

碱(土)金属改性赤铁矿载氧体的化学链气化实验研究

穆林, 李永麟, 李延宇, 东明, 浦航, 尹洪超, 尚妍
(大连理工大学能源与动力学院, 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 本文以竹子为原料, 使用天然赤铁矿作为载氧体, 在固定床反应器开展化学链气化实验, 探究不同工况下的气化表现. 在确定最优工况后, 掺杂碱(土)金属离子对载氧体进行改性, 探究改性载氧体的化学链气化表现. 结果表明: 在反应温度为 850 °C、蒸汽流速为 0.1 mL/min、等效系数 ϕ 为 0.204 时, 竹子气化效果最佳, 此时合成气产量为 0.99 m³/kg, 气化效率为 63.96%. 对载氧体进行改性后, 3 种载氧体的碳转化率、气体产量和 气化效率均得到提升. 掺杂碱(土)金属离子后的载氧体中检测到能够增强赤铁矿晶格氧活性的 K₂Fe₂₂O₃₄、Na₃Fe₅O₉、CaFe₂O₄ 和 Ca₂Fe₂O₅ 等双金属氧化物矿物质, 载氧体的比表面积和总孔体积也有一定程度的改善. 钾改性的载氧体气化性能最佳, 碳转化率、气体产量和 气化效率分别提升至 84.30%、1.13 m³/kg 和 72.02%. 多次循环后载氧体表面均出现了不同程度的烧结现象, 其中钙改性载氧体中低熔点硅铝酸盐的含量较高, 且用于改性的 CaCl₂ 的熔点也较低, 烧结现象最为严重.

关键词: 生物质; 化学链气化; 赤铁矿; 碱(土)金属; 等效系数

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2024)06-0550-11

Hematite Oxygen Carriers Modified Using Alkali (Earth) Metals for Chemical Looping Gasification

Mu Lin, Li Yonglin, Li Yanyu, Dong Ming, Pu Hang, Yin Hongchao, Shang Yan
(Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Bamboo was used as the raw material and natural hematite as the oxygen carrier, chemical looping gasification experiments were carried out in a fixed-bed reactor to study the gasification performance of hematite under different working conditions. The gasification performance of the oxygen carrier modified with AAEMs was explored when the optimal conditions had been determined. The results showed that the optimal bamboo gasification was achieved at a reaction temperature of 850 °C, a steam flow rate of 0.1 mL/min, and an equivalence coefficient ϕ of 0.204, with a syngas yield of 0.99 m³/kg and a gasification efficiency of 63.96%. The carbon conversion, gas yield, and gasification efficiency of the three oxygen carriers after modification were all improved. Bi-metallic oxide minerals such as K₂Fe₂₂O₃₄, Na₃Fe₅O₉, CaFe₂O₄, and Ca₂Fe₂O₅, which can enhance the oxygen activity of hematite lattice, were detected in the doped alkali (earth) metal ions, and the specific surface area and total pore volume of the oxygen carriers were improved to some extent. The potassium-modified oxygen carrier had

收稿日期: 2023-11-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52176179).

作者简介: 穆林(1982—), 男, 博士, 副教授, l.mu@dlut.edu.cn.

通信作者: 尚妍, 女, 博士, 高级工程师, shangyan@dlut.edu.cn.

the best gasification performance, with the carbon conversion, gas yield, and gasification efficiency improved to 84.30%, 1.13 m³/kg, and 72.02%, respectively. Different degrees of sintering were observed on the surface of the oxygen carriers after several cycles, in which the calcium-modified carriers, with a higher content of low melting point silica-aluminate and a lower melting point of CaCl₂ used for modification, showed the most serious sintering.

Keywords: biomass; chemical looping gasification; hematite; alkali (earth) metals; equivalent coefficient

化学链气化技术(chemical looping gasification, CLG)由化学链燃烧技术(chemical looping combustion, CLC)发展而来. 这一技术通过载氧体的还原和氧化来产生晶格氧,以供燃料气化反应使用. 在反应中还将 H₂O 等气体作为气化剂通入燃料反应器中,最终使燃料被部分氧化,获得合成气并产生热量^[1].

载氧体是化学链气化过程中的关键因素. Fe 基载氧体^[2-3]含量丰富,成本较低,且对环境友好,极具开发潜力. 赤铁矿是天然的 Fe 基载氧体之一,它来源广泛且价格低廉,还具有优秀的抗烧结性能和机械性能,受到了国内外学者的关注^[4]. Huang 等^[5]和曾骥敏等^[6]以天然赤铁矿为氧载体,在各自的反应器上探究了以松木屑为燃料的 CLG 过程中赤铁矿的反应性能; Samprón 等^[7]使用包括赤铁矿在内的多种物质作为载氧体,在间歇式流化床反应器上探究了不同载氧体对 CLG 过程中对焦油副产物的催化活性差异; Purnomo 等^[8]使用铁砂作为载氧体,在间歇式流化床上探究了以松木焦为原料的 CLG 过程的反应性能; Dieringer 等^[9]使用钛铁矿为载氧体,在 1 MW_{th} 中试装置上以木屑颗粒、松林残留物和小麦秸秆颗粒为原料进行了超过 300 h 的长程 CLG 实验.

为提高赤铁矿在化学链气化过程中的活性,常见的方式是掺杂外源异质离子(如碱(土)金属离子)改性铁矿石. 使用碱(土)金属离子改性后,气体在载氧体表面的吸附能垒将会降低^[10]. 此外,在反应过程中,碱(土)金属离子也可能与 Fe₂O₃ 发生反应,生成新的固溶体物相,而这些新物相通常都有催化作用^[11]. Mu 等^[4]用富含碱(土)金属元素的生物质灰改

性铁矿石,并进行了 CO 和煤的 CLC 实验,发现适量生物质灰改性后的铁矿石性能明显提高. 然而目前在 CLG 领域将碱(土)金属改性赤铁矿用于载氧体的研究并不丰富.

竹子是一种多年生大型木本植物,因其有生产周期短、生产能力高等特点,被认为是可持续性最强的生物质资源. Mu 等^[12]研究发现,与常见生物质燃料如小麦秸秆和玉米秸秆等相比,竹子的热值更高,且竹子的燃烧率和热释放率都较高,燃烧特性较为优秀. 然而目前以竹子为原料的 CLG 实验还非常少.

在这项研究中,使用了天然赤铁矿和 3 种碱(土)金属盐改性的赤铁矿作为载氧体. 3 种碱(土)金属盐分别为 Na₂CO₃、K₂CO₃ 和 CaCl₂. 以竹子作为生物质,在实验室规模的固定床实验系统上探索了化学链气化过程中的操作参数,并利用一系列表征技术对新鲜和使用后的载氧体进行了表征,分析了影响载氧体反应性能的主要因素.

1 材料与方法

1.1 材料与载氧体的制备

1.1.1 材料

所使用的竹子来源于浙江绍兴,将竹子自然风干 7 天后,使用粉碎机将竹子粉碎至 0.3 ~ 0.45 mm,使其能顺利进入反应器. 粉碎后将产物置于 105 °C 干燥箱中,恒温干燥 2 h,干燥完成后即可使用. 表 1 为竹子的工业分析和元素分析结果.

表 1 竹子(空气干燥基)的工业分析和元素分析

Tab.1 Ultimate and proximate analysis of bamboo sawdust

工业分析/%				元素分析/%					低位热值/ (MJ · kg ⁻¹)
挥发分	固定碳	水分	灰分	w _C	w _H	w _N	w _S	w _O	
81.96	13.79	3.6	0.65	47.41	6.28	0.52	0.25	45.54	16.51

1.1.2 载氧体

实验所用的载氧体为产自澳大利亚的天然赤铁矿. 原始样品通过粉碎机粉碎,并经筛子筛分出粒径为 0.3 ~ 0.45 mm 的赤铁矿颗粒. 筛分后的赤铁矿置

于马弗炉中煅烧以提高其机械强度,马弗炉以 15 °C/min 的升温速率升温至 950 °C,并恒温煅烧 3.5 h,待赤铁矿自然冷却至室温将其取出. 用去离子水清洗赤铁矿浮尘,防止其堵塞固定床气体管路. 洗

净后的载氧体颗粒置于 105 °C 干燥箱内烘干. 表 2 为载氧体颗粒主要化学组成的 XRF (X-ray fluorescence) 分析结果.

表 2 赤铁矿主要化学组成成分

Tab.2 The main chemical composition of hematite

化学组成	质量分数/%
Fe ₂ O ₃	86.57
SiO ₂	6.46
CaO	0.15
TiO ₂	0.13
NiO	0.09
Al ₂ O ₃	4.93
MgO	0.08
P ₂ O ₅	0.22
SO ₃	0.10
其他	1.27

采用分析纯 K₂CO₃、Na₂CO₃ 以及 CaCl₂ 通过浸渍法制备改性载氧体. 当掺杂的碱(土)金属离子浓度过高时, 载氧体活性将不会出现明显提升, 甚至减弱^[13]. 为尽量避免负效应的出现, 基于 Ma 等^[14]以及本课题组前期研究结果^[4], 本文将改性载氧体的碱(土)金属浓度确定为 5%. 操作时保持 Fe₂O₃ 和碱(土)金属盐的摩尔比为 20 : 1, 以载氧体颗粒质量为 25 g 时为基准确定碱(土)金属盐的质量并配置相应溶液. 将载氧体颗粒充分浸渍在溶液中, 并使用磁力搅拌器充分搅拌 30 min, 最后置于 105 °C 干燥箱干燥 12 h. 上述操作可以得到不同碱(土)金属盐修饰的铁矿石载氧体, 分别记为 Fe-K、Fe-Na、Fe-Ca. 未经修饰的铁矿石记为 Fe-0.

1.2 实验装置与方法

化学链气化实验在实验室规模的固定床反应器完成的, 如图 1 所示. 反应前先通入流量为 400 mL/min 的氮气, 排尽系统内部空气, 气体流量通过数字式质量流量计(北京七星华创 CS200 型, 分辨率 0.01%, 系统最大误差 1%)控制. 当炉内温度升至设定温度时, 从反应管上端进料口将预先已充分混合的载氧体与竹子加入反应炉, 并将气体流向转变为从上方进料口通气, 以确保进料顺利. 加入物料的同时打开恒流泵, 向反应管中通入 1.0 MPa 的水蒸气. 反应生成的气体产物通过过滤装置除去焦油、灰分以及破碎的载氧体颗粒等杂质, 并使用 Gassboard-3100 型烟气分析仪分析烟气成分. 在实验时将分析仪与计算机直接连接, 实现实验数据的同步采集记录.

1.3 数据处理

出口气体总量 $V_{\text{总}}$ (单位: L) 为

$$V_{\text{总}} = \frac{V_{\text{N}_2}}{1 - x_{\text{H}_2} - x_{\text{CO}} - x_{\text{CO}_2} - x_{\text{CH}_4}} \quad (1)$$

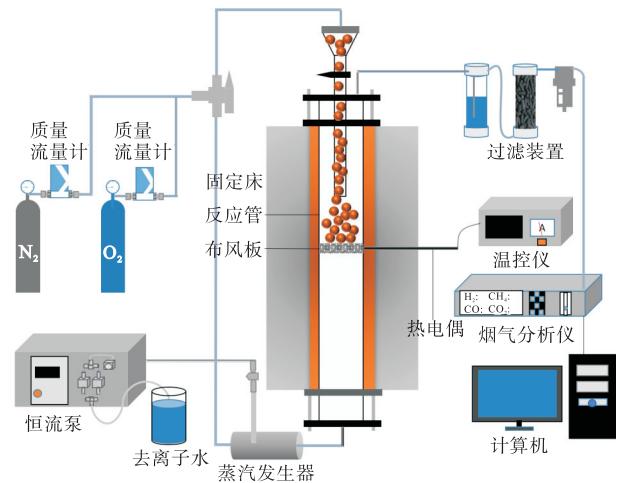


图 1 化学链气化实验系统示意

Fig.1 Schematic diagram of the chemical looping gasification experimental system

式中: x_i (i 为 H₂、CO、CO₂、CH₄) 为对应气体的体积分数; V_{N_2} 为 N₂ 的体积, L.

碳转化率 η_c (%) 为

$$\eta_c = \frac{12 \times (x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}) \times V_{\text{总}}}{22.4 \times m \times C \times \frac{298}{273}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m 为所使用的生物质质量; C 为生物质中碳的质量分数.

气体产量 G_v (单位: m³/kg) 为

$$G_v = \frac{\sum V_i}{m} \quad (3)$$

式中 V_i (i 为 H₂、CO、CO₂、CH₄) 为对应气体的体积.

产物中气体组分的相对浓度 c_i 为

$$c_i = \frac{x_i}{x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad (4)$$

气体产物的低位热值 Q_{LHV} (单位: MJ/m³) 为

$$Q_{\text{LHV}} = \frac{126c_{\text{CO}} + 108c_{\text{H}_2} + 359c_{\text{CH}_4}}{1000} \quad (5)$$

气化效率 η 为

$$\eta = \frac{Q_{\text{LHV}} \times G_v}{Q_b} \quad (6)$$

式中, Q_b 是生物质的低位热值.

1.4 载氧体表征

对于载氧体的理化性能表征, 使用 AutoChem II 2920 型程序升温化学吸附分析仪对不同改性条件下的载氧体进行 H₂-TPR 分析, 确定改性操作是否确实对载氧体的氧化还原性能产生了影响. 采用 BRUKER D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer, XRD) 对反应前后的载氧体的物相变化进行分析. 采用日本产 HITACHI SU5000 型场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)

分析反应前后载氧体表面形貌的变化情况. 使用 Quantachrome Nova 4000e 型全自动比表面及孔隙度分析仪对载氧体在氮气气氛下进行吸附, 探究改性前后的载氧体比表面积的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 天然铁矿石与竹子的气化反应特性

2.1.1 温度对气化性能的影响

反应温度是 CLG 过程中最重要的变量之一. 图 2 为温度对气体体积分数的影响. 由图 2 可知, 随着反应温度的逐渐升高, CO 与 H₂ 的体积分数均表现出上升趋势, 而 CH₄ 和 CO₂ 的体积分数则持续下降. 反应温度从 700 °C 升高到 900 °C 的过程中, CO 和 H₂ 的体积分数分别从 23.89% 和 25.50% 升高至 31.20% 和 29.97%; CO₂ 和 CH₄ 的体积分数则分别从 34.01% 和 16.61% 分别降低至 28.61% 和 10.18%.

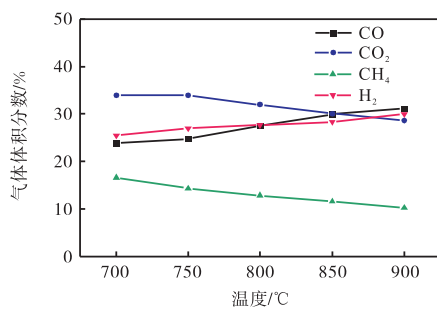
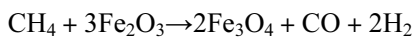
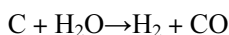
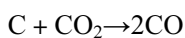


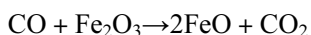
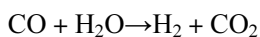
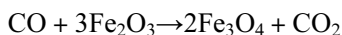
图 2 不同温度下的气体体积分数

Fig.2 Gas concentration profiles with different temperatures

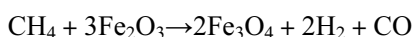
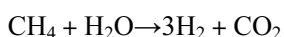
气体浓度随温度变化的原因可以通过勒夏特列原理解释: 温度升高会促进吸热反应正向进行. 与 CO 的生成有关的反应为



它们均是吸热反应, 温度升高促进它们正向进行. CO 的消耗与下列反应式有关.



三者是放热反应, 温度的提高将会阻碍反应正向进行. 随着温度的升高, CO 的生成量增加, 而消耗量减少, 因此 CO 的浓度增加. 与 CH₄ 的消耗有关的反应包括下列反应.



此三者是吸热反应, 因此温度的升高会促进这些反应正向进行, CH₄ 的消耗量增加, 浓度降低. 由于 CH₄ 的重整被促进, 产生更多的 CO 和 H₂. H₂ 的还原性相对更强, 与载氧体之间会优先发生反应. CO 与载氧体之间的反应性比 H₂ 更弱, 且 CO 与 Fe₂O₃ 的反应会因为放热而受到抑制, 这导致还原产生的 CO₂ 减少, CO₂ 的浓度随温度的升高而降低^[15]. 因此, 虽然最终 H₂ 的浓度有所上升, 但比 CO 的浓度增加更慢.

图 3 为温度对气体产量、低位热值、碳转化率和气化效率的影响. 由图 3 可知, 当反应温度升高时, 碳转化率、气体产量和气化效率均表现出上升趋势, 分别从 59.91%、0.78 m³/kg 和 55.17% 上升至 74.39%、1.03 m³/kg 和 67.27%; 低位热值则从 11.73 MJ/m³ 下降至 10.82 MJ/m³. 高温促进了生物质热解、气化和还原反应速率, 导致气体产量和碳转化率升高. 气体中 CH₄ 对低位热值的贡献较大, 而高温下 CH₄ 的浓度较低, 因此, 虽然温度升高对气化有促进作用, 但不利于低位热值较高的合成气的生成^[3]. 此外过高的反应温度会消耗更多能量, 且高温下载氧体更容易烧结, 影响载氧体的性能^[16]. 综合考虑之下, 850 °C 是较为合适的气化温度, 金晓宇等^[17]以松木为原料、以赤铁矿为载氧体进行的固定床 CLG 实验也得到了相似的结论.

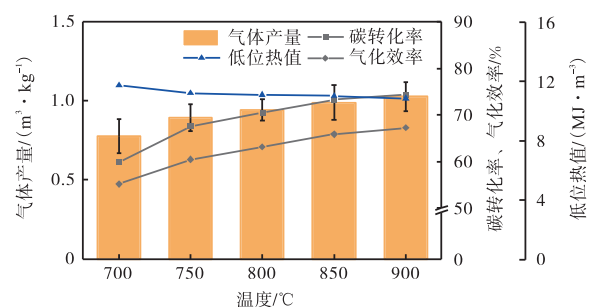


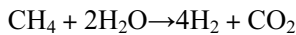
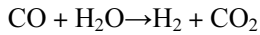
图 3 不同温度下的气体产量、低位热值、碳转化率和气化效率

Fig.3 Gas yield, low heating value, carbon conversion efficiency, and gasification efficiency profiles with different temperatures

2.1.2 蒸汽流量对气化性能的影响

蒸汽流量也是 CLG 过程中的重要参数. 气化过程中常使用水蒸气作为气化剂, 它既能为合成气提供氢源, 又能为焦炭转化提供分子氧^[18]. 图 4 为气体体积分数随蒸汽流量变化的关系. 随着蒸汽流量的增加, CO₂ 和 H₂ 的体积分数上升, 分别从 30.07% 和 28.38% 增长到 37.40% 和 34.11%, 而 CH₄ 和 CO 的体

积分数下降,从 29.98% 和 11.57% 降低到 20.09% 和 8.41%。蒸汽流量的提高促进了下列反应进行。



因此作为产物的 H_2 和 CO_2 浓度提高^[19],同时由于 CO 和 CH_4 被消耗而导致二者的浓度降低。

图 5 为随蒸汽流量增加,气体产量、碳转化率、低位热值和气化效率的变化情况。蒸汽流量增加使气体产量从 $0.99 \text{ m}^3/\text{kg}$ 增加至 $1.13 \text{ m}^3/\text{kg}$,而由于 CH_4 的浓度降低,低位热值由 $10.99 \text{ MJ}/\text{kg}$ 降低至 $9.23 \text{ MJ}/\text{kg}$ 。此外,随着蒸汽流量的提高,碳转化率会持续上升,从 73.30% 增加至 76.95%。气化效率随蒸汽流量提高有一定下降,从 65.83% 降低至 63.09%。

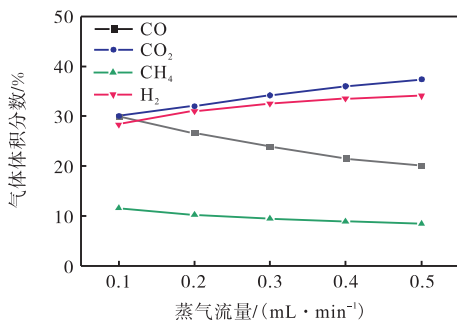


图 4 不同蒸汽流量下的气体体积分数

Fig.4 Gas concentration profiles with different steam flow rates

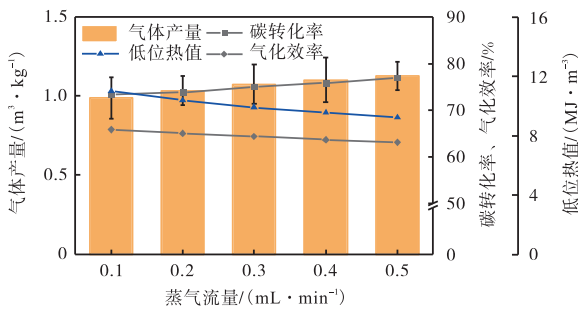


图 5 不同蒸汽流量下的气体产量、低位热值、碳转化率和气化效率

Fig.5 Gas yield, low heating value, carbon conversion efficiency, and gasification efficiency profiles with different steam flow rates

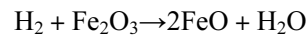
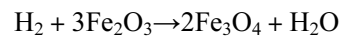
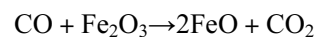
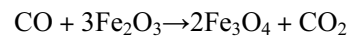
蒸汽对 CLG 有两种相反的影响。一方面,作为气化剂的蒸汽提供的氧源能促进生物质的碳和氢转化为合成气^[16],从而提高转化率;另一方面,蒸汽流量的增加会缩短气相的停留时间,不利于气体产物与生物质或载氧体间反应的充分进行^[20]。因此,适度的蒸汽会因为供应氧源而促进气化,但过量的蒸汽会抑制转化。由于所使用的生物质质量较小,因此根据实际情况可以得知,0.1 mL/min 是较为合适的蒸汽

流量。

2.1.3 载氧体加入量对气化性能的影响

CLG 的结果还受到载氧体投入量的影响。本文使用等效系数 Φ 来表示载氧体投入量对气化过程的影响。定义载氧体产生晶格氧的量与竹子在空气中完全燃烧需要的氧的量之比为等效系数 Φ 。完全燃烧是指竹子中的 C 和 H 全部转化为 CO_2 、 H_2O ,且认为赤铁矿中 Fe_2O_3 完全转化为 FeO ^[17]。本文通过维持竹子的量不变而改变赤铁矿的量来改变等效系数 Φ 的大小。

图 6 为等效系数 Φ 升高时气体体积分数的变化情况。随着 Φ 增加,除 CO_2 体积分数从 30.07% 增长至 41.64% 外,其余 3 种气体的体积分数均出现不同程度的下降。 CO 的体积分数从 29.97% 降至 26.51%。 H_2 的体积分数从 28.38% 降至 21.92%, CH_4 从 11.57% 降至 10.02%。载氧体加入量对 CLG 过程同样有两种相反的影响^[21]。一方面,当等效系数 Φ 相对较低时,对焦油的裂解和烃的形成有促进作用,从而能促进反应 $\text{CH}_4 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2 + \text{CO}$ 等的进行;另一方面,合成气的燃烧反应为



此反应将会因为 Φ 值较高,竹子被提供了较多的晶格氧而被促进。此时 CO_2 在气态产物中的浓度会得到提高,而 CLG 过程也会逐渐向 CLC 过程发生转变。

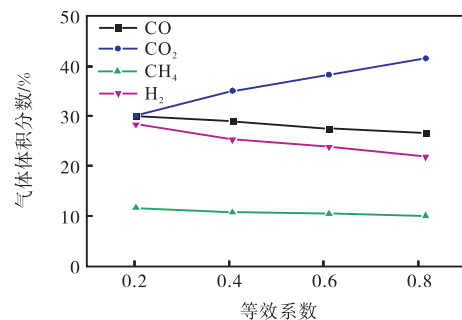


图 6 不同等效系数下的气体体积分数

Fig.6 Gas concentration profiles with different equivalent coefficients

图 7 为等效系数 Φ 的变化对气体产量、碳转化率、低位热值和气化效率的影响。随着 Φ 增加,碳转化率从 73.30% 增长至 77.14%,而气体产量、低位热值和气化效率逐渐降低,分别从 $0.99 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $10.99 \text{ MJ}/\text{kg}$ 和 65.84% 降低至 $0.95 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $10.02 \text{ MJ}/\text{kg}$

和 53.67%。这是因为等效系数 Φ 的增加促进了焦油裂解反应以及焦炭转化反应的进行^[22]。



两类物质中的碳转化为气相产物的量增加,碳转化率升高。 Φ 较大会使合成气中的可燃成分燃烧,其中 H_2 生成的水蒸气会冷凝成液态,因此气体产量、低位热值和气化效率都会出现一定程度的减少。根据实验结果得知,较为合适的等效系数 Φ 为 0.204。

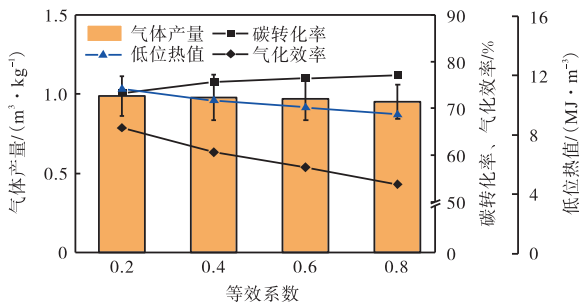


图7 不同等效系数下的气体产量、低位热值、碳转化率和气化效率

Fig.7 Gas yield, low heating value, carbon conversion efficiency, and gasification efficiency profiles with different equivalent coefficients

2.2 改性铁矿石与竹子的气化反应特性

2.2.1 改性铁矿石的 H_2 -TPR 表征

对 4 种新鲜载氧体进行了 H_2 -TPR 实验, H_2 -TPR 常用来表征材料的氧化还原性能,一般根据 H_2 的还原峰温度的高低来判断金属离子被 H_2 还原的难度高低,还原峰的温度越低,说明金属离子越容易还原,材料的氧化还原性能越好^[23]。图 8 为 4 种新鲜载氧体的还原曲线图。

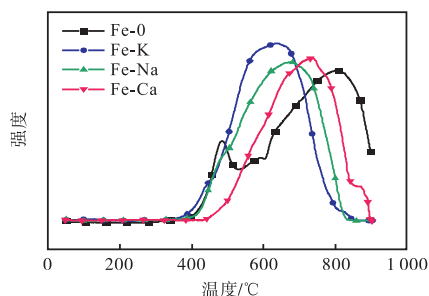


图8 载氧体的 H_2 -TPR 曲线

Fig.8 H_2 -TPR curves of oxygen carriers

由图 8 可知, Fe-0 在实验过程中会出现 3 个还原峰。根据 Xu 等^[24]的研究结果,并根据 Fe 基氧化物的理化性能可知,出现于 484 °C 左右的第 1 个还原过程主要为 Fe_2O_3 被还原为 Fe_3O_4 ; 在 591 °C 左右的第 2 个还原峰主要为 Fe_3O_4 进一步还原为 FeO ; 第 3

个峰出现于 803 °C 左右,主要表现为 FeO 还原为 Fe 。对 Fe-0 进行改性后,3 种载氧体的主还原峰对应的温度均出现了下降,且并未像 Fe-0 一样出现明显的多重还原峰。其原因主要是引入碱(土)金属后,碱(土)金属和铁生成了新的化合物,新的化合物具有比 Fe-0 中的 Fe_2O_3 更强的氧化还原活性,因此改性载氧体的性能得到改善。反应峰的减少则主要是由于改性后还原峰的温度降低,多个还原过程出现重叠现象,从而导致还原峰的数量减少。根据图 5 进行初步判断,3 种改性载氧体的活性均比 Fe-0 高,且 Fe-K 的还原峰温度最低,其活性应是 3 种改性载氧体中最强的。

2.2.2 改性铁矿石的气化性能对比

选用 2.1 节中确认的气化工况(气化温度为 850 °C,蒸汽流速为 0.1 mL/min,等效系数 Φ 为 0.204)作为反应条件。图 9 为使用不同载氧体时各种气体产量的变化情况。在 3 种改性载氧体的作用下,除 CH_4 外,其余 3 种气体的产量都出现了不同程度的增长。由图 9 可知,3 种改性载氧体对 CLG 的影响具有相近的趋势,其原因是引入的 3 种外源离子都能促进反应中含碳气体与水蒸气间的反应,导致 CO_2 和 H_2 的产量比未改性载氧体反应时有所增长,而 CH_4 的产量降低。

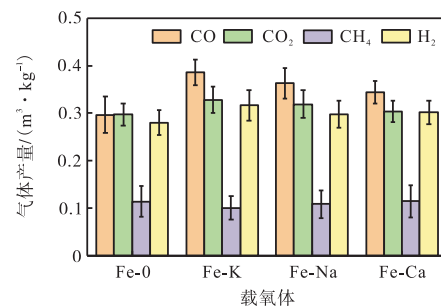


图9 不同载氧体的气体产量

Fig.9 Gas yield with different oxygen carriers

图 10 为使用不同载氧体时总气体产量、碳转化率、低位热值和气化效率的变化情况。3 种载氧体均会提高总气体产量、碳转化率和气化效率,但低位热值均出现下降情况。使用 Fe-K 时的变化情况最为明显,碳转化率从 73.30% 增长至 84.30%,气体产量从 0.99 m^3/kg 增长至 1.13 m^3/kg ,气化效率也从 65.84% 上升至 72.02%。由实验结果可知,3 种改性载氧体的增加反应活性的效果大致为: $\text{Fe-K} > \text{Fe-Na} > \text{Fe-Ca}$,与 H_2 -TPR 分析得出的结果相同, Wang 等^[25]在固定床中使用碱(土)金属改性铜渣对木材进行的 CLG 实验也得到了相同的结论。

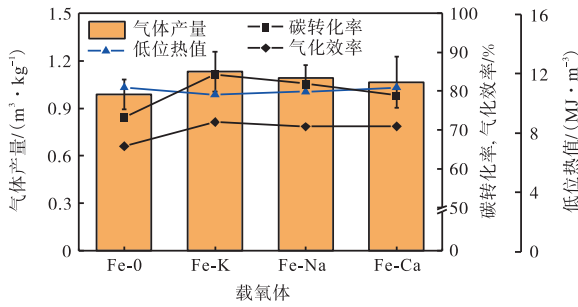


图 10 不同载氧体的气体产量、低位热值、碳转化率和气化效率

Fig.10 Gas yield, low heating value, carbon conversion efficiency, and gasification efficiency with different oxygen carriers

针对载氧体反应活性的增强有如下解释:首先,用表面氧空位形成能来衡量氧结合强度的指标,形成能越小,说明表面氧与氧化物的键越弱,键越弱则表面氧反应性越强,活性越高,载氧体的还原性越好.根据 Feng 等^[26]基于密度泛函理论的理论分析可知,在载氧体中引入半径大于 0.17 nm 的阳离子能使载氧体表面结构发生改变,并有效降低表面氧空位形成能.本文以 K₂CO₃、Na₂CO₃ 以及 CaCl₂ 作为掺杂催

化剂,其中 K⁺的半径为 0.554 nm, Na⁺的半径为 0.372 nm, Ca²⁺的半径为 0.231 nm,在掺杂 3 种元素后,载氧体表面发生晶格畸变,表面倾向于从 Fe 端变为 O 端,增强了表面 O 的活性^[27].此外,在引入掺杂催化剂后,Fe—Fe 与 Fe—O 的键长均会增长,载氧体表面氧空位形成能降低,从而使载氧体的活性得到提高^[10];其次, Huang 等^[28]的研究发现,碱(土)金属元素在碳的气化反应过程中本身也具有催化作用,从而促进了生物质的热解气化和气体产物的释放.

图 11 为在 5 次循环后不同载氧体的气体产量变化情况,表 3 为在 5 次循环后载氧体的总气体产量、碳转化率、低位热值和气化效率的变化情况.在循环后,4 种载氧体的气体产量均出现了下降情况,但下降程度并不明显.此外,4 种载氧体的碳转化率、气化效率和总气体产量等参数也仅出现了小幅度的降低.说明经过循环后,载氧体会因为烧结等原因而导致其反应活性降低,但在本实验中,经过 5 次循环后,载氧体的活性降低程度并不十分明显,在反应中仍能具有较为优秀的表现.

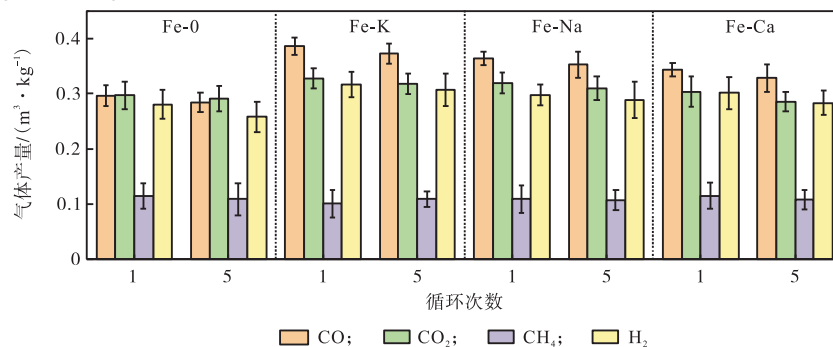


图 11 循环后不同载氧体的气体产量

Fig.11 Gas yield with different oxygen carriers after cycles

表 3 循环次数对不同载氧体的气体产量、低位热值、碳转化率和气化效率的影响

Tab.3 Effect of cycle numbers on gas yield, low heating value, carbon conversion efficiency, and gasification efficiency of different oxygen carriers

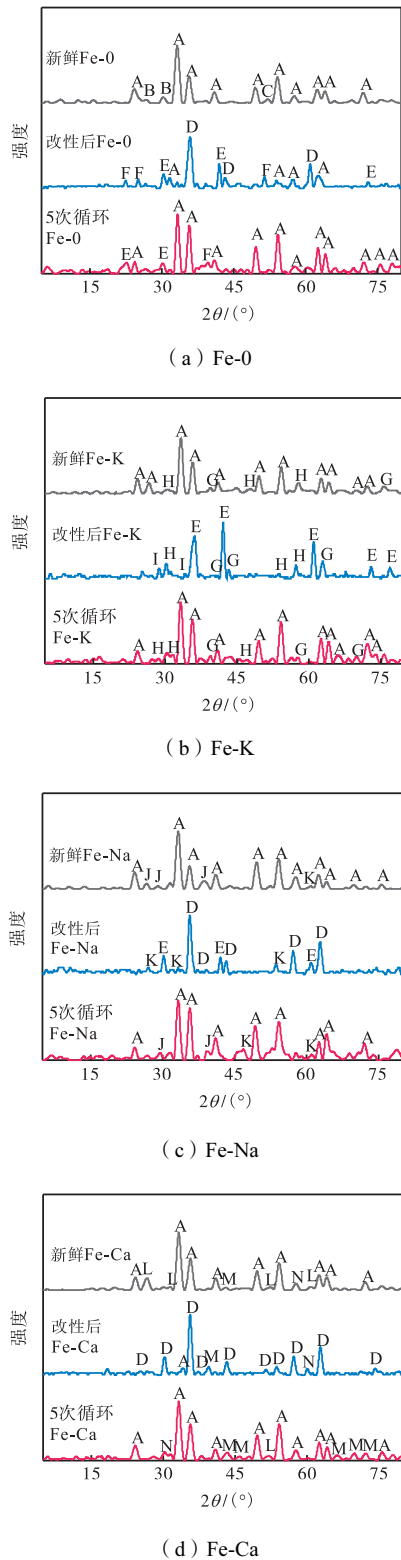
载氧体	碳转化率/%		低位热值/(MJ·m ⁻³)		气体产量/(m ³ ·kg ⁻¹)		气化效率/%	
	1次	5次	1次	5次	1次	5次	1次	5次
Fe-0	73.30	70.87	10.99	10.90	0.99	0.94	65.84	62.22
Fe-K	84.30	81.58	10.51	10.50	1.13	1.10	72.02	69.71
Fe-Na	81.94	79.59	10.74	10.76	1.09	1.06	70.85	68.96
Fe-Ca	78.95	74.71	11.01	11.02	1.06	1.01	70.97	67.08

2.3 改性铁矿石的分析表征

2.3.1 改性铁矿石的物相分析

图 12 为 4 种载氧体的 XRD 分析结果图.由图 12 可知,4 种载氧体的主要成分均为 Fe₂O₃,引入碱(土)金属离子改性对主要成分并无太大影响.改性带来的影响主要是新物相的形成,3 种改性载氧体中

均检测出了新的碱(土)金属元素和铁的氧化物相. Fe-K 中检测出 K₂Fe₂₂O₃₄, Fe-Na 中检测出 Na₃Fe₅O₉, Fe-Ca 中检测出 CaFe₂O₄ 和 Ca₂Fe₂O₅. 这表明天然铁矿石在经过碱(土)金属改性后,其中的 Fe₂O₃ 会与碱(土)金属离子反应,生成新的固溶体化合物.这可以解释之前 H₂-TPR 实验中还原峰的偏移.



A—Fe₂O₃; B—SiO₂; C—Al₂O₃; D—Fe₃O₄; E—FeO; F—Fe₂SiO₄;
 G—KAlSi₃O₈; H—K₂Fe₂₂O₃₄; I—KAlSiO₄; J—Na₃Fe₅O₉;
 K—NaAlSiO₄; L—CaFe₂O₄; M—CaAl₂SiO₆; N—Ca₂Fe₂O₅

图 12 不同载氧体的 XRD 结果

Fig.12 The XRD patterns of different oxygen carriers

新生成的固溶体化合物对提高载氧体的反应活性有一定促进作用^[29-30],其原理如下:铁氧固溶体化合物本身具有催化作用,能促进大分子化合物的热裂

解反应,已经被广泛用于乙苯脱氢或煤催化气化等多种化工进程上^[31];此外, K_xFe_yO_z 类型的化合物一般具有尖晶石类结构,除自身可催化生物质反应外,还能成为载氧体的载体,强化载氧体的活性^[32];第三,根据 Gu 等^[33]和 Wang 等^[34]的研究可知,铁氧固溶体化合物可以作为电子供体,削弱 Fe—O 键的强度,从而使载氧体的释氧能力得到增强.实际上碱(土)金属和 Fe₂O₃ 会形成多种铁氧体化合物,部分含量极低的非定型物质难以在 XRD 中观察到.

在进行还原反应后,载氧体中的 Fe₂O₃ 均发生了不同程度的还原反应.其中,Fe-0 中的 Fe₂O₃ 大部分被还原成 Fe₃O₄,少部分进一步被还原为 FeO. Fe-K 和 Fe-Na 两种改性载氧体中,更多的 Fe₂O₃ 被深度还原成 FeO,进一步表明引入 K 和 Na 的载氧体的活性得到了促进. Fe-Ca 载氧体则基本转化为 Fe₃O₄,并未表现出明显的 Fe₂O₃ 被深度还原成为 FeO 的现象,其主要原因是少部分 Fe²⁺与 Ca²⁺生成了较为复杂的钙铁化物,如 CaFeO₂等^[35].

与 Fe-0 相比,3 种改性载氧体在 5 次循环后的主要成分仍为 Fe₂O₃,差异并不显著,但对应的固溶体化合物的含量减少,而循环后的物相中碱(土)金属的硅铝酸盐化合物含量较新鲜载氧体有所增加.这说明多次循环后,改性载氧体虽然仍含有较多的有效成分,但由于具有催化性能的固溶体化合物含量减少,因此改性载氧体的反应活性会有所下降.此外,生成的硅铝酸盐大多熔点较低,造成改性载氧体在多次循环后出现烧结现象^[36].

2.3.2 改性铁矿石的微观形貌分析

图 13 为 4 种新鲜载氧体的 SEM 图谱特征.与天然铁矿石载氧体相比,受碱(土)金属离子的自扩散效应的作用,3 种新鲜的改性载氧体的表面均呈现出

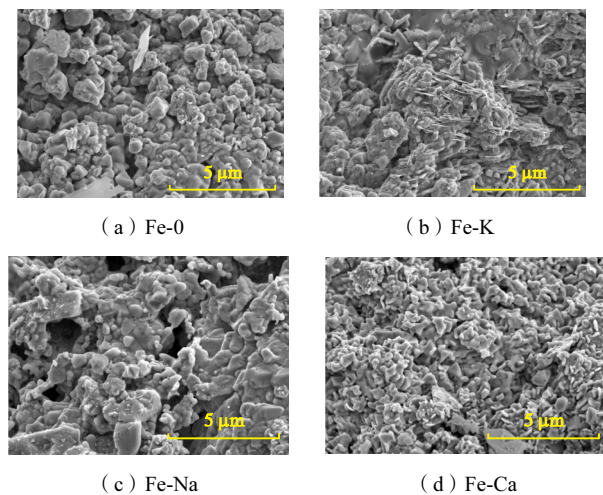


图 13 新鲜载氧体的 SEM 图谱特征

Fig.13 SEM patterns of fresh oxygen carriers

疏松和多孔的特征. 载氧体多孔结构有利于反应物向载氧体内部扩散, 从而促进反应的进行. 在3种载氧体中, Fe-K和Fe-Na的孔径较大, 因此反应活性相对更强; Fe-Ca表面颗粒较为紧密, 其反应活性较前两种略差.

图14为经过5次循环反应后, 4种载氧体的SEM图谱特征. 循环后4种载氧体的表面发生了不同程度的团聚和烧结, 许多小颗粒在循环后成为了一个整体. 与Fe-0相比, 改性载氧体表面的团聚程度更加明显, 表面出现了大体积的团聚颗粒, 孔洞和表面裂纹被堵塞, 颗粒表面与新鲜载氧体相比更加光滑, 载氧体的孔隙结构受到破坏, 反应物的扩散能力受到抑制. 由图12的XRD结果可知, 循环反应后的载氧体会生成低熔点的硅铝酸盐. 硅铝酸盐在高温环境下容易受热熔化, 熔融态的硅铝酸盐覆盖于铁矿石载氧体表面, 堵塞铁矿石表面的孔隙和裂纹. 由于Fe-Ca的硅铝酸盐含量比前两者略高, 从而导致Fe-Ca与Fe-K和Fe-Na烧结现象更为明显. 此外, CaCl₂的熔点仅为772℃, 与K₂CO₃的891℃和Na₂CO₃的858℃相比都更低, 在高温环境下更容易熔融, 熔融盐覆盖在铁矿石表面, 进而堵塞住铁矿石表面的孔隙.

2.3.3 改性铁矿石的比表面积及孔径分析

表4为新鲜的和5次循环后4种载氧体的比表

表4 新鲜和5次循环后的载氧体的特征

Tab.4 Characteristics of fresh oxygen carriers and oxygen carriers after 5 cycles

载氧体	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)		总孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)		平均孔径/nm	
	新鲜	循环后	新鲜	循环后	新鲜	循环后
Fe-0	1.080	0.734	0.009 2	0.002 3	15.72	11.22
Fe-K	1.454	0.947	0.016 3	0.004 9	23.47	14.00
Fe-Na	1.219	0.893	0.012 2	0.003 2	22.06	12.46
Fe-Ca	1.103	0.716	0.010 5	0.001 5	20.36	10.62

3 结 论

本文以竹子为原料, 以赤铁矿为载氧体, 在固定床反应器上分别研究了温度、蒸汽流速和等效系数3个因素对化学链气化过程的影响, 以及掺杂碱(土)金属改性后载氧体化学链气化的性能差异, 结论如下:

(1) 随着温度升高, CO和H₂的浓度升高, 而CO₂和CH₄的浓度降低. 碳转化率、气化效率和合成气产率都逐渐升高, 但低位热值逐渐降低, 说明高温环境不适合较高低位热值合成气的产生. 850℃是较合适的生产条件.

(2) 随着蒸汽流速的增加, CO₂和H₂的浓度逐渐增加, 而CH₄和CO的浓度逐渐降低. 蒸汽流速对

面积、总孔体积和平均孔径结果. 经过碱(土)金属改性后, 载氧体的比表面积和总孔体积均出现了不同程度的扩大, 与根据SEM观察到的现象一致. 新鲜载氧体循环后, 比表面积和总孔体积均减少, 这与高温反应下载氧体发生烧结和团聚有关. 比表面积和总孔体积的减少会使载氧体和反应物之间的接触面积减少, 从而降低载氧体的反应活性. Fe-Ca的下降最为明显, 甚至落后于Fe-0.

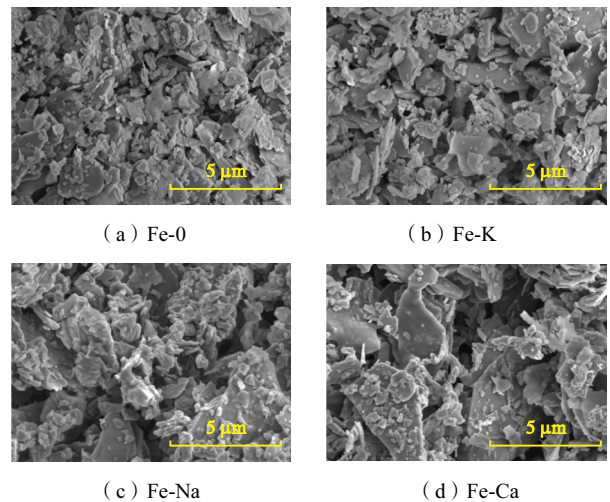


图14 5次循环后载氧体的SEM图像

Fig.14 SEM patterns of used oxygen carriers after five cycles

CLG的影响有两方面的作用效果. 由于使用的生物质质量很小, 蒸汽流速的增加对CLG起的作用更多是负面效果, 在流速为0.1 mL/min时效果较好.

(3) 当等效系数增加时, 除CO₂浓度从30.07%增长至41.64%外, 其余3种气体浓度均出现不同程度的下降. 除碳转化率从73.30%增长至77.14%外, 气体产量、低位热值和气化效率都在逐渐降低. Φ为0.204时CLG的效果较好.

(4) 碱(土)金属的改性有利于提高载氧体的气化性能. 在已确认的最优工况下, 3种改性的载氧体均表现出了比天然铁矿石载氧体更优秀的性能, 其中以Fe-K为最佳, 说明K对赤铁矿载氧体的改性效果最为明显. 经过循环后, 载氧体均出现烧结现象, 其中Fe-Ca的烧结现象最为严重.

参考文献:

- [1] 穆林, 赵琳, 翟镇德, 等. 耦合化学链气化的BIGCC系统性能模拟和焓分析[J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(2): 113-120.
Mu Lin, Zhao Lin, Zhai Zhende, et al. Performance simulation and exergy analysis of BIGCC system coupled with chemical looping gasification[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2021, 27(2): 113-120 (in Chinese).
- [2] 杨丽, 吴鑫, 刘方, 等. 化学链双固废协同利用制合成气实验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(1): 7-15.
Yang Li, Wu Xin, Liu Fang, et al. Co-utilization of two solid wastes for syngas production by chemical looping gasification[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2021, 27(1): 7-15 (in Chinese).
- [3] Samprón Iván, De Diego Luis F, García-Labiano Francisco, et al. Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit[J]. *Fuel*, 2022, 309: 122193.
- [4] Mu Lin, Huo Zhaoyi, Chu Fuxing, et al. Assessment of the redox characteristics of iron ore by introducing biomass ash in the chemical looping combustion process: Biomass ash type, constituent, and operating parameters[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(33): 21676-21689.
- [5] Huang Zhen, He Fang, Feng Yipeng, et al. Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(34): 14568-14575.
- [6] 曾骥敏, 肖睿, 衡丽君, 等. 生物质化学链气化制备高 H_2/CO 物质的量比的合成气[J]. 燃烧科学与技术, 2016, 22(3): 229-236.
Zeng Jimin, Xiao Rui, Heng Lijun, et al. Chemical looping gasification of biomass for high H_2/CO ratio syngas[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(3): 229-236 (in Chinese).
- [7] Samprón Iván, Purnomo Victor, Mattisson Tobias, et al. Catalytic activity of oxygen carriers on the removal of tar byproducts for biomass chemical looping gasification application[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(21): 16629-16638.
- [8] Purnomo Victor, Staničić Ivana, Mei Daofeng, et al. Performance of iron sand as an oxygen carrier at high reduction degrees and its potential use for chemical looping gasification[J]. *Fuel*, 2023, 339: 127310.
- [9] Dieringer Paul, Marx Falko, Lebendig Florian, et al. Fate of ilmenite as oxygen carrier during 1 MW_{th} chemical looping gasification of biogenic residues[J]. *Applications in Energy and Combustion Science*, 2023, 16: 100227.
- [10] Mu Lin, Zhang Bin, Huang Xiankun, et al. Surface reaction mechanisms of CO with Fe-based oxygen carrier supported by CaO and K_2CO_3 in chemical looping combustion: Case study[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 271: 118564.
- [11] 唐亘扬, 顾菁, 杨秋, 等. 有机固体废弃物化学链气化技术研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(3): 700-718.
Tang Huanyang, Gu Jing, Yang Qiu, et al. Research progress of chemical looping gasification technology for organic solid waste[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2021, 37(3): 700-718 (in Chinese).
- [12] Mu Lin, Wang Ranyu, Zhai Zhende, et al. Evaluation of thermokinetics methodology, parameters, and coke characterization of co-pyrolysis of bituminous coal with herbaceous and agricultural biomass[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(7): 5957-5972.
- [13] Xin Hongchang, Wu Jiawei, Zhang Jiabin, et al. Promotion and inhibition effect of K in rice husk during chemical looping gasification[J]. *Fuel*, 2023, 342: 127825.
- [14] Ma Zhong, Wang Junfeng, Liu Guofu, et al. Regeneration of deactivated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier via alkali metal doping in chemical looping combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 220: 106902.
- [15] Hu Zhifeng, Jiang Enchen, Ma Xiaoqian. The effect of oxygen carrier content and temperature on chemical looping gasification of microalgae for syngas production[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(3): 474-487.
- [16] Zacharias Robert, Bock Sebastian, Hacker Viktor. The impact of manufacturing methods on the performance of pelletized, iron-based oxygen carriers for fixed bed chemical looping hydrogen in long term operation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 208: 106487.
- [17] 金晓宇, 王训, 胡智泉, 等. 松木屑化学链气化制备合成气实验[J]. 环境工程, 2019, 37(1): 147-152.
Jin Xiaoyu, Wang Xun, Hu Zhiquan, et al. Experiments on syngas preparation by chemical looping gasification of pine wood chips[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(1): 147-152 (in Chinese).

- [18] Udomsirichakorn Jakkapong, Salam P A. Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaO-based chemical looping gasification[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30: 565-579.
- [19] Li Wenyue, Wu Shiyong, Wu Youqing, et al. Gasification characteristics of biomass at a high-temperature steam atmosphere[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 194: 106090.
- [20] Huang Zhen, Xu Genli, Deng Zhengbing, et al. Investigation on gasification performance of sewage sludge using chemical looping gasification with iron ore oxygen carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(40): 25474-25491.
- [21] Wu Yuting, Liao Yanfen, Liu Guicai, et al. Reactivity investigation on biomass chemical looping conversion for syngas production[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(4): 1137-1148.
- [22] Lin Yan, Wang Haitao, Wang Yonghao, et al. Review of biomass chemical looping gasification in China[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(7): 7847-7862.
- [23] Chen Dingkai, He Dedong, Lu Jichang, et al. Investigation of the role of surface lattice oxygen and bulk lattice oxygen migration of cerium based oxygen carriers: XPS and designed H₂-TPR characterization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 249-259.
- [24] Xu Tingting, Xiao Bo, Fu Gensheng, et al. Chemical looping hydrogen production with modified iron ore as oxygen carriers using biomass pyrolysis gas as fuel[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(67): 39064-39075.
- [25] Wang Yonghao, Liu Ming, Dong Nanhang, et al. Chemical looping gasification of high nitrogen wood waste using a copper slag oxygen carrier modified by alkali and alkaline earth metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128344.
- [26] Feng Yuchuan, Wang Nana, Guo Xing, et al. Characteristics of dopant distribution and surface oxygen vacancy formation for modified Fe₂O₃ in chemical looping combustion[J]. *Fuel*, 2020, 276: 117942.
- [27] Ma Zhong, Wang Junfeng, Liu Guofu, et al. Regeneration of deactivated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier via alkali metal doping in chemical looping combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 220: 106902.
- [28] Huang Yanqin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(5): 568-572.
- [29] Huang Weichen, Kuo Yulin, Su Peichen, et al. Redox performance of Na-modified Fe₂O₃/Al₂O₃ with syngas as reducing agent in chemical looping combustion process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2079-2087.
- [30] Ge Huijun, Shen Laihong, Gu Haiming, et al. Effect of co-precipitation and impregnation on K-decorated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier in chemical looping combustion of bituminous coal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1065-1076.
- [31] 翟春华, 郭万军, 沈来宏, 等. K_xFe_yO_z对煤化学链催化燃烧性能影响研究[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(3): 309-315.
- Zhai Chunhua, Guo Wanjun, Shen Laihong, et al. Effect of K_xFe_yO_z on chemical looping catalytic combustion of coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(3): 309-315 (in Chinese).
- [32] Surman J, Majda D, Rafalska-Lasocha A, et al. Potassium ferrites formation in promoted hematite catalysts for dehydrogenation. Thermal and structural analyses[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 65: 445-450.
- [33] Gu Haiming, Shen Laihong, Zhong Zhaoping, et al. Potassium-modified iron ore as oxygen carrier for coal chemical looping combustion: continuous test in 1 kW reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(33): 13006-13015.
- [34] Wang Kun, An Zewen, Wang Fengyi, et al. Effect of ash on the performance of iron-based oxygen carrier in the chemical looping gasification of municipal sludge[J]. *Energy*, 2021, 231: 120939.
- [35] Hu Qiang, Shen Ye, Chew Jia Wei, et al. Chemical looping gasification of biomass with Fe₂O₃/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122346.
- [36] 许鲁霞, 杜梅芳, 李瑞连, 等. 煤灰中高岭石熔融性的密度泛函理论研究[J]. *上海理工大学学报*, 2016, 38(1): 76-80, 102.
- Xu Luxia, Du Meifang, Li Ruilian, et al. Density functional theory study on the fusibility of kaolinite in coal ash[J]. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 2016, 38(1): 76-80, 102 (in Chinese).