

文章编号:0254-0096(2017)05-1421-10

基于 Fe_2O_3 载氧体的生物质化学链气化热力学模拟研究

黄振¹, 刘帅¹, 李德波², 湛志钢², 何方¹, 李海滨¹

(1. 中国科学院可再生能源重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

2. 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广州 510060)

摘要: 建立以 Fe_2O_3 为载氧体的生物质化学链气化模型。基于吉布斯自由能最小化原理,利用HSC Chemistry软件对气化系统进行热力学分析与过程模拟。研究燃料反应器内载氧体/生物质比(O/B, mol/mol)、反应温度、水蒸气/生物质比(S/B, mol/mol)、 CO_2 /生物质比(C/B, mol/mol)等因素对化学链气化系统性能的影响,并评价气化过程中不同氧源的反应活性;考察空气反应器内氧气/铁比(O_2/Fe , mol/mol)对载氧体恢复晶格氧性能的影响。系统的优化参数为:O/B为0.15、燃料反应器温度为1100℃、S/B为0.40、C/B为0.30、 O_2/Fe 为1.00。

关键词: Fe_2O_3 ; 载氧体; 生物质气化; 化学链; 热力学模拟

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引言

生物质气化是生物质能现代化利用的重要途径,传统的生物质气化主要以富氧或富氧-水蒸气为气化介质,但制备纯氧需消耗大量能量且工艺过程复杂,导致生物质制合成气的成本显著增加^[1]。化学链气化(chemical looping gasification, CLG)是一种新颖的气化方式,由两个独立反应器(燃料反应器和空气反应器)中发生的链式反应来实现,无需制备纯氧即可实现生物质的高效转化。燃料反应器中,采用载氧体中的晶格氧代替分子氧使燃料部分氧化,得到以CO和 H_2 为主的不完全氧化产物;空气反应器中,失去晶格氧的载氧体被空气氧化,重新恢复晶格氧,以供循环使用。目前研究较多的载氧体主要是过渡金属(如Ni、Cu、Mn、Fe)氧化物^[2-6],它们具有较高的反应活性和载氧能力。其中,Fe基载氧体具有较高的熔点(使其在高温下也能维持较好的反应活性),价格低廉、来源广、稳定性良好、不易发生碳沉积^[7],因而受到广泛关注。沈来宏等^[8]在10 kW 串行流化床上研究了Fe基载氧体的生物质化学链燃烧反应特性,发现碳转化率高达95%,

CO_2 捕集率达88%;李凡星等^[9]运用ASPEN软件,模拟了移动床反应器上Fe基载氧体的生物质直接化学链过程,与传统生物质燃烧或气化过程相比,其效率提高10%~25%。黄振等^[10]实现了以天然铁矿石为唯一氧源的生物质化学链气化,碳转化率达88%,气化效率达82%。

热力学模拟相比于实验方法更加方便、经济,同时能模拟理想条件下的反应过程,有助于获得系统合适的运行参数。本文首先建立以 Fe_2O_3 为载氧体的生物质化学链气化模型;然后应用HSC Chemistry软件对气化系统进行热力学分析及过程模拟,研究主要操作参数对气化系统性能的影响,从而得到系统运行的优化条件。

1 生物质化学链气化系统

基于 Fe_2O_3 为载氧体的生物质化学链气化系统模型如图1所示。燃料反应器中,生物质利用载氧体提供的热量,在高温下迅速热解,得到热解气、焦油(高温下被汽化)及半焦三相产物;然后三相热解产物与 Fe_2O_3 接触发生二次反应制取合成气。一方面,热解三相产物的消耗促进了生物质的热解;另

收稿日期: 2015-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(51406214; 51406208); 广东省科技计划(2012B050500007; 2013B050800008)

通信作者: 何方(1975—), 男, 博士、研究员, 主要从事生物质化学链气化方面的研究。hefang@ms.giec.ac.cn

一方面,热解产物与载氧体反应后生成的 CO_2 和 H_2O 可作为生物质气化的气化介质。因此,在无外加氧源条件下,生物质可被载氧体氧化而得到高品质的合成气。空气反应器中,被还原后的载氧体在空气气氛下恢复晶格氧,然后将其作为氧和热的载体循环回燃料反应器;同时,被载氧体携带入空气反应器的半焦也会被空气氧化而放出热。

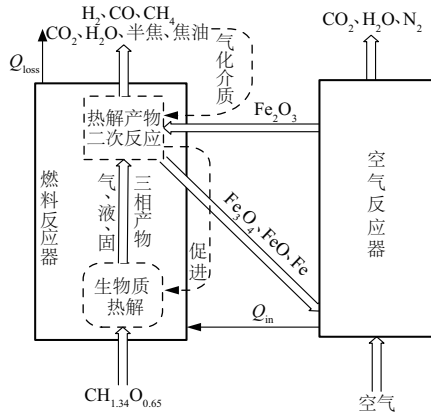


图1 基于 Fe_2O_3 载氧体的生物质化学链气化模型

Fig. 1 Model of biomass chemical looping gasification with Fe_2O_3 oxygen carrier

2 系统热力学分析与计算

2.1 条件简化与热力学分析

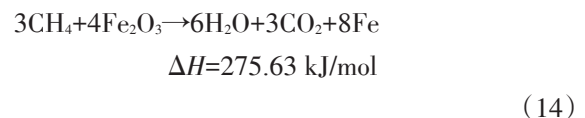
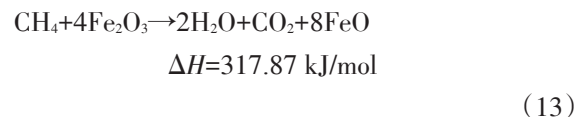
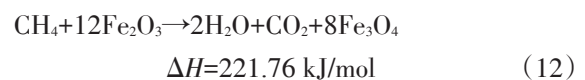
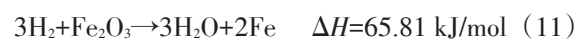
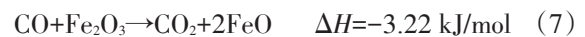
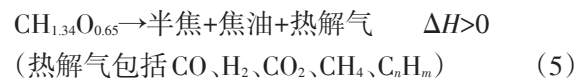
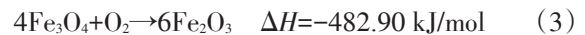
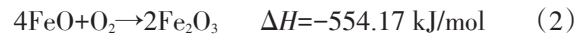
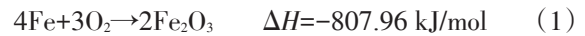
吉布斯自由能最小化方法是求解热力学平衡态的常用方法之一。其主要原理是:对于某一热化学反应体系,在恒温恒压及不做非膨胀功的条件下,其自发化学反应过程向自由能减小的方向进行;当自由能达到极小值时,化学反应体系达到平衡状态^[11]。HSC Chemistry 是目前较为广泛使用的热化学计算应用软件,可基于系统吉布斯自由能最小化原理来计算多相体系中各成分的平衡组成。为简化起见,热力学系统只考虑无机组分及 C_1 产物,生物质半焦以 C 表示;此外,软件中并不存在生物质组分,因此在热力学分析中以生物质元素物质的量之比代替生物质化学式。

基于原料的元素分析,本研究中所采用的生物质化学式可简写为 $\text{CH}_{1.34}\text{O}_{0.65}$ (松木原料中 N、S 含量很低,质量分数分别为 0.05% 和 0.01%,为便于研究,忽略 N 和 S 元素的影响),热值为 18.44 MJ/kg。因此,在以 Fe_2O_3 为载氧体的生物质化学链气化系统中,燃料反应器内存在的元素为 C、H、O 和 Fe,包含的

组分有 CH_4 、 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 CO 、 H_2 、半焦(C)、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe 等;空气反应器内存在的元素为 Fe、C、O,包含的组分有半焦(C)、 CO_2 、Fe、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO ,系统达到化学平衡时,体系的吉布斯自由能达到极小值。

2.2 热力学计算

Fe_2O_3 为载氧体的生物质化学链气化过程中,空气反应器内 ($T=1073.15\text{ K}$) 载氧体发生的主要反应可能有式(1)~式(5)所示的反应,燃料反应器内 ($T=923.15\text{ K}$),生物质在高温下被迅速热解(如式(5)所示),然后热解产物(气、液、固三相产物)与载氧体接触可能发生如式(6)~式(18)所示的反应。

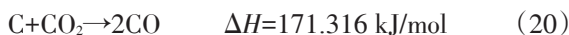


生物质热解产物与载氧体反应所生成的 CO_2 和 H_2O 作为生物质气化的气化介质,参与的反应主要有:

水汽转化反应:



碳的气化反应:



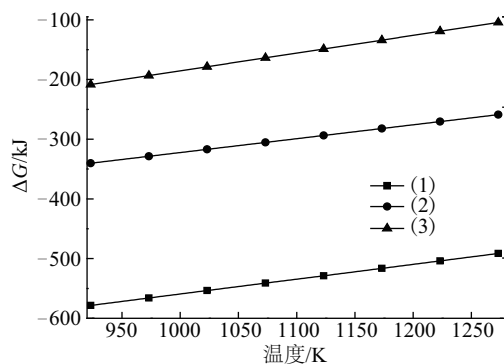
CH₄重整反应:



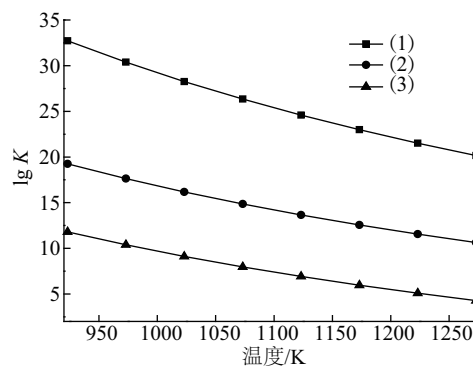
焦油的重整反应:



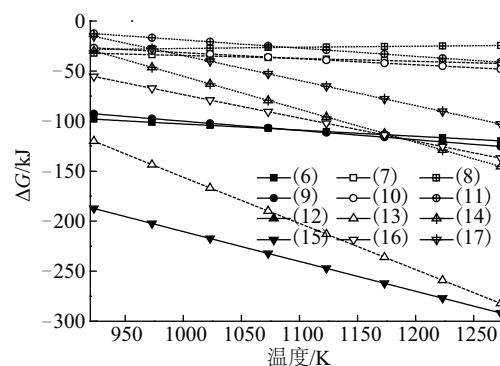
基于以上分析,因为 Fe 元素有多种价态,且气化过程还涉及水汽、重整等反应,故生物质化学链气化是一个复杂过程,系统内有多个反应相互竞争,最终的气化是多个反应相互协同和综合作用的结果。通过分析反应的吉布斯自由能变化 ΔG 和反应平衡常数 $\lg K$,有助于理解化学反应机理。由热力学知识得,若反应的吉布斯自由能变化 $\Delta G<0$ 、平衡常数 $\lg K>0$,说明反应能自发进行;自由能越小或平衡常数越大,反应向正方向进行的可能性越大^[12]。空气反应器和燃料反应器中载氧体参与反应的 ΔG 和 $\lg K$ 随温度的变化如图2所示。由图2可知,上述反应的 ΔG 均小于零,而 $\lg K$ 均大于零,说明反应在热力学范围内均可自发进行。随着温度的升高,反应(1)~反应(3)的 ΔG 逐渐增大;而反应(6)~反应(17)的 ΔG 逐渐减小。以相邻3个反应为一组,即反应(1)~反应(3)、反应(6)~反应(8)、反应(9)~反应(11)、反应(12)~反应(14)及反应(15)~反应(17),比较图中各曲线发现,每组反应中相邻两反应之间前者的 ΔG 小于后者,而 $\lg K$ 大于后者,且随着温度的升高,趋势更加明显。这表明反应过程中,前者反应更易进行,反应活性更高。也就是说,燃料反应器中,Fe的氧化物在生物质热解产物气氛中可能被逐级还原,即:Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe;空气反应器中,Fe的氧化物在空气气氛下可能被逐级氧化,即:Fe→FeO→Fe₃O₄→Fe₂O₃。



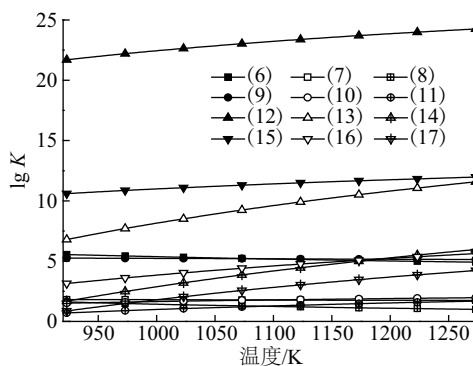
a. 空气反应器 ΔG



b. 空气反应器 $\lg K$



c. 燃料反应器 ΔG



d. 燃料反应器 $\lg K$

图2 ΔG 和 $\lg K$ 随温度的变化

Fig. 2 Effects of temperature on ΔG and $\lg K$

3 系统过程模拟及参数优化

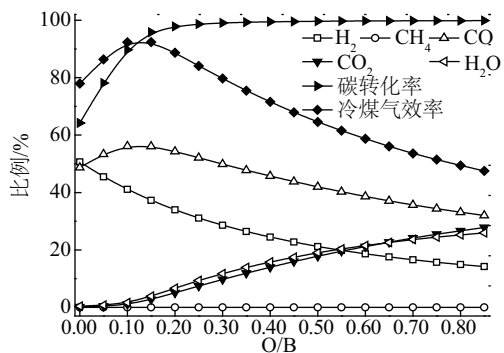
热力学分析是一种理想状况下的理论分析,实际上,气化系统还受动力学因素、实验条件等多方面的影响,但热力学模拟为实际过程提供了理论参考,预测了化学反应的限度。在对化学链气化系统进行过程模拟及参数优化时,主要考虑以下影响系统性能的因素:对燃料反应器包括载氧体/生物质比(简称 O/B, mol/mol)、燃料反应器温度、水蒸气/生物质比(简称 S/B, mol/mol)、CO₂/生物质比(简称 C/B,

mol/mol)等;对空气反应器主要指氧气(O₂)/铁(Fe)含量比(简称 O₂/Fe, mol/mol)。

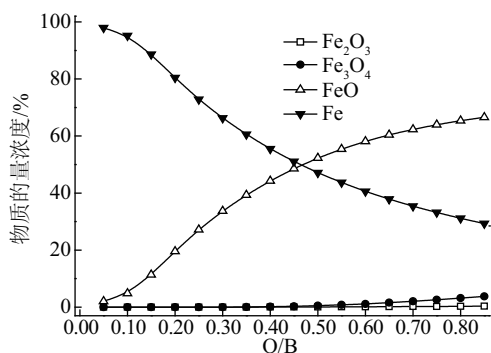
评价生物质气化的主要指标有:气体产率、气体热值、气化效率、碳转化率、气化强度、气体组分等^[13],其中碳转化率与气化效率是最主要的评价指标,其他评价指标均可在这两个指标中体现。在热力学模拟这种理想状况条件下,由于在某些工况中难以获得生物质的气化效率,因而将碳转化率作为评价气化性能的最主要指标,同时兼顾其他气化性能评价指标,从而能更全面地反映出不同工况中参数变化对生物质气化的影响。

3.1 载氧体/生物质(O/B)比

O/B 是影响生物质化学链气化的重要因素。当载氧体过量,即大于生物质完全氧化所需的晶格氧时,生物质发生燃烧反应,得到的产物是 CO₂ 和 H₂O。因此,为了得到以不完全氧化产物(CO+H₂)为主的合成气,必须严格控制 O/B 在合适范围内。图 3 所示为 O/B 对气化系统性能的影响。气化系统中,燃料反应器温度为 1100 °C, CH_{1.34}O_{0.65} 的量为



a.



b.

图3 载氧体/生物质(O/B, mol/mol)对CLG系统性能的影响

Fig. 3 Effect of oxygen carrier/biomass (O/B, mol/mol) on CLG

1 mol, Fe₂O₃ 的初始量为 0 mol, 然后以 0.05 mol 的增量逐步增至 0.85 mol。

如图 3a 所示,随着 O/B 的增大,CO 浓度先增大后减小,在 O/B 为 0.15 时最大。这是因为载氧体不足时,其提供的晶格氧使碳更易生成部分氧化产物 CO;随着载氧体量的增加,一部分 C 被完全氧化生成 CO₂。随着 O/B 的增大,H₂ 浓度逐渐减小,完全氧化产物 CO₂ 和 H₂O 浓度逐渐增大,当 O/B>0.55 时,CO₂ 和 H₂O 浓度均高于 H₂ 浓度。这是因为随着载氧体量的增加,更多的晶格氧促使生物质由部分氧化向完全氧化过渡,从而部分氧化产物浓度降低,完全氧化产物浓度升高。O/B 在 0~0.85 范围内,CH₄ 浓度几乎可忽略,这可能是因为甲烷与载氧体的反应及甲烷重整反应具有较大的 lg K 和较小的 ΔG,从而在热力学上能被迅速消耗。气化过程中冷煤气效率定义为气体产物总热值与生物质原料热值的比值,而气体产物总热值取决于气体低位热值(LHV)与产气率之乘积^[14]。随着载氧体量的增加,更多的晶格氧被作为氧源,促进生物质中更多的碳和氢转化为气体,从而气化过程中气体产率(本文中所指的气体产率均为干基气体产率)逐渐增大,然而大量晶格氧消耗了气体产物中的可燃组分,使气体 LHV 逐渐减小。O/B 在 0~0.85 范围内,两者的综合影响使冷煤气效率先增加后降低,其在 O/B 为 0.15 时达到最大。气化过程中碳转化率(η_c)定义为:

$$\eta_c = \left(1 - \frac{m_R}{m_1}\right) \times 100\% \quad (24)$$

式中, m_R ——半焦中含碳量, mol; m₁ ——生物质中含碳量, mol。

O/B 在 0~0.15 范围内,碳转化率明显增大,从 64.20%增大到 95.79%; O/B>0.15 后,碳转化率并未显著增大。这说明 O/B>0.15 后,气化系统中的碳基本上已转化为气体,此时再增大 O/B,气体产物中的 CO 将被逐渐氧化为 CO₂,从而降低了系统的冷煤气效率,不利于系统的运行。如图 3b 所示,Fe₂O₃ 的还原产物主要是 FeO、单质 Fe 及少量 Fe₃O₄。随着 O/B 的增大,FeO 与 Fe₃O₄ 含量逐渐增大,单质 Fe 含量逐渐减小。这可能是因为载氧体量的增加为生物质气化提供了更为充足的氧源,载氧体的深度还原受到抑制,从而轻度还原产物量升高,深度还原产物量降低。

综合考虑以上因素,本文化学链气化系统中的 O/B 优化值取为 0.15。实际系统中,载氧体是在燃料反应器与空气反应器之间往复循环的,载氧体不断交替地处于还原-氧化气氛中,不可能与模拟系统中载氧体一样被深度还原,因此实际系统中 O/B 值应大于 0.15。

3.2 燃料反应器温度

温度是影响化学链气化的另一重要因素,高温有利于气化反应的进行。图 4 所示为 O/B 为 0.15 时,燃料反应器温度对化学链气化系统性能的影响。CO 主要由反应(5)产生,为一个强烈的吸热反应。同时,气化过程中,消耗 CO 的反应主要有 CO 的还原反应(6)~(8)、水汽变化反应(19),均为放热反应;生成 CO 的反应包括碳的气化反应(20)~(21)、焦油的催化反应(18)、 CH_4 和焦油的水蒸气重整反应(22)~(23),均为吸热反应。

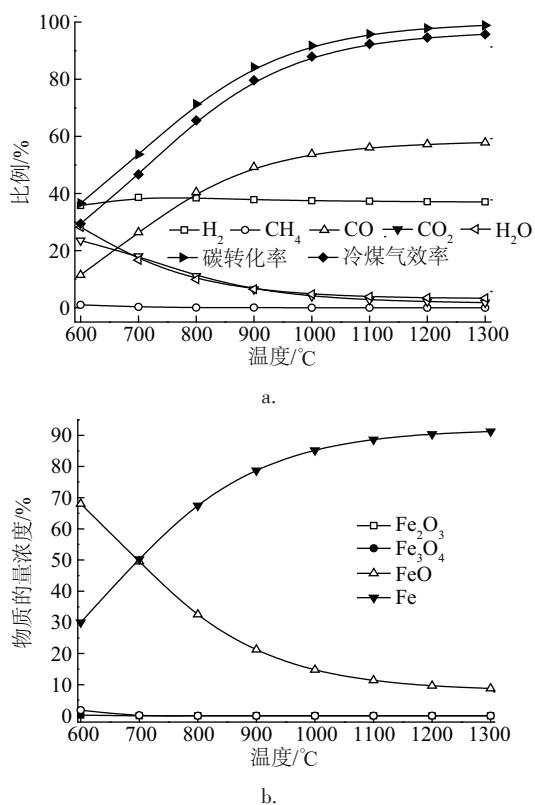


图4 燃料反应器温度对 CLG 系统性能的影响
Fig. 4 Effect of temperature of fuel reactor on CLG

基于化学反应平衡移动原理,高温有利于放热反应反应物及吸热反应生成物的形成。因此随着温度的升高,CO 浓度逐渐增大,从 600 °C 的 11.44% 增大到 1300 °C 的 57.84%。尽管载氧体的还原反

应(6)~(17)产生了大量 CO_2 ,但高温有利于碳的气化反应(20)向右进行,因此 CO_2 浓度随反应温度的升高逐渐减小。气化过程中, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的重整反应(21)~(23)均为吸热反应,其浓度随温度的升高而减小。水汽转换反应(19)是生成 H_2 的主要反应,是一个温和的放热反应,在热力学上温度的升高不利于 H_2 的生成;尽管高温有利于 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的重整反应生成 H_2 ,但也促进了 H_2 与载氧体的还原。因此,两者的综合作用使 H_2 浓度随反应温度的变化不大,呈稍减小的趋势。气化过程中具有较低的 CH_4 浓度,其原因与 3.1 节中所述一致。

上述气体浓度随燃料反应器温度变化趋势如图 4a 所示。由于碳的气化反应(20)~(21)以及碳与载氧体的还原(15)~(17)均为吸热反应,所以高温有利于碳的转化,其从 600 °C 的 36.60% 增大为 1300 °C 的 98.87%。随着温度的升高,生物质热解、气化反应速率加快,促进生物质中更多的碳和氢转化为合成气,从而气化过程的产气率逐渐增大;高温有利于 CO_2 转化为 CO,气体产物中可燃气组分浓度逐渐增大,因此气体低位热值(LHV)也随之升高;产气率与 LHV 均随温度的升高而增大,两者的综合作用使气化效率也随温度的升高而增大。但当温度超过 1100 °C 后,上述参数随温度的升高变化趋势不明显,说明在 1100 °C 以上时,这些参数受温度变化的影响有限,此时继续升高温度,对气化过程影响不大,高温增加的热量将被散失。这是因为当温度升高到一定限度、气体产率增加到一定值后,分压过大抑制了反应的继续进行,且反应器内部已达到热力学平衡,从而抑制 1100 °C 后的气化效率与碳转化率的进一步增长。如图 3b 所示,还原后的载氧体主要以 FeO 、 Fe 以及少量 Fe_3O_4 形式存在。 FeO 与 Fe_3O_4 含量随温度的升高而逐渐减小,但单质 Fe 含量的变化趋势正好相反。这是因为高温促进了生物质热解产物与载氧体的氧化还原反应,从而使载氧体的还原更为彻底,深度还原产物含量增加。

基于上述分析,本文燃料反应器的优化温度取为 1100 °C。实际气化系统中,尽管高温有利于生物质的气化,但加剧了载氧体的还原,得到的深度还原产物在局部热冲击作用下易烧结使载氧体失去活性^[15],同时深度还原产物易引起空气反应器脱流化等问题^[16]。因此,实际气化系统中燃料反应器温

度应低于模拟系统中的反应温度。

3.3 水蒸气/生物质(S/B)比

S/B 是生物质水蒸气气化的一个重要参数,水蒸气的加入能促进气化过程中的重整反应,显著提高合成气中的 H_2 含量,从而改善燃气品质^[17]。同时,水蒸气能抑制气化过程中积炭的形成,减缓载氧体的失活^[18]。图 5 所示为燃料反应器温度 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、O/B 为 0.15 时,S/B 对化学链气化过程的影响。实验过程中,S/B 的变化通过保持生物质物质的量不变,改变 H_2O 的添加量来实现。系统中生物质物质的量为 1 mol , $H_2O(g)$ 初始设定为 0 mol ,然后以 0.10 mol 的增量逐步增至 1.50 mol 。

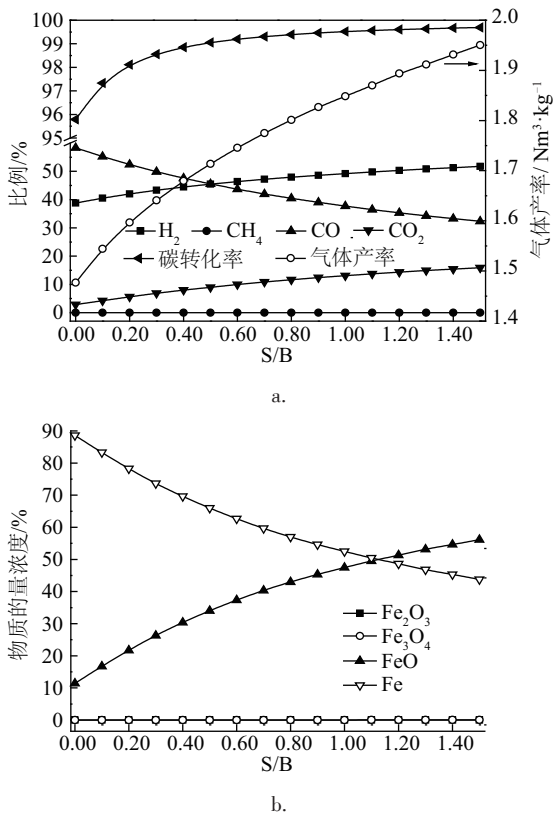


图5 水蒸气/生物质比(S/B, mol/mol)对CLG系统性能的影响

Fig. 5 Effect of steam/biomass (S/B, mol/mol) on CLG

图 5a 显示,随着 S/B 的增大, H_2 与 CO_2 浓度逐渐增大, CO 浓度逐渐减小,这是因为水蒸气的加入,使水汽平衡反应(19)向右移动。此外, $H_2O(g)$ 浓度的增加能抑制载氧体的还原反应(9)~(11)向右进行,不利于 H_2 的消耗。气化系统中 CH_4 浓度较低的原因与 3.1 节中一致。水蒸气作为气化介质参与反

应,大量水蒸气在气化过程中被分解;同时,水蒸气的增加也有利于生物质中更多的碳和氢转化为气体产物。因此,系统的产气率随 S/B 的增大而逐渐增大。水蒸气的添加为生物质气化提供了更多的氧源,促进了碳的气化(反应(21)),从而提高了气化系统的碳转化率。但 $S/B > 0.40$ 后,水蒸气的增加对碳转化率的影响很小。这主要是因为当 $S/B > 0.40$ 后,生物质中的碳已基本转化为气体产物,此时碳转化率已达 98.85% ;同时,过量水蒸气增大了系统的压强,碳的转化受到抑制。图 5b 为固相产物浓度随 S/B 的变化趋势。载氧体被还原后的主要产物为 FeO 和单质 Fe 。随着 S/B 的增大, FeO 含量逐渐增大,单质 Fe 的变化趋势正好相反。这可能是因为水蒸气的加入,为生物质气化提供了更多的氧源,从而能有效减缓载氧体的深度还原。

基于热力学分析,水蒸气的引入有利于生物质的气化,显著增大了气化过程的产气率;改善了合成气中 H_2/CO ,提高了合成气品质。同时气化过程的碳转化率也有一定程度的增大,但当 $S/B > 0.40$ 后,几乎不再增加,可以忽略。因此,从获得较多的可燃气($CO+H_2$)组分和较高的碳转化率角度出发,本文取 S/B 为 0.40。实际气化系统中,当加入过量水蒸气时,一方面使水蒸气分解水平降低,资源浪费;另一方面未分解的水蒸气会带走大量潜热,降低气化反应温度,从而影响气化反应的正常进行。因此,实际气化系统中,也需合理控制水蒸气的添加量,以保证生物质气化能高效地进行。

3.4 CO_2 /生物质(C/B)比的影响

图 6 考察了在燃料反应器温度 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、O/B 为 0.15 时,C/B 对生物质化学链气化系统性能的影响。实验过程中,C/B 的变化通过保持生物质质量不变,改变 CO_2 的添加量来实现。生物质物质的量为 1 mol , CO_2 的初始量为 0 mol ,然后以 0.10 mol 的增量逐步增至 1.50 mol 。图 6a 所示,随着 C/B 的增大, CO 与 $H_2O(g)$ 浓度逐渐增大,而 H_2 浓度逐渐减小。这是因为 CO_2 浓度的增大有利于碳的气化反应(20),抑制了载氧体的还原反应(6)~(8)向右进行,从而有利于 CO 的生成。 CO_2 浓度的增大也抑制了水汽平衡反应(19)向右进行,引起 $H_2O(g)$ 浓度的增大, H_2 浓度的减小;此外, CO 与载氧体还原反应的抑制

有利于更多的载氧体与 H_2 反应,这也可能是 H_2O (g)浓度增大, H_2 浓度减小的原因之一。 CH_4 浓度较低的原因与3.1节中一致。 H_2 浓度的减小,导致气体产物的 LHV 随之减小。 CO_2 的增大促进了碳的气化反应,从而使气化过程的碳转化率也逐渐增大,但当 $C/B > 0.30$ 后,增大趋势不明显。主要原因是:一方面, $C/B > 0.30$ 后,生物质中的碳已基本转化为气体,碳转化率达98.33%;另一方面,随着 CO_2 浓度的增大,系统压力增大,碳转化受到抑制。 Fe_2O_3 的还原产物主要是 FeO 、单质 Fe 及少量 Fe_3O_4 ,见图5b。随着 C/B 的增大,固相产物中 FeO 含量逐渐增大,单质 Fe 含量逐渐减小,这可能是因为 CO_2 的加入为生物质气化提供了更多的氧源,从而有效减缓了载氧体的深度还原。

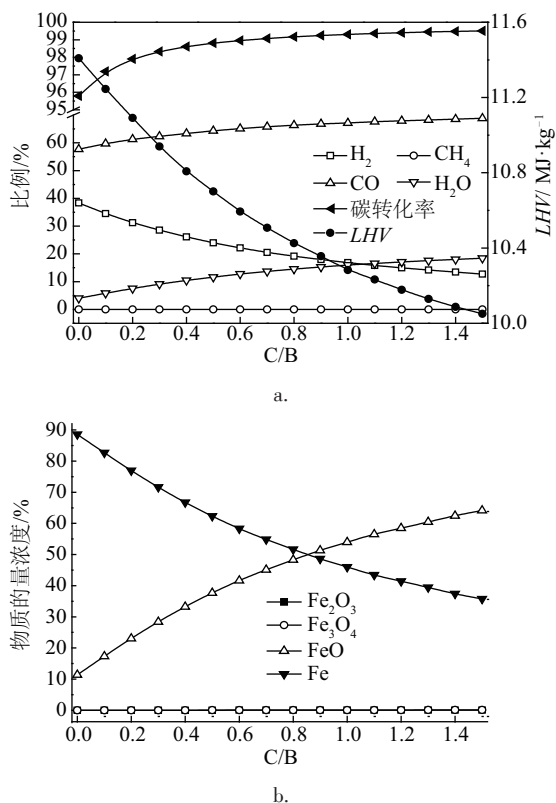


图6 CO_2 /生物质比(C/B , mol/mol)对CLG系统性能的影响
Fig. 6 Effect of CO_2 /biomass (C/B , mol/mol) on CLG

基于上述热力学分析,从获得较高的气体热值和碳转化率的角度出发,本文取 C/B 为0.30。实际气化系统中, CO_2 的添加能有效促进气化反应,增大碳转化率,抑制载氧体的深度还原;但过量的 CO_2 会造成气体产物中 H_2 浓度减小,较低的 H_2/CO 影响合成品质,不利于合成气的后续利用。因此,在实际

气化系统中,也需合理控制反应过程中的 C/B 值。

3.5 气化介质

根据气化介质的不同,传统的生物质气化方式包括生物质- H_2O (g)气化、生物质- O_2 气化、生物质- CO_2 气化等^[13]。新颖的生物质化学链气化技术是以 Fe_2O_3 中晶格氧为氧源,其突出特点是能省去传统气化过程中的气化介质,降低合成气的生产成本。本节比较不同介质对生物质气化过程的影响,其结果如图7所示。气化过程中,燃料反应器温度 $1100\text{ }^\circ\text{C}$,生物质1 mol,载氧体(Fe_2O_3)0.15 mol, H_2O (g) 0.45 mol, O_2 0.225 mol, CO_2 0.225 mol,其目的是使不同的气化类型中具有相同量的氧源。此外,氩气气氛表示生物质发生热解过程。

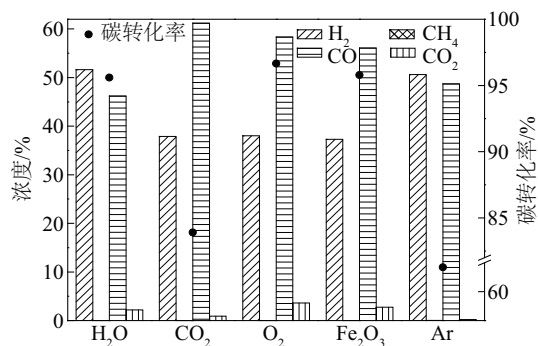


图7 不同气化介质对CLG系统性能的影响
Fig. 7 Effect of different gasifying mediums on CLG

以生物质热解过程为基准,水蒸气气化过程中,由于水蒸气的添加有利于水汽转换反应(19)向右进行,从而提高了 H_2 与 CO_2 浓度, CO 浓度减小。 CO_2 气化过程中,碳的气化反应(20)向右移动,而水汽转换反应受到抑制,因而 CO 浓度增加而 H_2 浓度减小。纯 O_2 气化过程中,热解产生的大量可燃组分 CO 和 H_2 被 O_2 所氧化,因而其浓度均减小,而 CO_2 含量增大。化学链气化过程中,热解气中的 CO 和 H_2 被 Fe_2O_3 载氧体所消耗,因此 CO 和 H_2 浓度减小, CO_2 含量增大。气化过程中,氧源的添加促进了生物质热解产物的氧化-还原反应,有利于生物质中更多的碳转化为气体产物。因此,与生物质热解过程相比,生物质气化的碳转化率显著提高。热解过程中,碳转化率为64.20%,而在水蒸气气化过程中其为95.60%, CO_2 气化过程中其为83.90%。纯 O_2 气化过程中其为96.66%,化学链气化过程中其为95.79%。上述气化过程中的氧含量相等,因此碳转

化率的高低可能是由于不同种类氧源的活性所造成。基于上述分析,生物质气化过程中氧源活性的顺序为:纯 $O_2 > H_2O \approx Fe_2O_3 > CO_2$ 。

3.6 金属 Fe 与 O_2 的化学平衡分析

空气反应器中,还原后的载氧体在空气气氛下恢复其晶格氧;同时氧化反应放出大量显热,通过载氧体的循环,不仅为生物质气化反应提供了所需的 O 元素,同时还为气化反应提供所需热量。因此, Fe_2O_3 既是氧载体,又是热载体。化学链气化系统中,由于一部分生物质半焦伴随载氧体的循环进入空气反应器,因此空气反应器内还有少量半焦(C)被氧化。图 8 为 O_2/Fe (mol/mol) 比对空气反应器内产物平衡组成的影响。

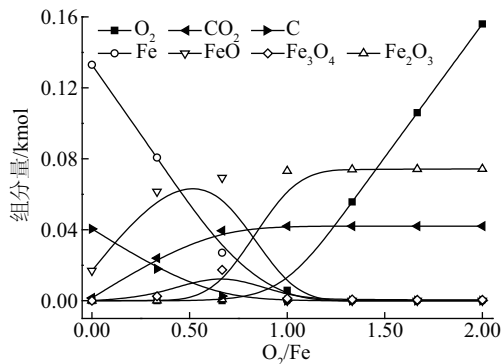


图 8 800 °C 下平衡组成随 O_2/Fe (mol/mol) 的变化

Fig. 8 Effect of O_2/Fe (mol/mol) on equilibrium composition at 800 °C

O_2/Fe 的变化通过保持 Fe 元素量不变,改变 O_2 的添加量来实现。基于燃料反应器温度 1100 °C, O/B 为 0.15 时的平衡产物组成,反应过程中,设定单质 Fe 0.13 mol, FeO 0.02 mol, 半焦(C) 0.042 mol。 O_2 初始量 0 mol, 以 0.05 mol 的增量逐渐增至 0.30 mol, 空气反应器温度维持为 800 °C。实验结果显示,当 $O_2/Fe < 0.67$ 时,生成产物主要是 Fe_3O_4 和 FeO, 物质的量均随 O_2 量的增加而逐渐增大,在 0.67 时达到最大;当 $0.67 < O_2/Fe < 1.00$ 时, Fe_3O_4 和 FeO 量均逐渐减小,而 Fe_2O_3 量急剧增大;当 $O_2/Fe > 1.00$ 时,几乎所有的 FeO 和 Fe_3O_4 均被氧化成 Fe_2O_3 , 并且 O_2 开始过量,出现了未反应的 O_2 。这表明失去晶格氧的载氧体在 O_2 气氛下可恢复其晶格氧,且晶格氧呈现出逐步恢复状况,即 $Fe \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow$

Fe_2O_3 。反应过程中,随着 O_2 量的增加,生物质半焦(C)量逐渐减小,在 $O_2/Fe=1.0$ 时,被完全氧化为 CO_2 。基于上述热力学分析,本文中空气反应器内 O_2/Fe 值取为 1.00。

4 结 论

本文建立 Fe_2O_3 为载氧体的生物质化学链气化模型,利用 HSC Chemistry 软件对气化系统进行了热力学分析与模拟计算,确定了系统的优化运行工况。实验主要结论如下:

1) 载氧体中晶格氧的释放与恢复是逐级过程。即:还原过程中,载氧体以 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 方式逐级失去晶格氧;氧化过程中,晶格氧以相反方式恢复晶格氧。

2) 燃料反应器内,以气化系统的碳转化率为主要评价指标,系统优化的反应条件:O/B 为 0.15,反应温度为 1100 °C, S/B 为 0.40, C/B 为 0.30。

3) 对生物质气化过程中的不同氧源以生物质碳转化率为指标进行评价,氧源的活性顺序为:纯 $O_2 > H_2O \approx Fe_2O_3 > CO_2$ 。

4) 空气反应器内,当 $O_2/Fe \geq 1.00$ 时,还原后载氧体中的晶格氧被完全恢复。

[参考文献]

- [1] 苏德仁,周肇秋,谢建军,等. 生物质流化床富氧-水蒸气气化制备合成气研究[J]. 农业机械学报, 2011, 42(3): 100—104.
- [1] Su Deren, Zhou Zhaoqiu, Xie Jianjun, et al. Biomass oxygen enriched-steam gasification in an atmospheric fluidized bed for syngas production [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(3): 100—104.
- [2] Villa R, Cristiani C, Groppi G, et al. Ni based mixed oxide materials for CH_4 oxidation under redox cycle conditions [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 204-205(9): 637—646.
- [3] Zafar Q, Abad A, Mattisson T, et al. Reduction and oxidation kinetics of $Mn_3O_4/Mg-ZrO_2$ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(23): 6556—6567.
- [4] Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A. Reactivity of some

- metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-application for chemical-looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(3): 643—651.
- [5] 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.
- [6] de Diego L F, García-Labiano F, Adúnez J, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Fuel*, 2004, 83(13): 1749—1757.
- [7] Wolf J, Anheden M, Yan Je. Comparison of nickel- and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO_2 capture in power generation[J]. *Fuel*, 2006, 84(7-8): 993—1006.
- [8] Shen Laihong, Wu Jiahua, Xiao Jun, et al. Chemical-looping combustion of biomass in a 10 kW reactor with iron oxide as an oxygen carrier[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2498—2505.
- [9] Li Fanxing, Zeng Liang, Fan Liangshi. Biomass direct chemical looping process: Process simulation[J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3773—3787.
- [10] Huang Zhen, He Fang, Feng Yipeng, et al. Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140(8): 138—145.
- [11] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermal analysis of chemical-looping combustion[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2006, 84(A9): 795—806.
- [12] Javier C M, Mario L R. Chemical equilibria of multiple-reaction systems from reaction ensemble Monte Carlo simulation and a predictive equation of state: Combined hydrogenation of ethylene and propylene[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 242(2): 189—203.
- [13] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
- [13] Zhu Xifeng. Biomass pyrolysis principle and technology [M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2006.
- [14] Gao Ningbo, Li Aimin, Quan Cui, et al. Characteristics of hydrogen-rich gas production of biomass gasification with porous ceramic reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(12): 9160—9168.
- [15] 黄 振. 天然铁矿石为载氧体的生物质化学链气化制合成气实验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2011.
- [15] Huang Zhen. Synthesis gas generation by chemical-looping gasification of biomass using natural hematite as oxygen carrier [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [16] Xiao Rui, Song Qilei, Song Min, et al. Pressurized chemical-looping combustion of coal with an iron ore-based oxygen carrier[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(6): 1140—1153.
- [17] Kumara A, Eskridge K, Jones D, et al. Steam-air fluidized bed gasification of distillers grains: Effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(6): 2062—2068.
- [18] Ryden M, Lyngfelt A, Mattisson T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2585—2597.

THERMODYNAMIC INVESTIGATION ON BIOMASS CHEMICAL LOOPING GASIFICATION WITH Fe_2O_3 OXYGEN CARRIER

Huang Zhen¹, Liu Shuai¹, Li Debo², Zhan Zhigang², He Fang¹, Li Haibin¹

(1. Chinese Academy of Sciences (CAS) Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510060, China)

Abstract: A model of biomass chemical looping gasification (CLG) with Fe_2O_3 oxygen carrier was firstly built in the present study. And then, thermodynamic analysis and process simulation of CLG were investigated using HSC chemistry soft ware on the basis of Gibbs free energy minimization principle. The effect of oxygen carrier to biomass ratio (O/B, mol/mol), temperature of fuel reactor, steam to biomass ratio (S/B, mol/mol), and CO_2 to biomass (C/B, mol/mol) on CLG of biomass were detailed discussed. And the reactivity of different oxygen sources for biomass gasification was evaluated. Additionally, the effect of O_2/Fe molar ratio on the oxidation process of reduced oxygen carrier was also discussed. In this work, the thermodynamic analysis indicated that CLG of biomass presented the best performances when O/B, fuel reactor temperature of 1100 °C, S/B, C/B, and O_2/Fe molar ratio was maintained at 0.15, 1100 °C, 0.40, 0.30 and 1.00, respectively.

Keywords: Fe_2O_3 ; oxygen carrier; biomass gasification; chemical looping; thermodynamic simulation