

冶金固废载氧体耦合化学链气化制备富氢还原气的探讨

刘治桐¹, 张淑会^{1*}, 兰臣臣¹, 吕 庆¹, 张淑卿², 孙艳芹¹

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 华北理工大学电气工程学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 氢气以及富氢还原气体的来源是制约氢能在钢铁行业应用的关键, 而化学链气化技术可以制备高品质的富氢还原气体, 其工艺成熟、成本低廉。载氧体是化学链气化技术中重要的媒介, 基于载氧体的性能和类型, 综述了化学链气化技术中铁基载氧体的应用现状, 冶金固体废弃物载氧体的制备和应用, 讨论了冶金固废载氧体耦合化学链气化技术制备富氢还原气体的可行性, 并对冶金固废载氧体在化学链气化技术制备富氢还原气体领域的研究趋势和发展方向进行了展望。

关键词: 冶金固体废弃物; 载氧体; 化学链气化; 富氢还原气; 资源循环利用

中图分类号: TF09

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0103-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.015

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Discussion on the preparation of hydrogen-rich reducing gas by coupling metallurgical solid waste oxygen carrier and chemical looping gasification technology

LIU Zhitong¹, ZHANG Shuhui^{1*}, LAN Chenchen¹, LÜ Qing¹, ZHANG Shuqing², SUN Yanqin¹

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: The sources of hydrogen and hydrogen-rich reducing gases are the key factors restricting the application of hydrogen energy in the iron and steel industry. However, chemical looping gasification technology can produce high quality hydrogen-rich reducing gases, and this process is mature with low cost. Oxygen carriers play a crucial role in the chemical looping gasification technology. Based on the capabilities and categories of the oxygen carrier, this paper reviews the application of iron-based oxygen carriers in the chemical looping gasification technology. The preparation and utilization of oxygen carriers from metallurgical solid waste are described in detail. The feasibility of generating hydrogen-rich reducing gases by coupling metallurgical solid waste oxygen carriers with chemical looping gasification technology is discussed further. Finally, the research trends and future development directions of solid waste oxygen carriers by using chemical looping gasification technology to produce hydrogen-rich reducing gas are prospected.

Key words: metallurgical solid waste, oxygen carriers, chemical looping gasification, hydrogen-rich reducing gas, resources recycling

收稿日期: 2024-09-11

基金项目: 唐山市科技计划资助项目(23130203E); 河北省创新能力提升计划项目(24461002D)。

作者简介: 刘治桐, 2000 年出生, 男, 辽宁阜新人, 硕士生, 研究方向为低碳冶金, E-mail: lzt18740174840@163.com;

* 通讯作者: 张淑会, 1976 年出生, 女, 河北定州人, 博士, 主要从事高炉低碳冶炼的研究, E-mail: zhangshuhui@ncst.edu.cn。

0 引言

随着国家能源结构的调整,以氢为主体的绿色能源的使用已经提上了日程,特别是对于钢铁行业,其能耗高,碳排放量大,发展氢冶金可以显著降低 CO_2 的排放。目前钢铁工业可以利用氢气或富氢气体作为能源的工序主要包括高炉^[1]和氢基直接还原竖炉^[2]。但上述工序每天原燃料消耗量巨大,对富氢气体能源的需求量亦很大,因此,如何获得廉价富氢气体能源是钢铁工业大规模利用氢能源的关键。

化学链气化技术可以制备高品质 H_2 和 CO 合成气。富含 H_2 和 CO 的合成气(以下称富氢还原气)恰好契合高炉或者氢基直接还原竖炉的需求。化学链气化技术是利用载氧体中的晶格氧为含碳燃料提供能量,通过调整载氧体与燃料的比值使燃料和氧发生不完全燃烧,从而生成富氢还原气^[3]。化学链气化过程不需要氧气直接和燃料接触,避免了气体产物被 N_2 稀释^[4],同时还可以降低还原气体中焦油含量^[5]。此外,可以当作化学链气化的含碳燃料,不仅包括煤粉,还可以是林业固废、农业固废等生物质燃料^[6-7],因此,该技术还具有低碳环保优势。在化学链气化过程中,优质载氧体的选择不仅要考虑反应性能、含氧量、抗磨损性能等方面,还要来源广泛且价格低廉。其中铁基载氧体因具有环境友好、机械强度高以及良好的氧化还原性等特性而备受关注^[8]。然而,目前化学链气化技术使用的铁基载氧体多由人工或使用天然矿物资源制备而成,成本较高。研究表明,冶金固废资源,如赤泥^[9]、铜渣^[10]和冶金尘泥^[11]等含有大量的铁氧化物以及制备载氧体需要的惰性组分,是制备铁基载氧体的优良原料。基于上述背景,在介绍载氧体的性能及类型基础上,综述了铁基载氧体在化学链气化技术中的应用,并探讨了冶金固废载氧体的制备及其在化学链气化技术中的应用前景,将冶金固体废弃物的综合利用和化学链气化制备富氢还原气体技术相结合,为钢铁工业寻找经济实用的富氢气体制备方法提供指导方向,以推动钢铁工业的低碳绿色转型。

1 载氧体的性能及类型

1.1 载氧体的性能

载氧体,也称氧载体,在化学链反应技术中起到重要作用。其含有的晶格氧可以为化学链反应提供氧,而且某些载氧体在反应过程中放热还可以为体

系提供热源,从而节约能耗。

载氧体最主要的性能要求是其载氧率要高。通常,载氧率越高,载氧体释氧能力越强,还可以有效降低载氧体的用量并提高其再利用效率,达到节能降耗的目的。其次,载氧体的反应活性和稳定性要高。特别是,为了保证其在化学链反应中连续、稳定的供氧能力,在多次循环反应中,载氧体能够高效地释放和吸附氧;同时不会因长时间循环使用而失效,从而提高生产效率并降低成本。第三,载氧体的抗磨损能力要强。若载氧体磨损严重,会提高设备清洁和维护成本,甚至发生设备堵塞,从而降低设备的运行效率、影响正常生产。除了载氧体的上述性能,随着人们对其认识的深入,对载氧体提出了更高的要求,例如需要其对环境与人体无害、来源广泛且成本低廉等。

1.2 载氧体的种类及特点

目前已知的载氧体有 900 余种,按来源分为人工制备的载氧体、廉价的天然矿石^[12]以及由废弃物制备而成的载氧体^[13]。其中,能够作为载氧体的金属元素主要是第四周期的过渡金属元素,包括 Ni 、 Cu 、 Fe 、 Co 等^[14],因此按照化合物种类载氧体又可分为金属基和非金属基载氧体两类。

1.2.1 金属基载氧体

金属载氧体主要包括铁基、镍基、铜基、锰基、钴基和多金属复合载氧体等。其中,铁基载氧体价格低廉,来源丰富,且其氧化还原特性、热稳定性和环保性能优异,因此受到的关注较高。其不足之处在于铁氧化物赋存形态种类多,释氧反应分步进行,转化速率低,反应时间长^[15]。镍基载氧体具有较高的氧传递能力和良好的活性,但相对于其他金属载氧体而言,其成本较高且含有多种有毒物质^[16],这限制了其推广使用。铜基载氧体载氧性能、反应活性优异,特别是低温下的催化活性较好;但因铜氧化物熔点偏低,在高温条件下极易发生颗粒团聚、烧结等现象,降低了其高温稳定性及循环性能。锰基载氧体和铁基载氧体相似,载氧量多、环境友好、性价比相对适中。钴基载氧体具有较高的储氧和氧传递能力,但其价格较高,且 Co_3O_4 在高温下容易分解。

单一金属基载氧体往往存在机械强度低、寿命短等问题,将单金属氧化物组合形成复合金属载氧体,可以提高载氧体的反应活性、稳定性和机械强度。RYDEN 等^[17]的研究表明, $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 载氧体对 H_2 和 CO 有较高的选择性,可以将天然气完全

转化。此外,像 Cu-Fe 和 Mn-Ni 复合金属氧化物载氧体可以促进与甲烷化学链燃烧反应,且具有较高的机械强度^[18]。曾良鹏等^[19]研究表明,Co₃O₄/CeO₂ 复合金属载氧体有利于甲烷燃烧反应,并具有良好的循环稳定性。JOHANSSON 等^[20]制备的 NiO/MgAl₂O₄、Fe₂O₃/MgAl₂O₄ 和 Fe₂O₃-NiO/MgAl₂O₄ 复合金属氧化物在相同条件下产生的 CO₂ 量几乎是单独使用两种单金属氧化物时产生的总量的两倍多。因此,多金属复合载氧体更受到科研和生产技术人员的青睐。

1.2.2 非金属载氧体

非金属载氧体通常以钙基(CaSO₄)、钡基(BaSO₄)、锶基(SrSO₄)为代表。其中 CaSO₄ 具有载氧量高、成本低、存量等优点,被认为是一种较理想的金属载氧体替代材料,但存在催化性能差、高温易烧结等问题。此外, CaSO₄ 还原过程中会产生 SO₂ 等污染气体^[21]。JERNDAL 等^[22]对 BaSO₄、SrSO₄ 等非金属载氧体进行了甲烷化学链燃烧热力学分析。结果表明,相对于 NiO、CuO、Fe₂O₃ 和 Mn₃O₄ 等金属载氧体, BaSO₄、SrSO₄ 的载氧量较大,但活性低且在高温反应中易烧结。

上述分析可见,载氧体种类繁多、性能各异。除了上述所存在的活性组分外,为了进一步提高载氧体的强度、热稳定性以及减少活性组分的用量,还可以向载氧体中添加能够提高其比表面积和改善孔结构的惰性载体^[23]。

2 铁基载氧体在化学链气化技术中的应用

目前,可以用于化学链气化技术的燃料主要包括煤粉和生物质两类。同时可以向反应体系通入一定体积的水蒸气,促进水煤气反应发生来提高产物气中 H₂ 含量^[24]。化学链气化反应的关键是在于完善载氧体与燃料的比值、水蒸气流量、反应温度工艺条件^[25],其中铁基载氧体在化学链气化技术中起到至关重要的作用。

2.1 铁基载氧体在生物质化学链气化中的应用

生物质化学链气化是生物质热解的一种有效途径,经过热解产生的生物质能够与载氧体发生氧化还原反应,生成小分子气体^[26]。

目前用于生物质化学链气化技术的铁基载氧体以人工合成为主。吴琼等^[27]研究表明,利用溶胶凝胶法制备的 Ca₂Fe₂O₅ 载氧体性能最好。该作者将制备的 Ca₂Fe₂O₅ 载氧体应用于生物质化学链气

化—水蒸气重整共制备氢和合成气的研究,并利用 Co 元素对 Ca₂Fe₂O₅ 进行掺杂处理,得到不同掺杂比例 Co 金属改性 Ca₂Fe₂O₅ 载氧体对制备的合成气产率的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,当 Co 掺杂比例小于 0.25 时,其对合成气产率提高不起促进作用;当 Co 掺杂比例提高到 0.5 以上时,合成气产率均高于不掺杂时的产率。

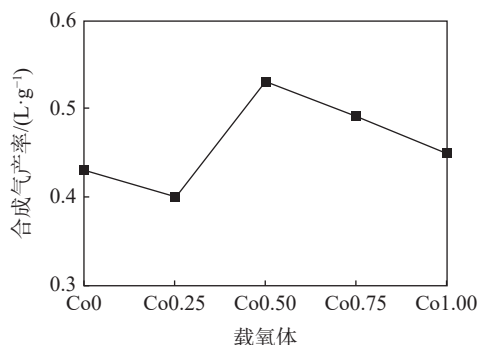


图1 不同掺杂比例 Co 金属改性 Ca₂Fe₂O₅ 载氧体对合成气产率的影响^[27]

Fig. 1 Effect of Co metal modified Ca₂Fe₂O₅ oxygen carriers with different doping ratios on the syngas yield^[27]

王士铎^[28]研究了 Fe₂O₃/CaO 对生物质化学链气化过程的影响,结果表明 Fe₂O₃ 和 CaO 对于合成气中 H₂ 和 CO 产量的提升起到相互促进作用。陈智豪等^[29]采用溶胶凝胶法制备了 MnFe₂O₄ 和 MnFeO₃ 两种载氧体,并将其应用于水稻秸秆的化学链气化研究。结果表明(图 2), MnFe₂O₄ 和 MnFeO₃ 载氧体均可促进固定碳的转化,提高水稻秸秆气化效率和碳转化率,且其促进作用明显高于单独的 Fe₂O₃。在没有水蒸气的条件下(图 2b), C 的转化率显著提高,而气化效率仅有小幅提高;当加入水蒸气后(图 2a),气化效率和 C 的转化率均显著提高,其中 MnFeO₃ 对水稻秸秆气化的促进作用最好,气化效率和 C 的转化率高达 94.49% 和 96.89%。

肖艳等^[30]利用溶胶-凝胶法结合混合煅烧法制备了 BaFe₂O₄/30%Al₂O₃ 载氧体,并对比了其和 Fe₂O₃/30%Al₂O₃ 载氧体在生物质化学链气化过程的适应性,认为 BaFe₂O₄/30%Al₂O₃ 载氧体更有利于提高合成气中的 H₂ 含量。

2.2 铁基载氧体在煤化学链气化中的应用

化学链气化与常规的煤气化相比,可以不需要外部加热就能连续进行气化反应^[31]。同时,载氧体还具有催化煤气的特点,能够可以抑制硫氧化物和氮氧化物的生成^[32]。

王旭东等^[33]的研究表明,当 Fe₂O₃/C 摩尔比达到 1.65 时,燃料在燃料反应器中可以高效转化,此

时载氧体中的铁主要以 Fe 和 FeO 的形态存在。蒋景周^[34]通过浸渍法制备了载氧体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 并在流化床中使用一氧化碳作为燃料气对其反应性能进行了研究。结果表明, 温度对载氧体的反应性能具有显著影响。添加修饰物也能够改变载氧体的气化

活性。LEION 等^[35]研究了不同煤种在 Fe_2O_3 基载氧体作用下的气化行为, 结果表明煤焦的转化率与煤的挥发分成正比。另一方面, 由于煤的组成和结构非常复杂, 不同煤种与载氧体的反应速率及转化程度存在差异。

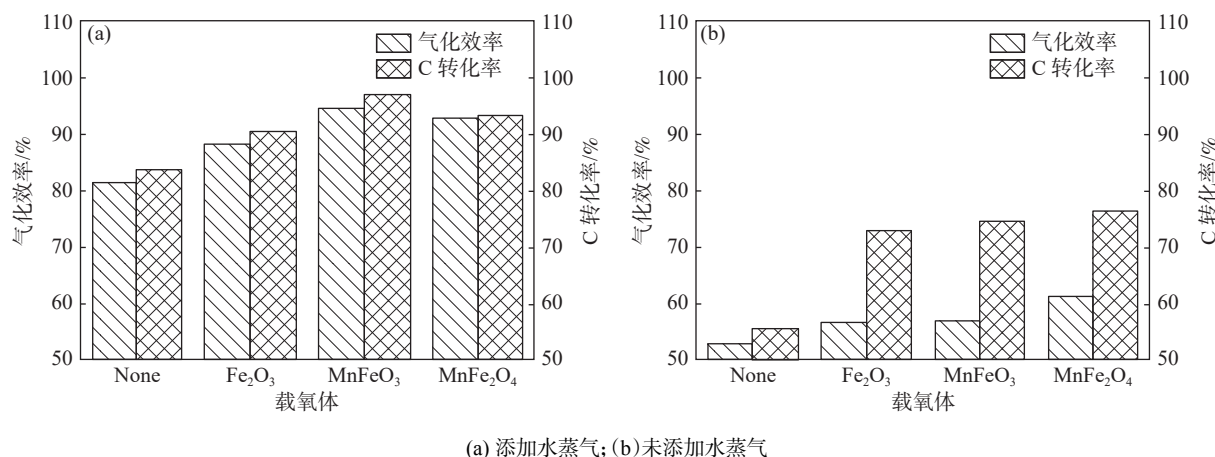


图 2 不同铁基载氧体化学链气化性能参数对比^[29]

Fig. 2 Comparison of the chemical looping gasification performance parameters of different iron based oxygen carriers^[29]

除上述研究, 也有相关人员进行了化学链共气化煤和生物质的研究。吕玉林等^[36]以铁矿石、硫酸渣和红泥这种天然的载氧体为基体, 对褐煤和木屑进行共气化, 发现载氧体对二者共气化反应均有很好的促进作用。与煤粉相比, 生物质具有零碳属性, 在国家“双碳”政策的大背景下, 利用生物质替代煤粉当作燃料制备富氢还原气可以充分发挥生物质燃料低碳绿色环保优势。

3 冶金固废氧载体的制备及应用

随着国家对环保要求的提高, 利用冶金工业生产的固体废弃物制备载氧体也成为目前的研究热点, 如铜渣、赤泥和冶金尘泥等。上述冶金固废多含有丰富的金属氧化物, 如铁、铜、镍的氧化物等, 利用其作为原料制备载氧体, 不仅可以降低制备成本, 还可以实现冶金二次固废资源的增值循环利用。

3.1 赤泥制备载氧体

在生产氧化铝的工业过程中会产生大量的赤泥^[37], 主要包括拜耳法赤泥、烧结法赤泥和混联法赤泥三种。统计表明, 每生产 1 t 氧化铝, 会产生 0.6 ~ 1.8 t 的赤泥。国内外典型赤泥的主要化学组成如表 1 所示^[38-39]。由表 1 可知, 赤泥中含有的多种金属氧化物, 如 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 均可以在载氧体中发挥优势作用。在利用赤泥制备载氧体时, 通常先将赤泥样品烘干并研磨至 100 μm 以

下; 其次, 将赤泥溶解于去离子水中以去除可溶性碱离子, 经真空泵抽滤、再次洗涤后得到赤泥滤饼; 赤泥滤饼经干燥研磨后置于马弗炉中焙烧, 即可得到赤泥载氧体。张海峰等^[40]研究表明, 煅烧温度 950 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间 3 h 条件下可以获得晶相结构稳定、机械强度高的赤泥载氧体。其颗粒粒径为 0.35 ~ 0.45 mm, 均粒径为 0.373 mm, 堆积密度为 837 kg/m^3 。同时得到赤泥载氧体对蓝藻气化过程具有显著的促进作用(图 3)。根据图 3 可知, 与蓝藻单独气化相比, 赤泥载氧体下蓝藻气化产生的合成气中 H_2/CO 显著提高。

表 1 典型赤泥的化学成分^[38-39]

Table 1 Chemical compositions of typical red mud^[38-39] %

样本	文山赤泥	西安赤泥	广西赤泥	越南赤泥	中州赤泥	河南赤泥	山东赤泥
Fe_2O_3	29.34	42.31	74.28	70.32	14.97	26.80	13.94
Al_2O_3	25.46	19.53	12.68	10.86	23.78	28.65	27.15
SiO_2	19.39	17.64	3.13	11.53	20.71	25.91	22.34
TiO_2	5.41	5.64	6.10	0.68	4.97	1.79	4.97
Na_2O	6.20	5.99	0.07	0.61	5.36	12.66	2.50
CaO	13.69	0.61	2.65	0.65	15.64	2.31	22.78
其他	0.51	8.28	1.09	5.35	14.57	1.88	6.32

单一的赤泥载氧体存在反应活性低、机械性能不佳等问题。因此, 现有研究通过添加高活性金属氧化物, 如 CuO 、 NiO 、 MnO_x 等对赤泥进行改性处理, 以改善其反应活性。何静等^[38]研究表明, NiO 改性可以使西安赤泥的活性提高, 使 CO 转化率增

强;而 CuO 改性可以使西安赤泥呈现出良好的活性和稳定性。林伸等^[41]的研究表明,原始赤泥与煤反应时其反应活性较低、循环稳定性较差;当 CuO 添加量在 20% 时载氧体与煤的反应性能最好。刘阳等^[42]研究表明赤泥载氧体对中药渣的气化有着一定的促进作用,其可以促进 CO₂ 和中药渣内固定碳的气化反应,适宜的反应温度是 950 ℃;在反应体系内通入水蒸气还可以制备富氢还原气。

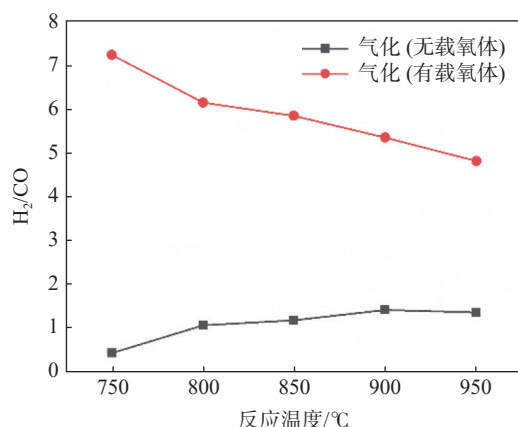


图 3 以赤泥做载氧体不同温度下蓝藻气化合成气中 H₂/CO^[40]
Fig. 3 H₂/CO in the cyanobacteria gasification syngas at different temperatures using the red mud as oxygen carriers^[40]

3.2 铜渣载氧体

国内典型铜冶炼工艺产生的铜渣化学成分如表 2 所示。由表 2 可知,铜渣中的金属元素以 Fe 为主,以及少量的 Cu 元素,其中铁氧化物的含量高达 40% 以上,因此可以将铜渣当作制备成含 Fe 和 Cu 载氧体的原料。但铜渣中的 Fe 元素多以铁橄榄石 (2FeO·SiO₂) 和磁铁矿 (Fe₃O₄) 形式存在^[43],因此在制备铜渣载氧体时首先需要对铜渣进行高温煅烧,使铁和铜的氧化物游离出来。

表 2 不同铜冶炼工艺的铜渣组成^[43]

Table 2 Compositions of copper slag in the different copper smelting processes^[43] %

冶炼方法	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cu
密闭鼓风法	31~39	33~42	3~10	6~19	0.8~7.0	4~12	0.35~2.4
转炉法	16~28	48~65	12~29	1~2	0~2	5~10	1.1~2.9
艾萨法	31~34	40~58	7.5	2.3	2.0	0.2	0.6
闪速熔炉法	28~38	38~54	12~15	5~15	1~3	2~12	0.17~0.33

DENG 等^[44]研究表明,当焙烧温度在 900 ~ 1 100 ℃ 内提高时,铜渣中 Fe₂O₃ 物相含量增加;但焙烧温度超过 1 100 ℃ 后 Fe₃O₄ 相含量增加。经

1 100 ℃ 焙烧后的铜渣中含有的 Fe₂O₃ 相含量最大,载氧能力也最强,对污泥中碳转化率的促进作用最大。另一方面,利用 Ni、碱金属或碱土金属改性可以提高焙烧铜渣的反应能力^[45],其中在 1 100 ℃ 下煅烧后的铜渣和掺杂 20%Ni 的铜渣对含碳污泥合成气中各气体的产率影响如图 4 所示。由图 4 可知,与未掺杂 Ni 的铜渣相比,掺杂 20%Ni 的铜渣可以促进合成气的转化,合成气中 H₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 的产率均提高,而 C_hH_k (h≥2) 产率降低,这说明铜渣掺杂 Ni 金属后可以将大分子量的碳氢化合物 C_hH_k 转化成小分子量的 H₂、CO。

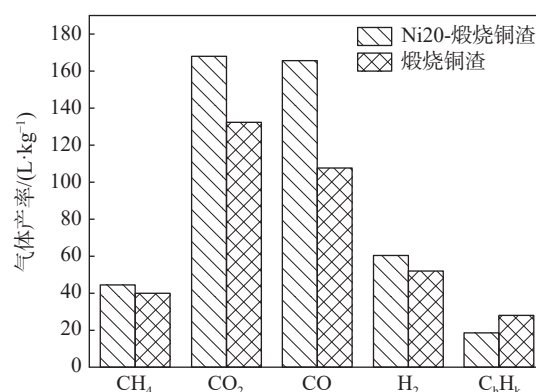


图 4 掺杂 Ni 金属铜渣对合成气组分产率的影响^[45]
Fig. 4 Influence of the Ni doped metal copper slag on syngas component yield^[45]

WANG 等^[46]利用 KNO₃ 对铜渣进行改性,并将其用于木屑的化学链气化反应。结果表明,K 可以和铜渣中的 Fe 生成 KFe₂O₄,这促进了铜渣反应能力,可以使木屑的碳转化率显著提高。同时,该研究还得到碱金属和碱土金属对铜渣载氧能力的促进作用由高到底依次是 K、Ca 和 Na。

3.3 冶金尘泥制备载氧体

冶金尘泥主要来源于钢铁生产工序,包括高炉瓦斯灰、除尘灰和转炉污泥等^[47]。冶金尘泥以铁元素的氧化物为主,并含有少量硅、铝元素的氧化物及微量 Ni、Ti、Mn 等过渡金属氧化物^[48],这些都是制备载氧体的重要组分,可缓解载氧体烧结团聚,并维持其长时间使用时良好的反应性能^[49-50]。

高志芳等^[51]利用共沉淀法,以高炉瓦斯灰为原料制备了 CaSO₄-Fe₂O₃ 双载氧体,并将其应用于煤粉的燃烧。结果表明,CaSO₄-Fe₂O₃ 双载氧体反应活性良好,和煤粉反应后的转化率为 67.47%。在循环燃烧过程中煤粉的灰分使双载氧体成分变得复杂并团聚,从而导致活性降低。

上述研究表明,利用冶金尘泥可以制备出廉价

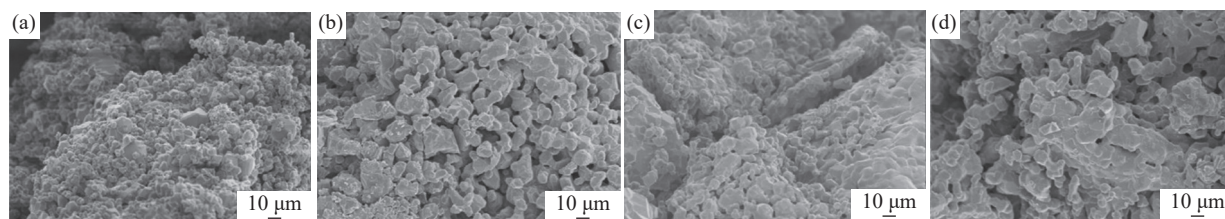
高效的掺杂型 Fe 基载氧体,这对于冶金尘泥固废的高附加值利用和环境保护等均具有重要的意义。

4 冶金固废载氧体在化学链气化中的应用的探讨

前面分析可知,化学链气化技术中使用的铁基或复合载氧体载氧能力高,活性好。不过,目前这些铁基载氧体多是采用人工合成技术或利用天然矿物制备。而将冶金固废载氧体用于化学链气化研究的尚不多见。根据前面分析可知,冶金固废资源赤泥、铜渣和尘泥虽然成分存在差异,但其制备的载氧体均为铁基载氧体,符合化学链气化技术对于铁基载氧体的基本要求。其中,铜渣中富含铁氧化物,煅烧铜渣掺杂 NiO 后反应性显著提高^[45]。此外,钢渣具有 Fe、Ca 和 Mn 等元素,其用于化学链气化的可行性也得到证实^[52]。ZHANG 等^[53]研究了转炉渣和电

炉渣在污泥化学链气化过程的载氧特性,得到 800 °C 下两种钢渣还原、氧化循环 5 次和 10 次后样品的微观形貌如图 5 所示。根据图 5 可知,在同样温度下,随着氧化还原循环次数增加,转炉渣和电炉渣颗粒均发生粘结,呈现不同程度的烧结现象。该研究得到污泥气化温度为 800 °C、水蒸气流量 0.15 g/min 时,转炉渣和污泥质量比为 3、电炉渣和污泥质量比为 4 时,合成气中 H₂ 和 CO 的体积百分含量最高。韩静等^[54]还使用含镍、含铜电镀污泥来制备载氧体,并将其用于化学链气化技术。结果发现,电镀污泥在 850 °C 时焚烧 8 h 后的载氧能力较高,可以显著提高化学链气化过程中的碳转化率和总气体产量。

上述研究表明,冶金固废载氧体应用于化学链气化制备富氢还原气体具有可行性,这恰好契合钢铁行业发展富氢冶炼的迫切需求^[55]。



(a) 转炉渣-还原氧化循环 5 次; (b) 电炉渣-还原氧化循环 5 次; (c) 转炉渣-还原氧化循环 10 次; (d) 电炉渣-还原氧化循环 10 次

图 5 钢渣还原-氧化循环 5 次和 10 次后的微观形貌^[53]

Fig. 5 Microstructures of steel slag after 5 and 10 cycles of reduction-oxidation^[53]

5 结语与展望

化学链气化技术有望解决钢铁行业氢冶金发展中遇到的富氢还原气来源不足、成本高等瓶颈问题。在化学链气化制备富氢还原气体技术中,载氧体作为传输晶格氧和能量的重要媒介起到关键作用。目前,相较于镍基、铜基等载氧体而言,铁基载氧体因其自身载氧能力强等优势而备受关注。但是现有的铁基载氧体多由人工合成,或者使用天然矿物质资源制备而成,成本较高。在经济发展与环境保护的双重压力下,利用来源广泛、价格低廉的冶金固体废物制备铁基载氧体并用于化学链气化合成富氢还原气更为重要。建议重点进行以下方面研究,以拓展化学链气化用载氧体的原料来源,促进化学链气化制备富氢还原气技术在钢铁工业低碳绿色转型

中的应用。

1) 进一步研究赤泥、铜渣和冶金尘泥制备 Fe 基载氧体的掺杂技术,以提高其活性和反应能力。探索可以用于制备 Fe 基载氧体的新型冶金固废资源和制备方法,开发冶金固废载氧体制备的预处理以优化其结构和组成,获得高载氧能力、高选择性的新型载氧体材料。

2) 深入研究新型冶金固废载氧体在化学链气化过程中的反应机理和转化行为,包括氧的吸附、脱附和转移过程等,通过不同的改性技术提高其活性和稳定性。

3) 正确评估冶金固废载氧体对环境的影响,深入研究不同冶金固废载氧体的降解和回收方法,确保其在使用过程不会造成二次污染。

参考文献

- [1] ZHANG S H, WU X Z, LIU R, *et al.* Discussion on smelting characteristics and problems of blast furnace with hydrogen-rich

- gas injection[J]. *Iron & Steel*, 2024, 59(1): 1-11.
(张淑会, 武校章, 刘然, 等. 喷吹富氢气体高炉冶炼特点及存在问题的探讨[J]. *钢铁*, 2024, 59(1): 1-11.)
- [2] YUAN X, PENG F, SUN Z H. Analysis of reducing pollution and carbon for hydrogen-based shaft furnace direct reduction technology[J]. *Energy for Metallurgical Industry*, 2024, 43(3): 3-7,43.
(员晓, 彭锋, 孙泽辉. 氢基竖炉直接还原技术减污降碳分析[J]. *冶金能源*, 2024, 43(3): 3-7,43.)
- [3] TANG G Y, GU J, YANG Q, *et al.* Research progress in chemical looping gasification technology of organic solid waste[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2021, 37(3): 700-718.
(唐亘炆, 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.)
- [4] BHAVSAR S, NAJERA M, VESER G. Chemical looping dry reforming as novel, intensified process for CO₂ activation[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2012, 35(7): 1281-1290.
- [5] TIAN X, NIU P J, MA Y X, *et al.* Chemical-looping gasification of biomass: Part II. Tar yields and distributions[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 108: 178-189.
- [6] HUANG Z, HE F, FENG Y P, *et al.* Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140: 138-145.
- [7] GUO W J, GE H J, SHEN L H, *et al.* Experimental study on chemical looping gasification of biomass with hematite base on 25 kW_{th} fluidized beds[J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2017, 16(1): 78-86.
(郭万军, 葛晖骏, 沈来宏, 等. 基于铁矿石载氧体 25kW_{th} 串行流化床生物质化学链气化实验研究[J]. *热科学与技术*, 2017, 16(1): 78-86.)
- [8] SUN G Z, AN Z W, CHEN Y M, *et al.* Research progress on sludge/biomass chemical looping gasification and ash-moisture influence on gasification characteristics[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(9): 1-13.
(孙国震, 安泽文, 陈岩明, 等. 基于铁基载氧体的污泥/生物质化学链气化及其灰分-水分影响特性研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(9): 1-13.)
- [9] DENG G X. Study on methane chemical looping combustion performance of red mud oxygen carrier[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
(邓贵先. 赤泥氧载体的甲烷化学链燃烧性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.)
- [10] DONG X J, ZUO Z L, YANG H Q, *et al.* Calcination modification and redox characteristics of copper slag-based oxygen carrier[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023, 43(6): 107-111.
(董鑫江, 左宗良, 杨涵奇, 等. 铜渣氧载体煅烧改性及氧化还原特性研究[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(6): 107-111.)
- [11] GAO Z F, LONG H M, GAO X P, *et al.* Preparation and characteristics of Mn-Ce-doped Fe-based catalysts using metallurgical dust and mud containing iron[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(3): 407-419.
(高志芳, 龙红明, 高翔鹏, 等. 冶金含铁尘泥制备的 Mn-Ce 掺杂 Fe 基催化剂及特性[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(3): 407-419.)
- [12] TIAN X, WANG K, ZHAO H B, *et al.* Chemical looping with oxygen uncoupling of high-sulfur coal using copper ore as oxygen carrier[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 3381-3388.
- [13] BAO J H, CHEN L Y, LIU F, *et al.* Evaluating the effect of inert supports and alkali sodium on the performance of red mud oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(29): 8046-8057.
- [14] LIU L M, ZHAO H B, ZHENG C G. Advances on oxygen carriers of chemical-looping combustion[J]. *Coal Conversion*, 2006, 29(3): 83-93.
(刘黎明, 赵海波, 郑楚光. 化学链燃烧方式中氧载体的研究进展[J]. *煤炭转化*, 2006, 29(3): 83-93.)
- [15] MONAZAM E R, BREAUULT R W, SIRIWARDANE R. Kinetics of magnetite (Fe₃O₄) oxidation to hematite (Fe₂O₃) in air for chemical looping combustion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(34): 13320-13328.
- [16] MIAO Z W, HU Z F, JIANG E C, *et al.* Hydrogen-rich syngas production by chemical looping reforming on crude wood vinegar using Ni-modified HY zeolite oxygen carrier[J]. *Fuel*, 2020, 279(1): 118547.
- [17] RYDEN M, LYNDFELT A, MATTISSON T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor[J]. *Fuel*, 2006, 85(12-13): 1631-1641.
- [18] FRICK V, RYDEN M, LEION H. Investigation of Cu-Fe and Mn-Ni oxides as oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 150: 30-40.
- [19] ZENG L P, HUANG F, ZHU X, *et al.* Chemical looping conversion of methane over CeO₂-based and Co₃O₄-based Co₃O₄-CeO₂ oxygen carriers: controlling of product selectivity[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(1): 115-125.
(曾良鹏, 黄樊, 祝星, 等. 铈基与钴基 Co₃O₄-CeO₂ 氧载体上甲烷化学链转化特性: 产物选择性控制[J]. *高等学校化学学报*

- 报, 2017, 38(1): 115-125.)
- [20] JOHANSSON M, And M T, Lyngfelt A. Creating a synergy effect by using mixed oxides of iron and nickel oxides in the combustion of methane in a chemical-looping combustion reactor[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(6): 2399-2407.
- [21] GUO Q J, HU X D, LIU Y Z, *et al.* Coal chemical-looping gasification of Ca-based oxygen carriers decorated by CaO[J]. *Powder Technology*, 2015, 275: 60-68.
- [22] JERNDAL E, MATTISSON T, LYNGFELT A. Thermal analysis of chemical-looping combustion[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2006, 84(9): 795-806.
- [23] FENG F, GONGYE L P, WEI L, *et al.* Application of chemical looping combustion in carbon dioxide mitigation and research development[J]. *Chemical Industry Times*, 2009, 23(4): 67-71.
(冯飞, 公冶令沛, 魏龙, 等. 化学链燃烧在二氧化碳减排中的应用及其研究进展[J]. *化工时刊*, 2009, 23(4): 67-71.)
- [24] WU Y T, LIAO Y F, LIU G C, *et al.* Syngas production by chemical looping gasification of biomass with steam and CaO additive[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(42): 19375-19383.
- [25] FENG Y. Experiments on coal and biomass chemical looping gasification based on CaO sorbent[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
(冯毅. 基于氧化钙载体的生物质与褐煤化学链气化过程的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.)
- [26] MOLINO A, CHIANESE S, MUSMARRA D. Biomass gasification technology: The state of the art overview[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(1): 10-25.
- [27] WU Q. Study on coproduction of hydrogen and syngas by biomass chemical chain gasification with Ca-Fe based oxygen carrier[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
(吴琼. Ca-Fe 基氧载体生物质化学链气化共制备氢与合成气研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.)
- [28] WANG S D. Characteristics and mechanism of biomass chemical looping gasification with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2021.
(王士铎. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 作用下生物质化学链气化特性与机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2021.)
- [29] CHEN Z H. Characteristic and mechanism investigation on biomass chemical looping gasification based on Mn-Fe composite oxygen carriers[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
(陈智豪. 基于锰铁复合载氧体的生物质化学链气化特性及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.)
- [30] XIAO Y. Experiment and reaction mechanism on chemical looping gasification of biomass with barium ferrite oxygen carrier[D]. Nanjing: Southeast University, 2021.
(肖艳. 基于铁酸钡载氧体的生物质化学链气化实验和反应机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2021.)
- [31] OREIZ M, DE DIEGO L F, ABAD A, *et al.* Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(1): 151-160.
- [32] ISHIDA M, JIN H G. A novel chemical-looping combustor without NO_x formation[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 1996, 35(7): 2469-2472.
- [33] WANG X D, JIN B S, DONG Y H, *et al.* Thermodynamic performance investigation on coal chemical looping combustion coupling with hydrogen generation in moving bed[J]. *Electric Power Technology and Protection*, 2022, 38(4): 300-306.
(王旭东, 金保昇, 董月红, 等. 移动床煤化学链燃烧耦合制氢系统的热力学特性研究[J]. *电力科技与环保*, 2022, 38(4): 300-306.)
- [34] JIANG J Z. Design and test of a hydrogen production system based on chemical looping combustion theory[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2011.
(蒋景周. 基于化学链燃烧原理的制氢系统设计与实验[D]. 北京: 华北电力大学, 2011.)
- [35] LEION H, MATTISSON T, LYNGFELT A. Solid fuels in chemical looping combustion[J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, 2(2): 180-600.
- [36] LÜ Y L. Study on the characteristics of chemical chain co-gasification of coal and biomass[J]. *Energy Consery Ation*, 2024, 43(6): 87-90.
(吕玉林. 煤和生物质化学链共气化特性研究[J]. *节能*, 2024, 43(6): 87-90.)
- [37] WU J K, GONG Z Q, LU C M, *et al.* Preparation and performance of modified red mud-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Catalysts*, 2018, 8(1): 35.
- [38] HE J. Study on the Chemical looping combustion performance of red mud-based oxygen carriers[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2021.

- (何静. 赤泥基载氧体化学链燃烧性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2021.)
- [39] DUAN Z. Red mud removal of sodium iron extraction and oxygen storage regulation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
(段珍. 赤泥脱钠提铁及储氧性能调控[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.)
- [40] ZHANG H F, CHEN L, LIU X Y, *et al.* Characteristics of cyanobacteria pyrolysis and gasification during chemical looping process with red mud oxygen carrier[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(12): 1802-1811.
(张海峰, 陈璐, 刘先宇, 等. 基于赤泥载氧体的蓝藻化学链热解和气化特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(12): 1802-1811.)
- [41] LIN S. Study on modification of red mud for chemical looping combustion of coal[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
(林伸. 赤泥用于煤化学链燃烧的改性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.)
- [42] LIU Y. Research on gasification utilization technology of traditional Chinese medicine waste slag based on chemical looping technology[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
(刘阳. 基于化学链的中药废渣气化利用技术研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.)
- [43] ZHANG S H, WANG B Y, LAN C C, *et al.* Research status and prospect of recycling technologies of valuable metallic elements from copper slag[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(3): 84-93.
(张淑会, 王宝勇, 兰臣臣, 等. 铜渣中有价金属元素回收技术的研究现状及展望[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(3): 84-93.)
- [44] DENG Z B, HUANG Z, HE F, *et al.* Evaluation of calcined copper slag as an oxygen carrier for chemical looping gasification of sewage sludge[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(33): 17823-17834.
- [45] DONG N H, HUO R Q, LIU M, *et al.* Chemical looping gasification of sewage sludge using copper slag modified by NiO as an oxygen carrier[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 29: 335-343.
- [46] WANG Y H, LIU M, DONG N H, *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(15): 128344.
- [47] WANG J S, LI Y, FENG H X, *et al.* Progress in treating difficult-to-handle dust and sludge and full-scale resource utilization in an iron and steel industry cluster[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(12): 1737-1749.
(王静松, 李岩, 冯怀萱, 等. 钢铁产业集聚区难处理尘泥处理与全量资源化利用进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(12): 1737-1749.)
- [48] LIU H T. Study on preparation of doped iron-based oxygen carrier by metallurgical dust[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2019.
(刘海涛. 冶金尘泥制备掺杂型铁基载氧体的研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019.)
- [49] NIU F S, HE S T, ZHANG J X, *et al.* Study on ultrasonically-enhanced deep eutectic solvents leaching of zinc from zinc-containing metallurgical dust sludge[J]. *Metals*, 2022, 12(11): 1856.
- [50] GAO Z F, WU Z J, LIU W M. Preparation and chemical looping combustion properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ derived from metallurgy iron-bearing dust[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 1653-1663.
- [51] GAO Z F, SU C, LI N, *et al.* Preparation of Ca-Fe oxygen carrier using metallurgical dust[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2018, 30(10): 782-788.
(高志芳, 苏畅, 李娜, 等. 冶金尘泥制备钙铁双氧载体材料[J]. *钢铁研究学报*, 2018, 30(10): 782-788.)
- [52] HILDOR F, LEION H, LINDERHOLM C J, *et al.* Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 210(15): 106576
- [53] ZHANG Z Y, WANG X T, ZHANG L L, *et al.* Characteristics of steel slag as an oxygen carrier for chemical looping gasification of sewage sludge[J]. *Energy*, 2022, 247(15): 123534.
- [54] HAN J. Investigation on chemical looping gasification of sewage sludge using sewage sludge ash as oxygen carrier[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
(韩静. 以污泥灰为载氧体的污泥化学链气化特性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.)
- [55] CHEN J, SU M, ZHANG X B, *et al.* Research progress in preparation of reducing gases for hydrogen metallurgy[J]. *China Metallurgy*, 2023, 33(1): 24-33.
(陈健, 苏敏, 张新波, 等. 氢冶金还原性气体的制备研究进展[J]. *中国冶金*, 2023, 33(1): 24-33.)