)$
扩散系数	$D_{ax} = \left(\frac{0.73}{Re \cdot Sc} + \frac{0.5}{\varepsilon + \frac{9.7 \varepsilon^2}{Re \cdot Sc}} \right) U_g d_p$
气相导热系数	$\begin{cases} \lambda'_g = \lambda_g + \lambda_p \\ \lambda_p = 0.5 \lambda_g \rho_g C_{p,g} Pe \end{cases}$
固相导热系数	$\begin{cases} \lambda'_s = \lambda_s + \lambda_{rad} \\ \lambda_{rad} = \frac{32 \sigma d_p \varepsilon m T_s^3}{9(1-m)} \end{cases}$
体积对流换热系数	$\alpha_{vol} = (2 + 1.1 Pr^{1/3} Re^{0.6}) \lambda_g / d^2$
气相反应速率	$r_{gg,k,i} = k_i \exp(-E/RT) C_{fuel}^{n_i} C_{oxygen}^{m_i}$
气固反应速率	$\begin{cases} r_{gs,k,i} = \frac{\mu_{gs,k,i} n_{diff,i} \rho_s R_O}{M_O} \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{gs,k,i} n_{diff,i} \rho_s R_O}{M_O} \frac{3}{\tau_i} (1-X)^{2/3} \\ \tau_i = \frac{\rho_m r_g}{b_i k_i \exp(-E_i/(RT)) C_i^n} \end{cases}$

2 固定床上的氧载体辅助燃烧实验

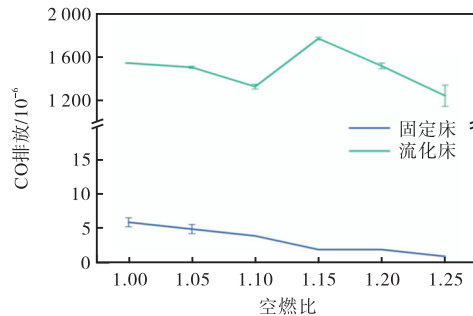
2.1 固定床与流化床中氧载体辅助燃烧特性对比

为了对 PBR 和 FBR 中的 OCAC 燃烧特性进行对比, 分别选择粒径范围在 0.8 ~ 2 mm 和 150 ~ 200 μm 的水泥铁 OC 作为床料, 通入 CH₄ 体积分数为 5%, 体积流量为 6 L/min 的 CH₄/N₂/空气预混气, 在 750 °C 进行不同预混气体空燃比(φ)下的 OCAC 实验. 根据计算, 在该进气条件下, 填充 0.8 ~ 2 mm 水泥铁 OC 的床层保持 PBR 状态, 填充 150 ~ 200 μm 水泥铁 OC 的床层处于 FBR 状态. 不同床层状态下的 OCAC 燃料转化特性如图 2 所示:

由图 2(a)可知, PBR-OCAC 中的 CH₄ 转化率始终高于 FBR-OCAC 中的 CH₄ 转化率. PBR-OCAC 的 CH₄ 转化率在不同的空燃比下均保持在 98% 以上. 而 FBR-OCAC 的 CH₄ 转化率随着空燃比的提升而提升, 在空燃比为 1.00 时仅为 67.27%, 在空燃比进一步提升到 1.25 之后, 达到 94.58%. 由图 2(b)可知, PBR-OCAC 中的出口 CO 浓度明显低于 FBR-



(a) 甲烷转化率



(b) CO 排放

图 2 固定床与流化床中 CH₄ 转化率和 CO 排放与空燃比关系

Fig.2 Relation of CH₄ conversion and CO concentration with air-to-fuel ratio in the PBR and FBR

OCAC 中的浓度. PBR-OCAC 中的出口 CO 浓度随着空燃比增加而减少,且始终在 10×10^{-6} 以下,而 FBR-OCAC 中的出口 CO 浓度,受到 CH_4 转化率、空燃比的共同影响,并没有表现出随空燃比的明显变化趋势,但均保持在 1600×10^{-6} 左右.

由相关文献[32, 37]可知, FBR 中填充 OC 对于燃料的完全转化是有益的. 而在相同的温度和进气条件下, PBR-OCAC 能达成更高的 CH_4 转化率和更低的 CO 排放. 这证明 PBR-OCAC 相较于 FBR-OCAC 有着更佳的燃料转化效果. 这是因为 PBR 中 OC 的填充结构更加紧凑, 进入 PBR 的燃料气体能够沿反应器轴向一次流经处于固定状态的 OC 并与其进行更为充分的接触, 达成更好的燃料转化效果. 同时, 反应器出口的 NO_x 体积分数如图 3 所示.

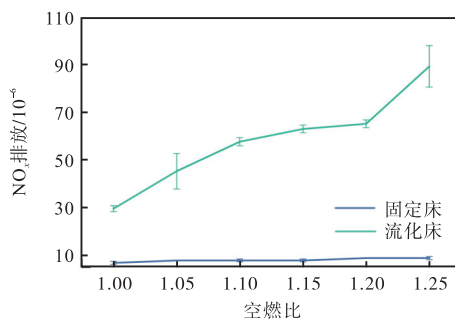


图3 固定床与流化床中 NO_x 排放与空燃比关系

Fig.3 Relation of NO_x concentration with air-to-fuel ratio in the PBR and FBR

由图 3 可知, PBR-OCAC 中的 NO_x 排放量同样始终低于 FBR-OCAC 中的 NO_x 排放量. PBR-OCAC 中的 NO_x 排放量保持在 10×10^{-6} 以下, 而 FBR-OCAC 中的 NO_x 排放量随着空燃比的增加而增加, 由空燃比为 1 时的 29×10^{-6} 增加到空燃比为 1.25 时的 89×10^{-6} , 随着过剩空气量的增加, 更多 O_2 在高温区域与 N_2 生成 NO_x .

相较于 FBR 而言, PBR 结构中的 OC 填充更加紧密. 在这样的结构中, 紧密填充的 OC 将能够储存大量的显热, 并通过固相导热将热量向燃烧波之外的区域传递, 这使得反应器中的温度分布更加均匀, 不会出现 FBR 中由于燃烧传热不均匀而形成的局部高温区域, 从而降低局部高温区所造成的 NO_x 排放. 此外, OC 的填充使得进口气体产生了充分混合, 降低燃料的不均匀性, 这同样使得 NO_x 的排放量降低.

2.2 填充氧载体与惰性材料的氧载体辅助燃烧性能

为了探究在 PBR 中填充活性 OC 对于燃烧特性的影响, 在床层中分别填充高度均为 20 cm 的、粒径均在 0.8 ~ 2 mm 的 OC 颗粒与石英砂颗粒, 通入 CH_4

体积分数为 5%, 体积流量为 6 L/min 的 CH_4/N_2 /空气预混气, 分别在 700 °C 和 750 °C 进行不同预混气体空燃比下的实验. 填充 OC 的情况为 PBR-OCAC, 而填充石英砂的情况可视作 PMC. 实验得到的不同床层填充的 PBR 中, CH_4 转化率如图 4 所示.

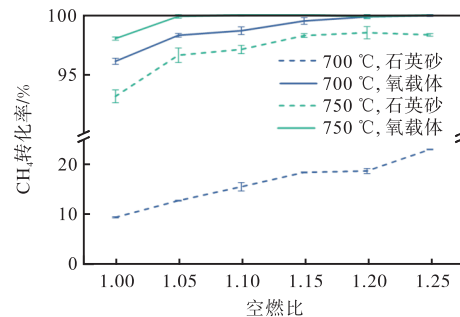


图4 CH_4 转化率与床层填充的关系

Fig.4 Relation of CH_4 conversion with bed inventory

由图 4 首先可以看出, 700 °C 下, PBR-OCAC 与 PMC 的 CH_4 转化率差距明显. 在 700 °C 下, PMC 中的 CH_4 转化率非常低, 在预混气体空燃比为 1.00 时仅为 9.37%, 在空燃比进一步提升到 1.25 时也只有 22.72%; 而在 PBR-OCAC 中, 在空燃比为 1.00 时就达到 96.02%, 在空燃比增加到 1.25 之后, CH_4 的转化率提升到 99.85%, 几乎达成了完全的 CH_4 转化. 温度提升到 750 °C 后, PMC 的 CH_4 转化率出现了明显提升, 但 PBR-OCAC 中的 CH_4 转化率还是始终高于 PMC 中的甲烷转化率. OC 对于 PBR 中的低浓度 CH_4 的燃烧转化率提升明显, 在 700 °C 这个更低的温度下, 提升更为明显. 这是因为: 一方面 OC 提供的晶格氧可以转化一部分的 CH_4 , 另一方面 OC 吸收释放晶格氧的动态过程有助于改善低浓度 CH_4 预混气中气体组分分布的均匀性, 从而强化气相反应, 使得气相反应能够在更低的温度下充分进行.

另一方面, 在 700 °C 与 750 °C 下, 预混气体空燃比均为 1 时, PBR-OCAC 与 PMC 工况下, CO 的出口浓度如图 5 所示.

由图 5 可知, PMC 工况下的出口 CO 体积分数要远大于 OCAC-PBR 工况下的出口 CO 体积分数. PMC 工况在 700 °C 和 750 °C 下的出口 CO 体积分数分别达到了 1911×10^{-6} 和 2422×10^{-6} , 而在 PBR-OCAC 中, 出口中检测到的 CO 体积分数始终在 10×10^{-6} 以下. 结合上文关于 CH_4 转化率的讨论, 可以证明 PBR 中 OC 的填充有助于在低空燃比下实现燃料的完全转化. PBR-OCAC 模式相较于 PMC 模式, 更能在低空燃比下实验研究 CH_4 的完全转化. 值得一提的是, PMC 和 PBR-OCAC 中, 出口检测到的

NO_x 体积分数比较接近且均较少, 在 8×10^{-6} 左右, 这说明 PBR-OCAC 中 NO_x 减排是由固相的储热和导热导致的。

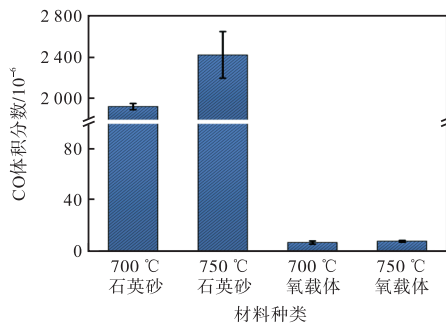
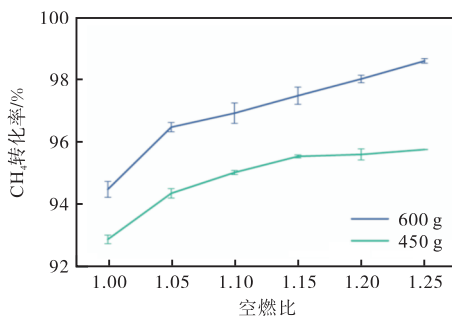


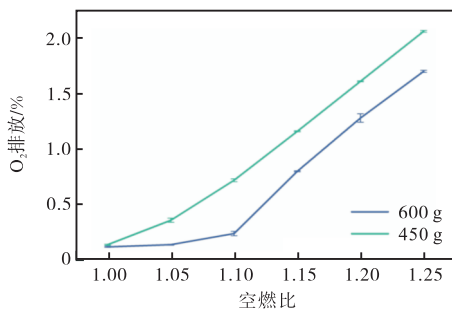
图5 CO体积分数与床层填充的关系

Fig.5 Relation of CO concentration with bed inventory

进一步地, 为了探究 PBR 中 OC 填充量对于 OCAC 过程的影响, 固定床层温度为 650°C 时分别在床层填充 OC 量为 $450\text{g}/600\text{g}$ 的情况下进行 OCAC 实验, 此时床层填充高度分别为 15cm 与 20cm . PBR 在不同的填充情况下的 CH_4 转化率与出口 O_2 浓度随预混气体空燃比的变化关系如图 6 所示。



(a) CH_4 转化率



(b) 出口 O_2 排放

图6 不同 OC 填充量下 CH_4 转化率和出口 O_2 排放随空燃比变化

Fig.6 Relation of CH_4 conversion and excess O_2 concentration with air-to-fuel ratio with different loaded mass of OC

由图 6 可知, 填充 600g OC 的 OCAC 过程整体有着更高的 CH_4 转化率. 填充 450g OC 的条件下,

PBR 中的 CH_4 转化率从空燃比为 1 时的 92.88% 增加到空燃比为 1.25 时的 95.77% ; 而在增加床层的填充量到 600g 之后, 各个空燃比下的 CH_4 转化率均出现了明显的提升, CH_4 转化率从空燃比为 1 时的 94.49% 增加到空燃比为 1.25 时的 98.62% .

同时, 填充 600g OC 的 OCAC 过程有着更低的出口 O_2 体积分数. 由于自制水泥铁的主要成分为 Fe_2O_3 , 不具备氧解耦的能力, PBR 出口处的 O_2 浓度就反映了气相燃烧反应的进行程度. 填充量增加后反应器出口的 O_2 浓度的下降, 这说明了 OC 填充量的增加对于增强气相反应是有益的. 这同样是因为 OC 在固定床中起到了热载体的作用, 其储存的热量使得反应器内的温度分布更加均匀, 延长了高温反应区域; 同时 OC 作为填充介质带来的弥散效应也强化了气体混合, 使反应器内的气体分布更加均匀, 强化了气相燃烧. 填充 600g OC 的情况下, 更多的 OC 填充带来了更长的反应区域与充分的气体混合, 气相燃烧得到强化, CH_4 转化率因此提高. 实验结果显示, OC 填充 20cm 的情况下, OCAC 的燃烧效果要优于 OC 填充 15cm 情况下的燃烧效果, 说明 OC 填充高度与燃料转化率是正相关的. 但在实际应用过程中, 需要权衡 OC 成本与燃料转化率之间的关系.

此外, 由图 6 发现, 在空燃比为 1.00 的情况下, 填充 600g 和 450g OC 的 PBR 出口的 O_2 体积分数并没有明显的区别, 但填充 600g OC 的 PBR 的 CH_4 转化率却要高上一些. 为了探究其原因, 给出在该工况下的实时 CH_4 转化率与出口 CH_4 体积分数如图 7 所示。

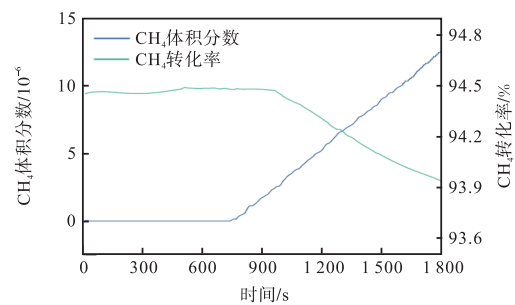


图7 CH_4 体积分数与转化率随时间变化关系

Fig.7 The relation of CH_4 concentration and conversion with time

由图 7 可见, 在 1.00 的空燃比下, PBR 中的 OCAC 过程的 CH_4 转化能力并非是完全稳定的. 在反应达成稳定之后的 735s 以内, 在 PBR 出口都没有检测到任何的 CH_4 , 在这个阶段内, CH_4 的转化率也基本稳定在 94.50% 左右波动. 在 CH_4 突破之后, CH_4 的转化率也随着时间的增加而逐渐减小. 这样的情

况可能是因为:在 CH_4 突破之前的 735 s 内, OC 提供了部分的晶格氧, 提升了 CH_4 的转化率; 而在 735 s 之后, OC 被还原的程度增加, 提供晶格氧的能力开始下降, 导致了 CH_4 的突破和转化率的下降. 这佐证了在 PBR 的 OCAC 过程中, OC 能够在低空燃比下提供晶格氧来增加 CH_4 的转化率.

综合而言, 相较于 PMC, OCAC-PBR 过程能够达成更高的燃料转化率, 这是由 OC 提供的晶格氧所导致的, 同时, PMC 的 NO_x 排放量低的特点, 在 OCAC-PBR 中得以保持.

2.3 反应温度与空燃比的影响

为了针对反应温度和预混气体空燃比对 PBR-OCAC 的特性进行研究, 固定 CH_4 气流量为 0.3 L/min, 预混气体总流量为 6 L/min, 改变空气和 N_2 流量来改变空燃比进行体积分数为 5% 的 CH_4 预混气的 PBR-OCAC 实验. 控制此部分中 OC 的填充量为 600 g, 推算的床层堆积高度为 20 cm. 在 650 ~ 850 °C 的温度范围和 1.00 ~ 1.25 的空燃比范围内, PBR-OCAC 的 CH_4 的转化率随预混气体空燃比 ϕ 以及床层温度的变化情况如图 8 所示.

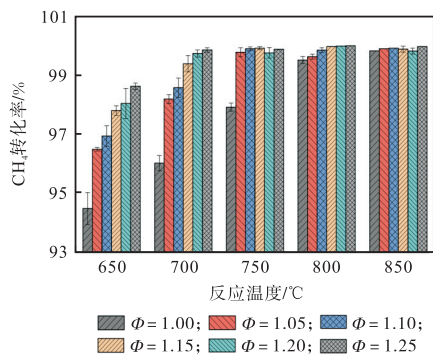


图 8 CH_4 转化率随温度和空燃比变化关系

Fig.8 Evolution of CH_4 conversion with temperature and air-fuel ratio

由图 8 可知, 在上述实验所涉及的工况下, PBR-OCAC 均能达成较高的 CH_4 转化率. 在 650 °C、空燃比为 1.00 的情况下, CH_4 转化率达到 94.50%. 而在 700 °C、空燃比 1.05 的情况下, CH_4 的转化率达到 98.14%, 可以认为达成了较为完全的转化, 在这个条件下, PMC 和 FBR-OCAC 的 CH_4 转化率均较低 (小于 30%), 这证明 PBR-OCAC 相较于 PMC 和 FBR, 能够在更低的温度和空燃比下达成较为完全的 CH_4 燃烧. 值得注意的是, 随着温度的提升, CH_4 转化率随着空燃比的提升程度在降低. 这说明随着温度的提升, OC 的活性增强, 完全燃烧所需要的空燃比也就随之降低.

在上述实验所涉及到的 PBR-OCAC 之中, 在反应器出口检测到的出口 NO_x 体积分数仅在 10×10^{-6} 左右. 这是由 OC 的载热作用导致的: OC 的导热和辐射能将燃烧区域中的热量迅速向周围传播, 使得燃烧区域附近的温度梯度减小, 高温区域在拓宽的同时也变得更加均匀, 在使得燃烧更加充分的同时避免局部高温区域造成的 NO_x 生成. 实验中得到的反应器出口的 CO 浓度与温度和空燃比的关系不明显, 因此, 仅给出预混气体空燃比为 1.00 时出口 O_2 、 NO_x 浓度与温度的变化关系, 如图 9 所示.

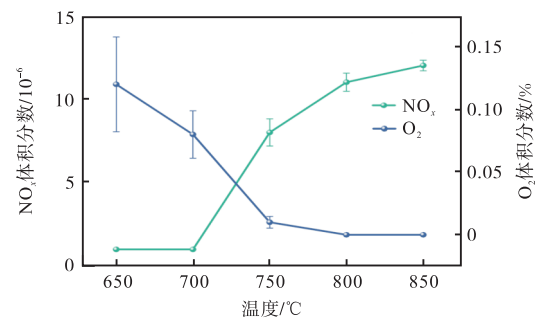


图 9 NO_x 和 O_2 体积分数随温度变化关系

Fig.9 Evolution of NO_x and O_2 concentration with temperature

在同样的进气成分下, 出口的 O_2 体积分数就直观反映了气相燃烧反应的进行程度. 在 650 °C 和 700 °C 的温度下, 气相反应并不完全, 出口仍有较多的气态 O_2 . 随着温度的增加, 气相反应所进行的程度更加充分, 出口气体中 O_2 的体积分数也随之明显减少. 同时可以发现, 在 650 °C 与 700 °C 的反应温度下, NO_x 的排放量几乎为 0. 而当温度进一步提升到 750 °C 之后, 反应器出口才开始出现少量的 NO_x . 在 700 °C 下, PBR-OCAC 即可达成出口 O_2 体积分数在 0.1% 以下, 几乎无 NO_x 排放的完全燃烧.

3 固定床氧载体辅助燃烧的一维动态模拟

上述工作从实验的角度证明了 PBR-OCAC 相较于 PMC 和 FBR-OCAC 过程有着更高的 CH_4 转化率和更低的 NO_x 排放量, 而在实际的工程应用之中, 燃烧器能否达成稳定的自热运行同样是值得关注的问题. 在自热运行的固定床中, 气相燃烧的热量会被用来加热反应器, 使得反应器中形成一个高温区域来维持燃烧, 这个高温区域有着两个分界面, 靠近反应器进口的称作燃烧波, 主要是气相燃烧释放的热量所导致的; 而更接近反应器出口的分界面是热锋面, 这是由进口气体将热量从上游传递至下游所导致的. 如果燃烧波能够在反应器内驻定或者以一定速度传递,

则意味着 PBR 中的燃烧过程能够自热运行。

PMC 过程就由于其能够稳定进行低质气体的自热燃烧而受到青睐,自热燃烧的稳定性和固相的特性高度相关,为了探究将 PMC 中的惰性床层替换为活性 OC 对于 PBR 中的低热值气体自热燃烧特性的影响使用自建的 ACM 模型来对自热条件下 PBR-OCAC 中燃烧波的传递情况进行研究. 分别使用包含和不包含气固反应模块的 ACM 模型来分别模拟 PBR-OCAC 和 PMC 过程,分析燃烧波的传递速度 (U_w) 随进气摩尔流量 (F_{in}) 和空燃比的变化情况,在模拟过程中始终保持进口气体的 CH_4 体积分数为 5%, 结果如图 10 所示。

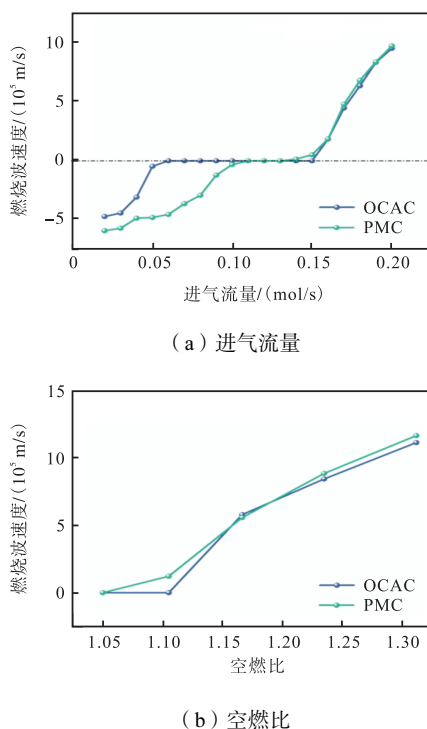


图 10 不同进气流量和空燃比下 OCAC 与 PMC 的燃烧波传递情况

Fig.10 Relation of combustion wave propagation state with inlet flow and air-to-fuel ratio in OCAC and PMC

由图 10 可知,在预混气体进气流量在 0.02 ~ 0.20 mol/s 的范围内,燃烧波均可形成并以一定速度传递,而在燃料进气流量固定为 0.13 mol/s 的情况下,预混气体空燃比在 1.05 ~ 1.30 时,燃烧波也都保持稳定的传播状态,这证明了 PBR-OCAC 在较大的进气属性波动范围之内都能保持稳定的燃烧. 可以发现,PBR-OCAC 与 PMC 的燃烧波传递情况随进口气体属性的变化情况的大体趋势是一致的。

而 PBR-OCAC 和 PMC 的燃烧波传递情况也存在着一定的区别. 由图 10 可知,PBR-OCAC 的燃烧

波受到进气属性的影响相较于 PMC 的燃烧波而言要更小,在更大的范围保持了燃烧波的静止. 而燃烧波的静止对于 PBR 中的稳定燃烧最为有益,这说明 PBR-OCAC 相较于 PMC,在面对进气属性的变化时,更加容易保持燃烧过程的稳定。

PBR-OCAC 燃烧波更加稳定的原因可以归结为两点:首先,这是因为,在燃烧波移动的反应器中,存在着预热区和燃烧区的切换,气相燃烧反应在预热区中无法进行,而 O_2 与 OC 的气固反应可以在低于 CH_4 燃点的情况下进行并放热,这使得在燃烧波表现出移动的趋势时,OC 进行放热反应来保持了燃烧波位置的稳定;其次,在 PBR-OCAC 中,部分燃料气体的燃烧是通过 OC 的氧化还原循环达成的,相较于 PMC 中单纯的气相燃烧,这样的气-固反应过程更加不容易受到气体量变化的影响,所以在更大的范围内保持了燃烧情况的稳定。

4 结论

(1) 国内外已提出把循环流化床惰性床料代替为活性氧载体床料的氧载体辅助燃烧技术,经工程示范验证具有提高燃烧效率、降低未燃尽气体和污染物排放等优点。

(2) 现有氧载体辅助燃烧技术均基于流化床模式. 本文首先提出了固定床氧载体辅助燃烧的概念,能够兼顾化学链燃烧低污染物排放与多孔介质燃烧高效稳定的优点,其优异燃烧特性具有在工业应用中实现清洁、高效、稳定燃烧潜力,特别是对于低质燃气燃烧具有更好优势。

(3) 本研究分别从连续固定床实验与一维动态模拟的角度,来探究固定床上低质燃气的氧载体辅助燃烧性能,研究燃料转化特性以及自热稳定运行特性. 实验结果显示,相较于流化床(即常规的流化床氧载体辅助燃烧)以及填充惰性床层的固定床(即常规的多孔介质燃烧),固定床氧载体辅助燃烧在 700 °C、空燃比 1.05 的条件下即可实现 98% 以上的 CH_4 转化率和仅仅 10×10^{-6} 的 NO_x 排放,能够在更低的温度和空燃比下达成更好的燃烧效果和更低的 NO_x 排放量。

(4) 模拟结果显示,多孔介质燃烧进行低质气体自热燃烧的稳定性和通过 OC 的氧化还原循环过程得到了优化,固定床氧载体辅助燃烧能够在更大的进气工况范围内保持稳定的低热值气体燃烧。

综上,固定床氧载体辅助燃烧是一种更加高效、

清洁且稳定的低质气体燃烧技术, 具有较好的研究前景.

参考文献:

- [1] Adánez J, De Diego L F, García-Labiano F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 371-377.
- [2] Ströhle J, Orth M, Epple B. Chemical looping combustion of hard coal in a 1 MW_{th} pilot plant using ilmenite as oxygen carrier[J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 288-294.
- [3] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(2): 215-282.
- [4] Zeng L, Cheng Z, Fan J A, et al. Metal oxide redox chemistry for chemical looping processes[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(11): 349-364.
- [5] Thunman H, Lind F, Breitholtz C, et al. Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MW_{th} circulating fluidized-bed boiler[J]. *Fuel*, 2013, 113: 300-309.
- [6] Rydén M, Hanning M, Corcoran A, et al. Oxygen carrier aided combustion(OCAC)of wood chips in a semi-commercial circulating fluidized bed boiler using manganese ore as bed material[J]. *Applied Sciences*, 2016, 6(11): 347.
- [7] Wang P, Leion H, Yang H. Oxygen-carrier-aided combustion in a bench-scale fluidized bed[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(6): 6463-6471.
- [8] Lind F, Corcoran A, Thunman H. Validation of the oxygen buffering ability of bed materials used for OCAC in a large scale CFB boiler[J]. *Powder Technology*, 2017, 316: 462-468.
- [9] Schneider T, Krumrein J, Müller D, et al. Investigation of the oxygen supply and distribution in a bubbling fluidized bed by using natural ilmenite for oxygen carrier aided combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(15): 12352-12366.
- [10] Störner F, Lind F, Rydén M. Oxygen carrier aided combustion in fluidized bed boilers in Sweden—Review and future outlook with respect to affordable bed materials[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(17): 7935.
- [11] Moldenhauer P, Gyllén A, Thunman H, et al. A scale-up project for operating a 115 MW_{th} biomass-fired CFB boiler with oxygen carriers as bed material[C]//*Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Looping*. Park City, Utah, USA, 2018.
- [12] Ma J, Han D, Zhao H. Investigation on iron ore for the oxygen carrier aided combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 230: 107214.
- [13] Li L, Mao J, Tang W, et al. Experimental study on coal combustion by using the ilmenite ore as active bed material in a 0.3 MW_{th} circulating fluidized bed[J]. *Fuel*, 2023, 342: 127007.
- [14] Li L, Sun G, Qi W, et al. NO_x and SO₂ emission of oxygen carrier aided combustion in fluidized bed[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 112: 101463.
- [15] Kim S J, Moon J H, Jo S H, et al. Enhancing oxygen savings and carbon dioxide purity in biomass oxygen-circulating fluidized bed combustion with an oxygen carrier[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126612.
- [16] Corcoran A, Knutsson P, Lind F, et al. Comparing the structural development of sand and rock ilmenite during long-term exposure in a biomass fired 12 MW_{th} CFB-boiler[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 171: 39-44.
- [17] Valizadeh A, Faust R, Skoglund N, et al. Role of particle geometry on the structural integrity of sand and rock ilmenite used as oxygen carrier in combustion of woody biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(11): 10114-10129.
- [18] Faust R, Lamarca I, Schaefer A, et al. Magnetic properties of ilmenite used for oxygen carrier aided combustion[J]. *Fuel*, 2023, 340: 127593.
- [19] Corcoran A, Knutsson P, Lind F, et al. Mechanism for migration and layer growth of biomass ash on ilmenite used for oxygen carrier aided combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(8): 8845-8856.
- [20] Hanning M, Corcoran A, Lind F, et al. Biomass ash interactions with a manganese ore used as oxygen-carrying bed material in a 12 MW_{th} CFB boiler[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 119: 179-190.
- [21] Hildor F, Mattisson T, Leion H, et al. Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12 MW_{th} CFB boiler: Ash interaction and material evolution[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 88: 321-331.
- [22] Gyllén A, Knutsson P, Lind F, et al. Magnetic separation of ilmenite used as oxygen carrier during combustion of biomass and the effect of ash layer buildup on its activity and mechanical strength[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117470.
- [23] Priščák J, Valizadeh A, Öhman M, et al. Effect of

- time-dependent layer formation on the oxygen transport capacity of ilmenite during combustion of ash-rich woody biomass[J]. *Fuel*, 2023, 353: 129068.
- [24] Vigoureux M, Leffler T, Knutsson P, et al. Sulfur capture and release by ilmenite used as oxygen carrier in biomass combustor[J]. *Fuel*, 2022, 309: 121978.
- [25] Gogolev I, Soleimanisalim A H, Mei D, et al. Effects of temperature, operation mode, and steam concentration on alkali release in chemical looping conversion of biomass—Experimental investigation in a 10 kW_{th} pilot[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(17): 9551-9570.
- [26] Lu D Y, Tan Y, Duchesne M A, et al. Potassium capture by ilmenite ore as the bed material during fluidized bed conversion[J]. *Fuel*, 2023, 335: 127008.
- [27] Yang Y, Shao Y, Ma S, et al. Biomass ash chemistry in oxygen carrier aided combustion: Interaction between potassium and red mud[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129720.
- [28] Andersson V, Staničić I, Kong X, et al. Alkali desorption from ilmenite oxygen carrier particles used in biomass combustion[J]. *Fuel*, 2024, 359: 130400.
- [29] Liu X, Gao M, Zhou Z, et al. Mitigating ash-related alkali and heavy metals emissions in rotary kiln through oxygen-carrier-aided combustion of waste[J]. *Waste Management*, 2024, 181: 57-67.
- [30] Faust R, Staničić I, Gastaldi J, et al. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the system Fe-Ti-O-K for ilmenite used as fluidized bed oxygen carrier[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(15): 14569-14576.
- [31] Xu Z, Zhu C, Zhang Y, et al. High-temperature potassium capture by ilmenite ore residue[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2024, 40(1-4): 105531.
- [32] Liu X, Duan L, Duan Y, et al. Improved fuel conversion through oxygen carrier aided combustion during incineration of biomass-based solid waste in a rotary kiln[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125714.
- [33] Liu X, Duan L, Zhou Z, et al. NO/SO₂/HCl emissions from solid waste combustion via oxygen-carrier-aided combustion in rotary kiln[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129902.
- [34] Stenberg V, Rydén M, Mattisson T, et al. Experimental investigation of oxygen carrier aided combustion (OCAC) with methane and PSA off-gas[J]. *Applied Sciences*, 2020, 11(1): 210.
- [35] Jin H, Ishida M. A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion[J]. *Fuel*, 2004, 83(17-18): 2411-2417.
- [36] Chen X, Zhao H. A phenomenological design method of the parallel packed bed reactors for chemical looping combustion of gas fuels[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 292: 119988.
- [37] Li L, Sun G, Qi W, et al. Improvement of coal and petroleum coke combustion in a fluidized bed by using ilmenite ore as bed material[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 111: 101400.