

污泥化学链气化制氢反应过程热力学分析

卢瑜^{1,2}, 刘学¹, 周骁腾¹, 左鹏¹, 张元甲³,

曹晋曾⁴, 王露⁴, 姚业成^{4,*}, 魏国强⁴

(1. 山东高速集团有限公司, 山东 济南 250098; 2. 山东省交通规划设计院集团有限公司, 山东 济南 250101; 3. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510642;

4. 华南农业大学生物质工程研究院, 广东 广州 510640)

摘要: 随着城市化与工业化进程的加快, 大量污泥的产生与积累使得其安全、高效及资源化利用成为环境保护和循环经济发展亟待解决的重要课题。基于减量化、无害化、资源化处置原则, 本研究采用化学链气化制氢(CLG)方式处置高速路沿线服务区产生的市政污泥, 以获取高纯氢气。该方法具有反应焓损低, 产物附加值高和抑制污染物生成等优势, 为氢能高速建设提供重要支撑。利用热力学计算平台构建了铁基载氧体污泥 CLG 反应流程, 并基于吉布斯自由能最小化原理, 对污泥关键元素反应演化及铁基载氧体交互作用机理进行了计算分析。研究表明: 在燃料反应器内增加氧源, 可有效促进化学链气化反应平衡正向进行; 引入水蒸气有利于增强碳元素的解聚与转化, 从而提高产物中 H₂ 的平衡含量。在 900 °C, 载氧体与污泥比(OC/MS)为 0.25 以及水蒸气与污泥比(S/MS)为 0.5 的条件下, 可获得品质最优的合成气, 并使 NO_x 前驱物完全转化为 N₂。在蒸汽反应器中综合考虑最佳 CLG 条件下的剩余固相组分, 确定最佳制氢温度为 600 °C, 最佳水蒸气添加量为 1 kmol, 此时产生的 H₂ 纯度可达 95.45%。在空气反应器中, 确定了每千摩污泥模型化合物对应的载氧体再生最佳 O₂ 添加量为 0.125 kmol, 并揭示了晶格氧的恢复历程依次为 Fe→FeO→Fe₃O₄→Fe₂O₃。

关键词: 市政污泥; 化学链制氢; 热力学分析; 铁基载氧体; 高纯氢气

中图分类号: X505

文献标识码: A

Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production via Chemical Looping Gasification of Sludge

LU Yu^{1,2}, LIU Xue¹, ZHOU Xiaoteng¹, ZUO Peng¹, ZHANG Yuanjia³,

CAO Jinzeng⁴, WANG Lu⁴, YAO Yecheng^{4,*}, WEI Guoqiang⁴

(1. Shandong Hi-speed Group, Jinan 250098, China; 2. Shandong Traffic Planning Design Institute, Jinan 250101, China; 3. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou 510642, China; 4. Institute of Biomass Engineering, South China

Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The rapid urbanization and industrialization have led to the massive generation and accumulation of municipal sludge, posing significant challenges to waste management and environmental sustainability. To address this issue, it is imperative to develop innovative methods for the safe, efficient, and resource-oriented utilization of sludge, aligning with the principles of waste reduction, harmless treatment, and resource recovery. In this context, this study explores the application

收稿日期: 2024-10-11

修回日期: 2024-12-10

接受日期: 2024-12-13

DOI: 10.20078/j.eep.20241203

基金项目: 山东省高速公路零碳服务区建设关键技术研究及示范(E349040101); 国家自然科学基金资助项目(52406242, 52276191)

第一作者: 卢瑜(1976—), 男, 山东滨州人, 高级工程师, 主要研究方向为污泥化学链制氢。E-mail: 420725219@qq.com

通讯作者: 姚业成(1993—), 男, 广东广州人, 助理研究员, 主要研究方向为有机固废化学链制氢。E-mail: yaoych8@scau.edu.cn

of chemical looping gasification (CLG) for hydrogen production from municipal sludge generated in highway service areas. This approach is crucial for the advancement of a circular economy and the transition to sustainable energy systems, as it can convert sludge into high-purity hydrogen, a vital energy carrier. Compared to conventional sludge treatment methods, CLG offers several advantages, including minimized energy losses, the production of high-value-added products, and the suppression of pollutant formation. To evaluate the feasibility and optimize the CLG process, a thermodynamic calculation platform was employed to develop an iron-based oxygen carrier-enabled sludge CLG system. The study conducted a comprehensive computational analysis of the reaction pathways and thermodynamic behaviors of key sludge elements, as well as the interaction mechanisms of the iron-based oxygen carriers. The results showed that increasing the oxygen supply within the fuel reactor (FR) effectively shifts the CLG equilibrium towards the forward direction, enhancing the overall gasification efficiency. Additionally, the addition of water molecules into the system facilitated the depolymerization and conversion of carbon elements, thereby increasing the equilibrium concentration of hydrogen (H_2) in the produced syngas. Under optimal conditions, specifically, an oxygen carrier-to-municipal sludge ratio (OC/MS) of 0.25 and a steam-to-municipal sludge ratio (S/MS) of 0.5 at a temperature of 900 °C, the CLG process achieved the syngas with a high H_2 content. Notably, this configuration ensured the complete conversion of nitrogen oxide (NO_x) precursors into environmentally benign nitrogen gas (N_2), thereby mitigating potential pollutant emissions. Further optimization within the steam reactor (SR) was conducted by considering the solid-phase residuals under optimal CLG conditions. The analysis determined that a hydrogen production temperature of 600 °C, coupled with a steam addition of 1 kmol per kilogram of sludge, resulted in a hydrogen purity of 95.45%, demonstrating the process's effectiveness in producing high-purity hydrogen suitable for various applications. In the air reactor (AR), the optimal oxygen supply condition for regenerating the oxygen carrier was identified as 0.125 kmol of the sludge model compound. The sequential restoration of lattice oxygen in the iron-based carrier ($Fe \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$) during regeneration in the air reactor ensured the sustained functionality and longevity of the oxygen carrier.

Keywords: Municipal sludge; Chemical looping hydrogen production; Thermodynamic analysis; Iron-based oxygen carrier; High-purity hydrogen gas

0 引 言

污泥处理是环境保护领域中备受关注的重要议题,其目标为实现污泥的资源化、稳定化、无害化和减量化,为此,国际学术界与工程界正共同致力于开发并完善多元化的污泥处理技术。

我国污泥处理方式主要包括卫生填埋、露天堆放、好氧处理、自然干化以及直接焚烧等^[1],对于高速公路沿线服务区所产生的污泥,通常采用统一收集并转运至市政污泥处置设施集中处理的方式。热化学处理方法(焚烧、气化、热解)通过升温促使污泥有机物发生热分解反应,被认为是较为符合安全处理和资源化利用特征的方法之一。其中,气化技术以其环境友好,较高的减容率以及对病原体高效消杀率等优势而备受关注。利

用气化处理技术,污泥在一定的温度与气化剂作用下,其包含的碳氢化合物被分解为小分子气体产物^[2-4]。该过程根据反应过程被分为2个阶段:第一个阶段为挥发分析出阶段,该阶段下污泥中有机物的化学链发生断裂,部分固形物以挥发分形式析出,同时生成灰分及半焦;第二个阶段为半焦深度氧化阶段,该阶段下生成的半焦进一步与气化剂反应,生成小分子气体,并释放出大量热能,为污泥的气化系统提供热量^[5-7]。

氢能被视为21世纪的清洁能源,具有来源广泛、零碳、零污染等特性,广泛应用于能源、工业、交通和建筑等领域,大力发展氢能源是优化国家能源结构、保证能源供应安全的重要支撑,也是实现碳中和的重要途径。探索采用高速沿线服务区污泥制备氢能的技术路径,可为高速服务区就

地制氢及加氢提供技术储备与支撑。近年来 CLG 技术成为能源利用领域的研究热点, 化学链气化过程中燃料在燃料反应器(FR)内被载氧体部分氧化, 随后载氧体在空气反应器(AR)内恢复晶格氧。借助可循环利用的载氧体介质, 可将整体反应分解并在不同时间与空间条件下分步进行, 从而实现能量梯级利用。与传统气化技术相比, 化学链气化技术具有诸多优点: (1)燃料在 FR 内被载氧体部分氧化, 不但会生成更高质量的合成气, 而且其不易被空气稀释, 降低了气体分离的成本; (2)作为氧源提供者的载氧体在化学链气化流程中可以反复循环利用, 进一步降低了污泥气化的氧源成本; (3)FR 内所需的热量与空气反应器内释放的热量通过载氧体的循环实现了热量的高效利用; (4)载氧体对焦油的裂解反应可以起到催化的作用, 进一步提高合成气的品质; (5)化学链气化过程中强还原性气氛能有效抑制含氮化合物(NO_x)的生成, 减少气化过程中有害物质的排放^[8-9]。在化学链气化的基础上, 使用蒸汽反应器(SR)制备高纯 H_2 能够进一步加强其能量利用效率。图 1 为 CLG 的系统流程图。在 FR 内被还原的载氧体被送至蒸汽反应器(SR), 再与水蒸气反应生成高纯 H_2 并使其恢复部分晶格氧, 该过程中载氧体被部分氧化。随后将部分氧化的载氧体送至 AR 进行晶格氧的完全再生。最终, 经 AR 完全氧化为初始状态的载氧体再次送入 FR, 形成连续的闭环循环过程。

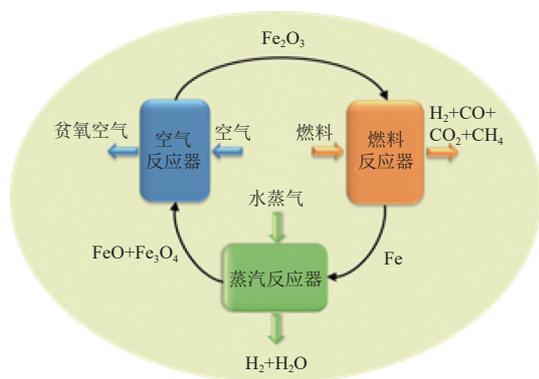


图 1 化学链气化耦合制氢系统流程图

Fig. 1 Flowchart of CLG coupled hydrogen production process

载氧体的选择在 CLG 过程中发挥关键作用。因铁基载氧体具有低成本、优良性能及潜在催化效应, 在化学链气化中显示出较有前景的选择^[10-13], 目前已广泛用于相关工艺中^[14-16]。本研

究以 Fe_2O_3 为载氧体, 通过 CLG 工艺实现高污染市政污泥的能源化利用与高纯氢气的制备, 并对 NO_x 的生成与转化特性进行深入研究。为确认最佳条件, 本研究对多种工况下的 CLG 过程开展热力学模拟与分析, 从而为工艺优化提供理论依据支撑。

1 原料处理及评价指标

1.1 测试条件与方法理论

实验污泥取自济南市某污泥处理厂收集的高速服务区污泥, 污泥原料经 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 48 h 后粉碎, 并于干燥皿中密封储存, 以确保后续实验分析的样品稳定性。本研究基于 Gibbs 自由能最小化原理, 利用 HSC Chemistry 6.0 软件的 Equilibrium Compositions 模块对高速服务区市政污泥 CLG 过程开展热力学平衡计算, 污泥原料的元素分析及工业分析结果分别列于表 1 和表 2。由分析结果可知, 该市政污泥的 C、H、O、N 的含量分别为 26.05%、4.29%、15.70%、4.12%。基于上述数据近似推导出的污泥化学式组成为 $\text{CH}_{1.976}\text{O}_{0.452}\text{N}_{0.136}$ (本研究中 S 元素不予讨论)。元素分析的基准是收到基成分, 其中氧的数据是由差减法得到的。

表 1 市政污泥的元素分析

参数	w_C	w_H	w_N	w_S	w_O
数值	26.05	4.29	4.12	0.67	15.70

表 2 市政污泥的工业分析

参数	A_d	V_d	FC_d	M_d
数值	49.12	46.24	4.59	0.05

Gibbs 自由能的微分形式如式(1)所示:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1)$$

其中: G 为吉布斯自由能 (kJ/mol), S 为熵 (J/K), T 为系统中的绝对温度 ($^\circ\text{C}$), V 为体积 (m^3), P 为系统总压力 (atm), N 为组分的数量, μ_i 为物相组分 i 的化学势, n_i 为物相组分 i 的物质的量。本研究中, 温度和压力是恒定的, 故将该方程简化为式(2):

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2)$$

当 Gibbs 自由能达到最小值时, 系统将处于

平衡状态^[17-19]。在 HSC Chemistry 6.0 中, 可以利用该方法确定可能存在的平衡物相组分, 见表 3。

表 3 热力学计算中考虑的物相组分

Table 3 Phase composition considered in thermodynamic calculations

参数	物相组分
	C(s), C(g), C ₂ (g), C ₃ (g), C ₄ (g), C ₅ (g), CO(g), CO ₂ (g)
化学式	H(g), H ₂ (g), H ₂ O(g), H ₂ O(l), O(g), O ₂ (g) NH ₄ (g), HCN(g), NO(g), N ₂ O(g), NO ₂ (g), N ₂ (g) Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , FeCO ₃ , Fe ₃ C

1.2 反应参数计算方程

在实际实验过程中, CLG 系统受到诸多因素影响, 例如动力学因素和实验条件等。然而, 热力学分析仍可以为预测系统内反应过程的热力学极限与方向性提供有价值的理论参考。在对该系统进行过程模拟和参数优化过程中, 需要改变相应的参数以确定反应系统的最佳条件。在 FR 中, 通过调节载氧体/市政污泥比 (OC/MS, mol/mol)、操作温度以及水蒸气/市政污泥比 (S/MS, mol/mol) 等关键参数, 可实现对系统反应性能的考察与优化。通过改变 SR 温度、水蒸气添加量等可考察制氢效率与纯度; AR 内通过调控氧气添加量探讨载氧体晶格氧恢复性能。CLG 体系的主要指标有气体组分、合成气 (H₂+CO) 产率、碳转化率、NO_x 前驱体 (NH₃, HCN) 转化率、含 N 气体 (N₂, NO, NO₂, N₂O) 的选择性、H₂ 产率和纯度等。计算公式如式 (3)~(8) 所示。

气体产率 (w_i) 定义为每摩尔污泥模型化合物所生成的目标气体的物质的量, n_i 代表气体 i 的物质的量, n_{MS} 代表市政污泥的物质的量。

$$\omega_i = \frac{n_i}{n_{MS}} \quad (i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{CO}_2) \quad (3)$$

合成气产率 ($w_{\text{合}}$) 定义为每摩尔污泥模型化合物产生的合成气物质的量。

$$w_{\text{合}} = \frac{n_i}{n} \quad (4)$$

碳转化率 (x_c) 定义为转化为所有气态产物的碳占市政污泥的百分比, $C\%$ 为元素分析中的碳含量。

$$x_c(\%) = \frac{12 \times (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}} + c_{\text{CH}_4}) \times w_i}{22.4 \times C\%} \times 100\% \quad (5)$$

NO_x 前驱体转化率 (w_j) 定义为 1 减去 NH₃、HCN 反应后的物质的量 ($n_{j, \text{后}}$) 与反应前物质的量

($n_{j, \text{前}}$) 的比值。

$$w_j = 1 - \frac{n_{j, \text{后}}}{n_{j, \text{前}}} \times 100\% \quad (j = \text{NH}_3, \text{HCN}) \quad (6)$$

含 N 气体 (N₂, NO, NO₂, N₂O) 的选择性 (s_x) 公式如下, m 为摩尔质量, n 为物质的量。

$$s_x = \frac{m_x \times n_{x, \text{后}}}{n_{\text{NH}_3, \text{前}} + n_{\text{NH}_3, \text{后}}} \times 100\% \quad (x = \text{N}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}) \quad (7)$$

H₂ 纯度 (F_{H_2}) 定义为 H₂ 物质的量与反应生成气体 (H₂O(g) 除外) 总物质的量的比值。

$$F_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}} \times 100\% \quad (8)$$

2 结果与讨论

2.1 温度对 FR 产物的影响

气化温度是市政污泥 CLG 过程中影响气态产物组分的因素之一。在热力学分析中, 设置反应压力为 1 个标准大气压, 市政污泥模型物初始的量为 1.0 kmol, 以 0.5 kmol 的 Fe₂O₃ 作为载氧体, 考察不同反应温度下气体产物组分的影响。

如图 2 所示, 研究发现温度对 FR 中的生物质气化反应产物组成有显著影响。根据 Le Chatelier 原理, 高温有利于吸热反应正向进行, 随着温度的升高, CO₂ 的含量先增加后减少, 在 700 °C 时产率达到最大 0.3 mol/mol。在大约 1 000 °C 时, CO₂ 产率减少到 0.2 mol/mol。这主要是焦炭氧化还原反应 (式 (9)) 产生了大量的 CO₂, 但是高温促进了焦炭的气化反应 (式 (10) (11)), 导致 CO₂ 被作为反应物生成了大量 CO^[20]。二者综合作用下, 使 CO 的最终产率达到 0.8 mol/mol。

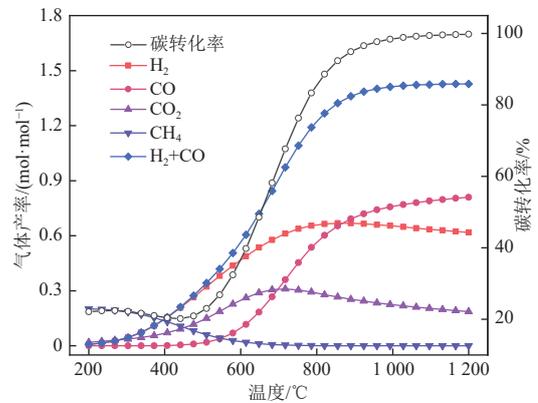


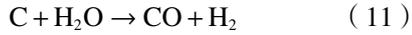
图 2 反应器温度对合成气产率的影响

Fig. 2 Effects of reactor temperature on syngas yield

焦炭氧化还原反应:

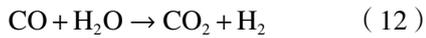


焦炭气化反应:

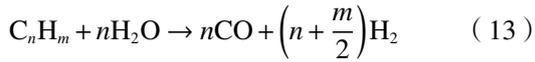


气化过程中, H_2O 的重整反应均为吸热反应, 温度升高导致其被消耗生成大量的 H_2 , 表现为 H_2 的产率上升。水汽变换反应(式(12))是一个温和的放热反应, 温度的升高会抑制正向反应, 降低 H_2 的产率。这解释了图中 H_2 产率在温度超过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 后逐渐下降的现象。在高温下 CH_4 的产率几乎为 0, 这主要是因为甲烷水蒸气重整反应(式(14))和甲烷与载氧体的氧化还原反应(式(15))具有较大的反应平衡常数($\lg K$)和较小的吉布斯自由能变化(ΔG), 因此 CH_4 会很快被消耗掉, 导致其产率较低^[21]。

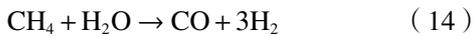
水汽变换反应:



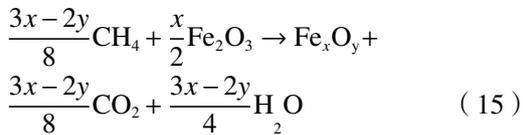
焦油水蒸气重整反应:



甲烷水蒸气重整反应:



甲烷氧化还原反应:



由于焦炭的气化反应与氧化还原反应均为吸热反应, 温度的升高促使其正向反应, 从而提高了碳转化率。由图 2 可知, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间, 碳转化率由 39.74% 增加至 99.71% 。此外, 伴随着温度的升高, 市政污泥中的有机物气化反应加速, 促使其中的碳氢元素转化为合成气, 增加了合成气的产率。

当温度超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 反应产物随温度的增加变化趋势变得不明显。这表明在超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 这些参数对温度变化的响应受到限制。在这种情况下, 温度的升高不但对促进反应极其有限, 还导致冗余热量的加速耗散。主要原因为当温度达到一定临界值时, FR 内部反应已基本达到热力学平衡状态, 进一步升高温度也不会对其气化效率和碳转化率产生更加积极的影响。

根据以上分析, 本研究确定最优温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。然而考虑到过高的温度会导致深度还原产物在受到局部热冲击后易于烧结, 从而使载氧体失去活

性, 并且深度还原产物还易引发空气反应器的脱流问题^[22], 因此, 在实际实验过程中, FR 的温度应该低于热力学分析确定的最佳温度。

2.2 载氧体/市政污泥比对 FR 产物的影响

根据 CLG 反应机理可知, 载氧体/市政污泥比 (OC/MS) 是影响 FR 内合成气组分的重要因素。在模拟反应过程中, 压力设置为标准大气压, MS 的添加量设置为 1 kmol , 反应温度设置为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, OC/MS 由 0 逐步增加至 2。过多载氧体会在 FR 内提供过量的氧源, 导致市政污泥完全氧化生成 H_2O 和 CO_2 。因此, 必须严格限制 OC/MS 比以保证获得市政污泥的不完全氧化产物, 即高品质的合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)。

如图 3 所示, 随着 OC/MS 的增大, CO 产量呈现先增加后降低的趋势, 并且在温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, OC/MS 为 0.25 时达到最大产率 0.95 mol/mol 。主要是因为当载氧体的添加量较小时, FR 内氧源不足, 焦炭发生不充分氧化还原反应生成 CO 。随着反应器中氧源的增加, 完全氧化产物 CO_2 含量产率逐渐上升。随着 OC/MS 的增大, H_2 的产量逐渐降低, 而 CO_2 产量逐渐增加。主要因为随着载氧体的增加, FR 内氧源充足, 促使更多的原料充分氧化, 进一步导致了完全氧化产物产率的提高。在温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, OC/MS 在 0~0.25 的范围内可观察到碳转化率明显增大, 并在 OC/MS 为 0.5 时达到 95% , 而当 OC/MS 超过 0.5 后, 随着 OC/MS 的增加碳转化率的提升变化幅度减小。这表明温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, OC/MS 为 0.5 时 CLG 反应体系中的焦炭已经基本转化为气体, 进一步增加 OC/MS 只会使 CO 氧化为 CO_2 , 导致合成气产率降低, 与其目的相悖。如图 4 所示, 综合考虑温度对 OC/MS 的影响, 发现在 OC/MS 为 0.25, 温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成气达到最大产率 1.84 mol/mol 。

综合考虑, 本研究确定 FR 内的 OC/MS 最佳值为 0.25。在实际实验过程中, 由于载氧体在 FR 和 SR 之间反复交替, 无法被完全还原。因此, 实际系统中的 OC/MS 值应大于 0.25。

2.3 水蒸气/市政污泥比对 FR 产物的影响

FR 中的 S/MS 的比例是影响最终产物的重要因素。在 CLG 过程中, 通过制造水蒸气气氛, 可以提高气化产物中 H_2 的比例, 从而获得更高质量的合成气。除此之外, 水蒸气的引入还能够促进焦炭的气化反应, 减少 FR 内的积碳含量, 从而延长载氧体的寿命^[23]。

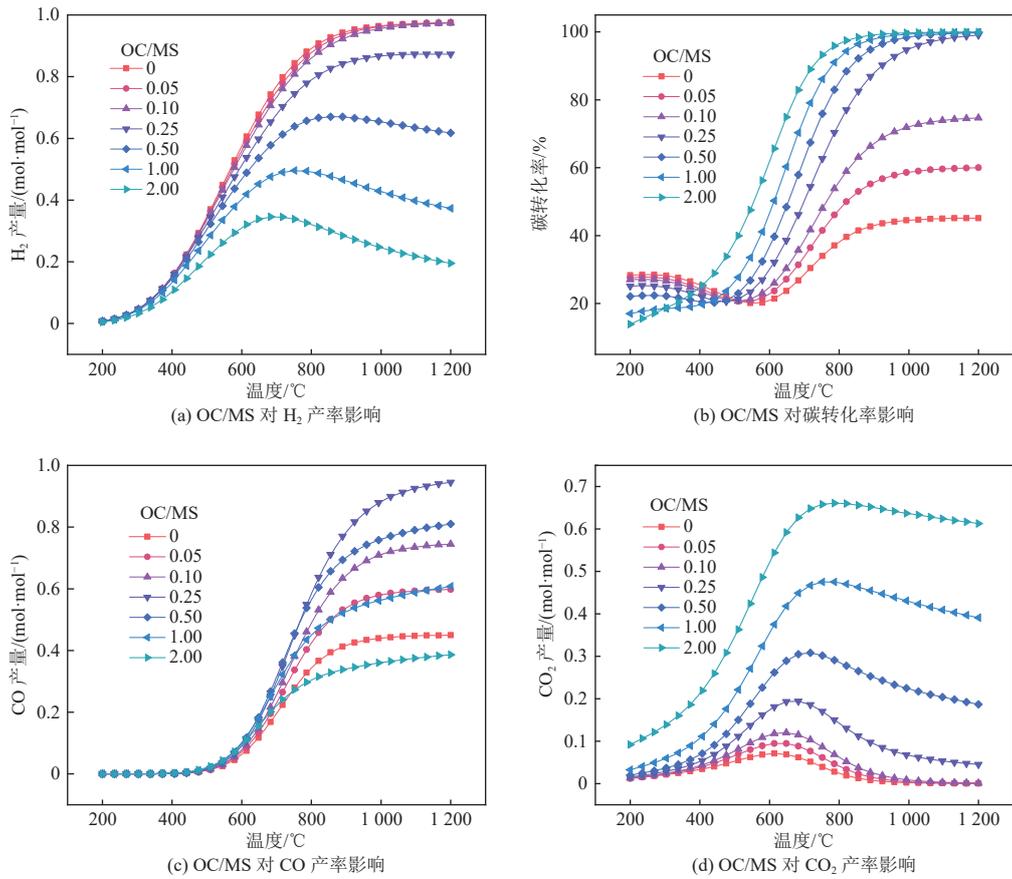


图 3 OC/MS 对 CLG 系统的影响

Fig. 3 Effects of OC/MS ratios on CLG system

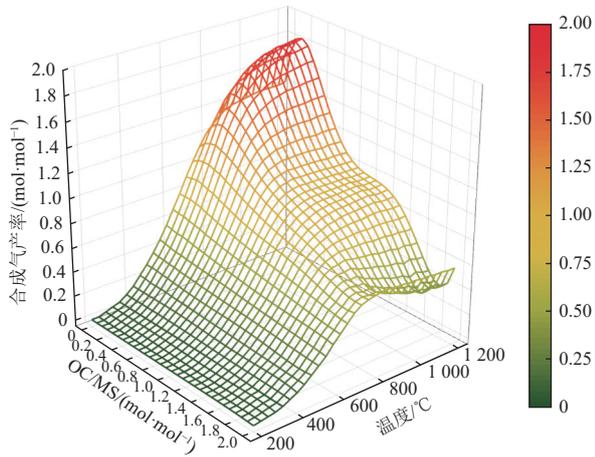


图 4 反应器温度与 OC/MS 对合成气产率的影响

Fig. 4 Effect of reactor temperatures and OC/MS ratios on syngas yield in CLG system

在 OC/MS 为 0.25 的条件下, 图 5 展示了 S/MS 对化学链水蒸气气化过程的影响。在实验过程中, 通过保持市政污泥模型物物质的量不变, 改变水蒸气的添加量来调控 S/MS。系统中市政污泥物质的量为 1 kmol, 初始时水蒸气量设定为 0 kmol, 然后逐步增加至 2 kmol。

由图 5(a)~(c)可知, 随着 S/MS 比值的增加, H₂ 与 CO₂ 的产率逐渐增加, 而 CO 的产率逐渐减小, 这是由于水蒸气的加入导致水汽变换反应(式(12))向右移动。此外, 虽然水蒸气的增加抑制了载氧体的还原反应(式(13)(14))的进行, 不利于 H₂ 的生成, 但在该阶段 H₂ 主要来源于水汽变换反应, 因此总体来看, H₂ 的产率仍呈上升趋势的。此外, 水蒸气的增加也进一步促进了市政污泥中的碳氢元素转化为气体产物。在图 5(d)中可以观察到, FR 内的碳转化率随着 S/MS 比值的增加而逐渐增大。然而, 当温度超过 900 °C 时, 随着水蒸气的增加, 碳转化率的变化幅度极其微小, 主要是由于当温度达到一定临界值时, FR 内的反应基本达到热力学平衡状态, 此时 S/MS 为 0 的碳转化率已达到 91.25%。同时, 过量水蒸气增加了系统的压力, 不利于焦炭的气化^[24]。如图 6 所示, 综合温度与 S/MS 的影响, 发现在 S/MS 为 2, 温度为 700 °C 时合成气达到最大产率 1.75 mol/mol。

基于热力学分析, 水蒸气的引入对生物质气化具有积极作用, 显著提高了气化过程的合成气

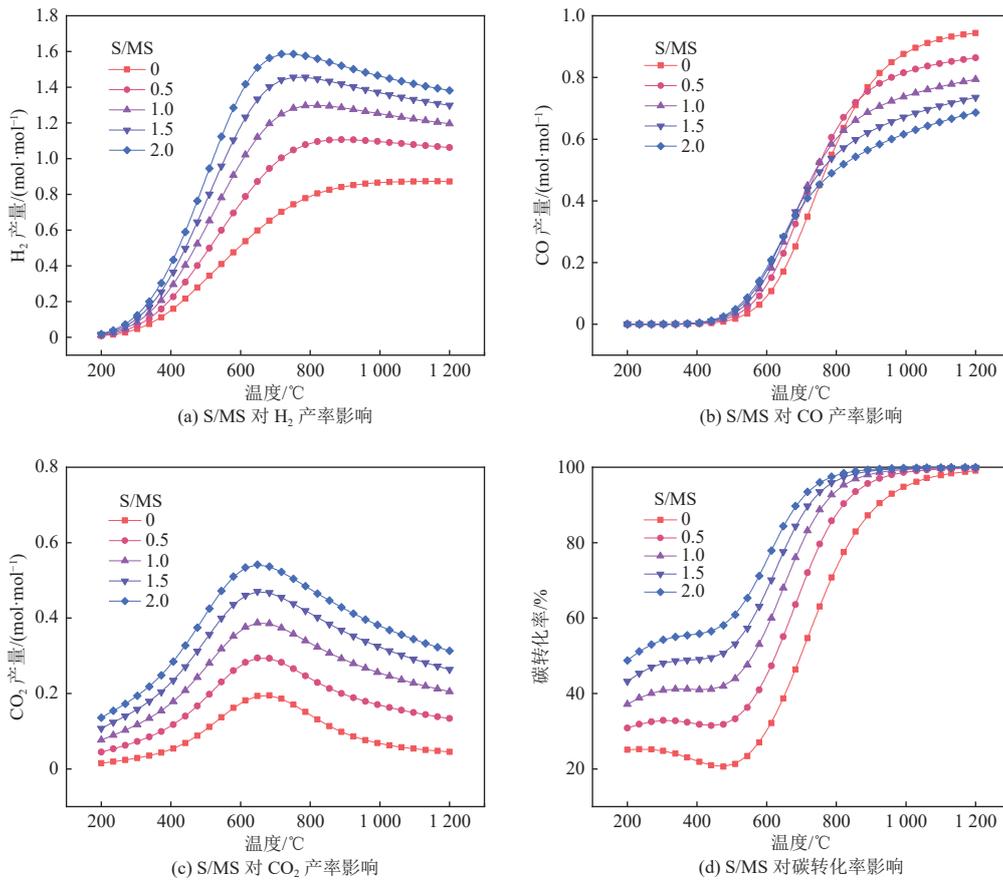


图 5 S/MS 对 CLG 系统的影响

Fig. 5 Effects of S/MS ratios on CLG system

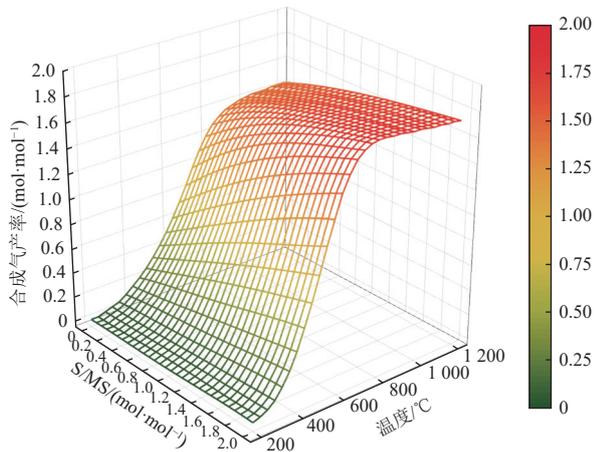


图 6 反应器温度与 S/MS 对合成气产率的影响

Fig. 6 Effects of reactor temperature and S/MS ratios on syngas yield in CLG system

产率,尤其提高了合成气中的 H₂/CO 比例,提升了合成气的品质,同时,一定程度上增加了气化过程的碳转化率。然而考虑到引入过量水蒸气会降低其反应效率,造成资源利用率降低,并且过量的水蒸气会降低 FR 内的温度降低 FR 内的温度,导致 CLG 过程不稳定。因此,本文将最优 S/MS 比值

设定为 0.5。

2.4 OC/MS 比对 FR 中含氮污染物的影响

市政污泥气化过程中,燃料中的氮元素首先转化为 NH₃ 和 HCN,然后进一步被反应器内载氧体氧化为氮氧化物。负责提供氧源的载氧体的添加量对 NH₃ 和 HCN 的氧化还原转化至关重要,因此,本节主要考察 NH₃ 和 HCN 在不同 OC/MS 比下的转化过程

如图 7 所示,当 FR 内不添加载氧体,即 OC/MS 为 0 时, NH₃ 与 HCN 含量并未发生任何变化。这主要是由于 NH₃ 与 HCN 很难在常压且无催化剂的条件下发生分解反应(式(16)(18))。随着 OC/MS 的增大,可以观察到 NH₃ 和 HCN 含量迅速下降,与此同时 N₂ 的含量迅速增加。当 OC/SM 增加至 0.05 时, NH₃ 和 HCN 含量基本下降至 0。这主要是由于随着 OC/MS 增加,FR 内氧源相应增加,促进了 NH₃ 和 HCN 的氧化还原反应(式(17)(19))。此外,载氧体 Fe₂O₃ 也可以作为催化剂有效地促进 NH₃ 和 HCN 的裂解反应(式(16)(18))。由图 7(b)可观察到,随着 OC/MS 的增大,

N_2 的选择性呈上升趋势, 当 OC/MS 达到 0.05 时, 其选择性接近 100%。与此同时, NO_x 的选择性始终接近 0, 这说明 NH_3 和 HCN 在 CLG 过程中基本完全转化为 N_2 , 这主要是因为 NH_3 和 HCN 中的氮元素为负价, N_2 中的氮元素为 0 价, 而 NO_x

中的氮元素都为正价, 在氧化还原反应中 NH_3 和 HCN 中-3 价的氮元素氧化成 NO_x 中的正价氮元素所需的能垒相较于氧化成零价要高得多, 也就是说, 在市政污泥 CLG 过程 NH_3 和 HCN 更倾向于生成 N_2 。

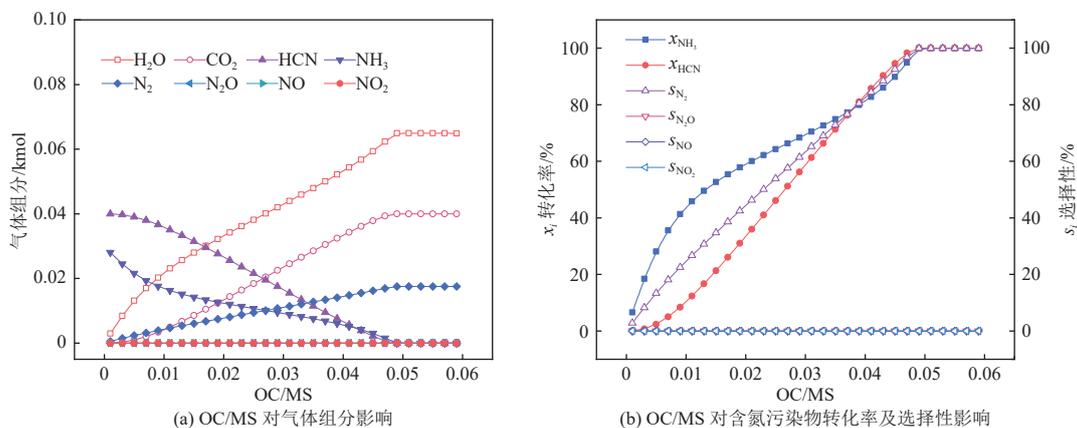
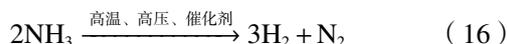


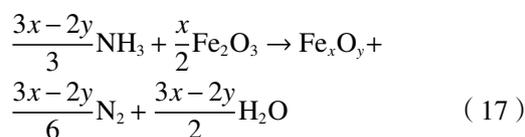
图 7 OC/MS 对 NO_x 前驱物转化过程的影响

Fig. 7 Effects of OC/MS ratios on conversion process of NO_x precursor

氨气分解反应:



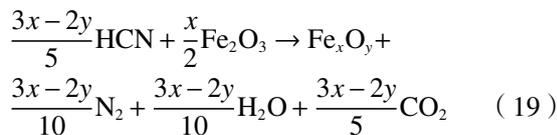
氨气氧化还原反应:



氰化氢分解反应:



氰化氢氧化还原反应:



根据以上分析可知, 当 OC/MS 达到 0.05 时, 在市政污泥 CLG 过程中 HCN 和 NH_3 基本可以完全定向转化为无污染的 N_2 。然而实际实验操作过程中, 载氧体不仅会氧化 NH_3 和 HCN , 还会与污泥有机组分气化产生的小分子气体发生反应。因此, 实际操作过程中的 OC/MS 应远大于 0.05。

2.5 温度对 FR 中产物的影响

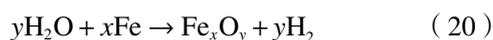
在化学链制氢阶段, 还原载氧体将通过与水蒸气的氧化还原反应恢复部分晶格氧, 并在该过程中放出大量热。该过程不仅为 FR 提供气化反应所需的部分晶格氧, 还提供了其所需要的热量。在 CLG 流程中, 载氧体既有提供氧源的作

用, 又有提供热源的作用。除此之外, 该过程还会生产高纯度的 H_2 。

热力学模拟过程中将压力设置为标准大气压。在 FR 中, 由于市政污泥中部分未转化的焦炭进入 SR, 因此在化学链制氢过程中会有少量焦炭参与反应, 导致 H_2 品质降低。本节探究 SR 中参数的影响, 目的是找到载氧体恢复晶格氧以及获得高纯度 H_2 的最佳条件参数。基于 FR 最佳条件, 即温度为 900 °C、OC/MS 为 0.25 以及 S/MS 为 0.5, 以该条件下的平衡组成设定 SR 内热力学模拟中的基础物相组分, 即 $n(Fe)=0.33$ kmol、 $n(FeO)=0.17$ kmol、 $n(C)=0.02$ kmol。

系统中水蒸气的添加量为 1 kmol, 初始时温度设定为 200 °C, 然后逐步增加至 1 200 °C。如图 8(a)所示, 温度对制氢反应器中各组分含量有显著影响。根据 Le Chatelier 原理, 高温会抑制放热反应正向进行, 随着温度的升高, 产物中的 H_2 含量呈现稳定下降的趋势, 从初始的 0.49 kmol 一直下降至 0.26 kmol。此外, 在大约 500 °C 时, 含碳杂质气体逐渐产生, 导致 H_2 纯度降低。这主要是因为高温促进了残余焦炭的气化反应, 从而产生了少量的 CO_2 和 CO , 使 H_2 纯度逐渐降低至 1 200 °C 时的 93.42%。

制氢反应:



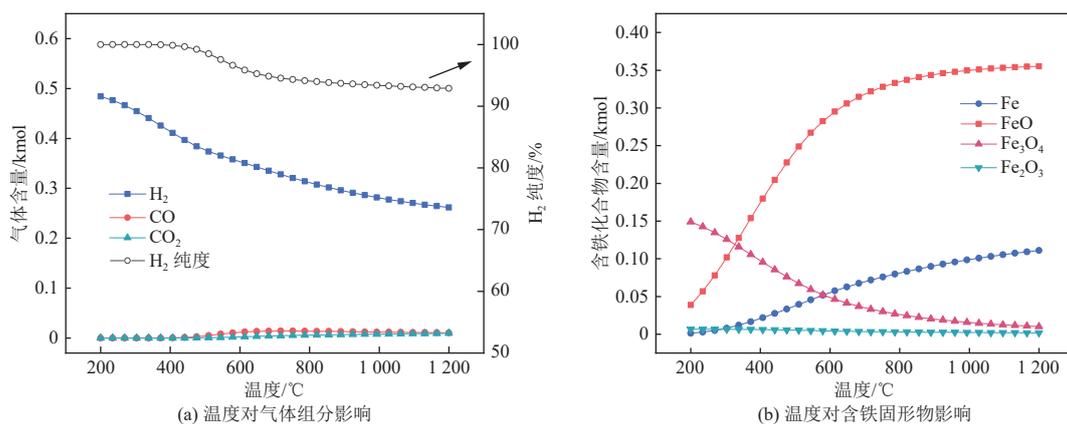


图 8 温度对 FR 系统的影响

Fig. 8 Effects of temperature on FR system

图 8(b)显示了产物中含铁化合物含量随温度变化的规律,可以观察到随温度的升高,FeO 的含量逐渐升高,而 Fe₃O₄ 的含量逐渐降低,这主要是因为低温下 FeO 的热稳定性较低,易分解为 Fe₃O₄。随着温度的升高,FeO 的热稳定性逐渐增强,不易发生分解,表现为含量上升。综上所述,较低的温度有利于制氢反应的正向进行,但过低的温度会影响到反应动力学,导致反应的速率过慢。在反应速率和产氢量之间进行权衡,本文选取 SR 的最佳温度为 600 °C。

2.6 水蒸气的添加量对 SR 的影响

图 9(a)为水蒸气添加量对 SR 内气体含量及 H₂ 纯度的影响结果。在水蒸气添加量从 0 kmol 到 2 kmol 过程中,SR 内主要发生 Fe 与水蒸气反应生成 H₂ 的制氢反应(式(20)),随着水蒸气添加量增加,H₂ 含量呈上升趋势。但是,在热力学的限制下,水蒸气无法全部被转化成 H₂,当水蒸气添加量为 2 kmol 时,H₂ 纯度达到 95.45%。影响 H₂ 纯度的主要原因与上一节相同,即 FR 内残余的焦

炭与水发生焦炭的气化反应(式(10)(11)),生成少量的含碳杂质气体。可以观察到,随着水蒸气添加量的增多,CO 含量有微弱的下降趋势,而 CO₂ 含量有微弱的上升趋势。这主要是由于反应系统中 H₂O 含量的增加,促使水汽变换反应(式(12))正向移动,使 CO 含量降低,CO₂ 含量增加。此外,杂质气体的互相转化并没有使 H₂ 的纯度受到太大的影响。

含铁的固相产物含量随水蒸气添加量的变化趋势如图 9(b)所示。可以观察到,随着水蒸气添加量的增大,FeO 的含量逐渐上升,而单质 Fe 的含量则逐渐下降。主要因为水蒸气的加入为系统中提供了氧化气氛,从而促使单质 Fe 被氧化为 FeO。然而系统中的 Fe₂O₃ 含量一直趋近于零,这是由于 H₂O 的氧化能力有限,不足以将单质 Fe 完全氧化为 Fe₂O₃。

基于热力学分析,水蒸气的加入会显著提高 H₂ 的产率和纯度,但当水蒸气添加量超过 1 kmol 后,随着 H₂O 添加量的增大 H₂ 产量趋于平稳。因

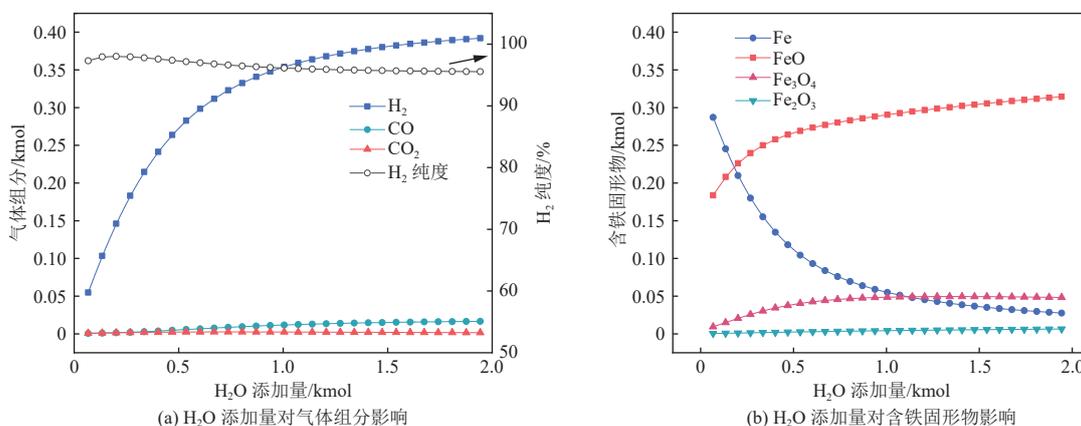


图 9 H₂O 添加量对 SR 系统的影响

Fig. 9 Effects of H₂O addition on SR system

此,综合考虑 H₂ 的产率及纯度,确定 H₂O 最佳添加量为 1 kmol。此时产氢量可达到 0.35 mol/mol H₂O。实际制氢系统中,当加入过量水蒸气时,除了会使制氢反应水平降低,造成资源浪费,还会带走大量热量,使 SR 内温度降低,影响制氢反应的稳定性。因此,在实际制氢系统中需精确控制 H₂O 的添加量,以保证化学链制氢过程能高效进行。

2.7 氧气添加量对 AR 的影响

在 AR 内,SR 中部分氧化的载氧体在氧气气氛下完全恢复其晶格氧;在此同时,也会放出大量热量,通过载氧体在反应器中的循环,在 CLG 系统中实现氧源与热源的双重循环。为找到载氧体恢复晶格的最佳条件参数以及载氧体中晶格氧的恢复路径,探究 AR 中载氧体随氧气添加量而变化的趋势。基于 SR 最佳条件,即温度为 600 °C、水蒸气的添加量为 1 kmol,以该条件的平衡组成设定空气反应器热力学模拟中的基础物相组分,即 $n(\text{Fe})=0.05 \text{ kmol}$ 、 $n(\text{FeO})=0.29 \text{ kmol}$ 、 $n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=0.05 \text{ kmol}$ 。AR 温度设定为 900 °C, O₂ 的添加量由 0 kmol 逐渐增加至 0.3 kmol。

O₂ 添加量对 AR 的影响如图 10 所示,当 O₂ 添加量 < 0.075 kmol 时,生成产物主要是 Fe₃O₄, 此时, Fe₃O₄ 的量随 O₂ 添加量的增加而逐渐增大,在 O₂ 添加量为 0.075 时达到最大;而 Fe 和 FeO 的量随之减小,在该阶段 Fe 和 FeO 被氧化为 Fe₃O₄;当氧气的添加量介于 0.075 kmol 和 0.125 kmol 时, Fe₃O₄ 的量迅速减小,而 Fe₂O₃ 量急剧增大,此时 Fe₃O₄ 被氧化为 Fe₂O₃;当氧气的添加量超过 0.125 时,超过 93% 的铁元素均被氧化成 Fe₂O₃, 这表明在制氢反应器中的部分氧化载氧体在 O₂ 气氛下可完全恢复其晶格氧。综上所述,载氧体恢复晶格氧的过程为 Fe→FeO→Fe₃O₄→Fe₂O₃。对

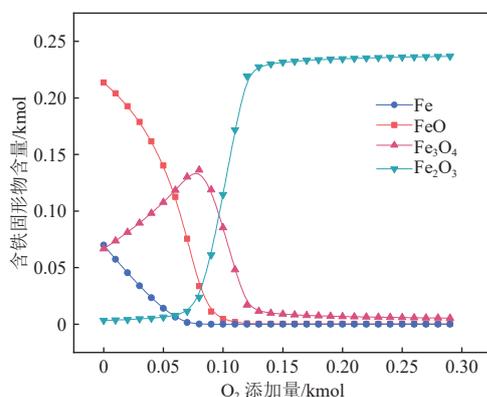


图 10 O₂ 添加量对空气反应器的影响

Fig. 10 Effects of O₂ addition on air reactors

应反应系统中 1 kmol 市政污泥模型物的添加量,确定 AR 中 O₂ 的最佳添加量为 0.125 kmol。

3 结 论

本文采用热力学模拟方法对市政污泥化学链气制氢系统进行了分析,通过改变反应器系统的运行参数确定了系统运行的最佳工况。实验的主要结论如下。

(1)在燃料反应器中,以碳转化率和合成气产率为主要评价指标,确定了反应系统的最佳工况条件,当温度为 900 °C, OC/MS 为 0.25, S/MS 为 0.5 时达到最佳条件。

(2)热力学分析表明, NO_x 前驱物中的氮元素在 CLG 反应过程中更倾向于转化为无污染的零价氮元素,即 N₂。当 OC/MS 为 0.05 时, NH₃ 和 HCN 可完全转化为 N₂。

(3)在制氢反应器中,产氢量随 H₂O 添加量增大而增加,然而考虑到热效率及经济因素,且过量的 H₂O 添加不利于化学链制氢流程。确定最佳反应温度为 600 °C、最佳 H₂O 添加量为 1 kmol。

(4)在空气反应器内,晶格氧的恢复过程为 Fe→FeO→Fe₃O₄→Fe₂O₃, 当氧气添加量大于 0.125 kmol 即可使其完全恢复晶格氧。

参考文献 (References):

- [1] 王天宇, 蒋文明, 刘杨. 含油污泥阴燃处理技术与进展 [J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1411-1423.
WANG Tianyu, JIANG Wenming, LIU Yang. Research and progress of smoldering combustion technology for oily sludge [J]. CIESC Journal, 2020, 71(4): 1411-1423.
- [2] ZHANG Linghong, XU Chunbao, CHAMPAGNE P. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment [J]. *Biore-source Technology*, 2010, 101(8): 2713-2721.
- [3] CHO D W, KWON E E, KWON G, et al. Co-pyrolysis of paper mill sludge and spend coffee ground using CO₂ as reaction medium [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 572-579.
- [4] 杨裕起. 城市污泥处理处置技术研究进展 [J]. 化工设计通讯, 2020, 46(2): 223+231.
YANG Yuqi. Research progress of municipal sludge treatment and disposal technology [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2020, 46(2): 223+231.
- [5] GONG Zhiqiang, ZHANG Haoteng, LIU Chang, et al. Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of oil sludge with different additives [J]. *Journal of Thermal Science*, 2021, 30(4): 1452-1467.

- [6] 王延涛, 梁财, 周群, 等. 凹凸棒石镍基催化剂对污泥气化焦油催化裂解的特性分析 [J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3895-3902.
WANG Yantao, LIANG Cai, ZHOU Qun, et al. Analysis of catalytic cracking of sludge gasification tar over palygorskite nickel-based catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(10): 3895-3902.
- [7] 张臻荣, 黄亚继, 王新宇, 等. 燃气锅炉污泥气化气体燃烧过程数值模拟 [J]. 动力工程学报, 2021, 41(10): 824-832.
ZHANG Zhenrong, HUANG Yaji, WANG Xinyu, et al. Numerical simulation of combustion process in a gas-fired boiler with sewage sludge gasified gas[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2021, 41(10): 824-832.
- [8] SONG Tao, SHEN Laihong, XIAO Jun, et al. Nitrogen transfer of fuel-N in chemical looping combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(3): 1286-1295.
- [9] FAN L S, LI Fanxing. Chemical looping technology and its fossil energy conversion applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(21): 10200-10211.
- [10] LIN Yan, WANG Haitao, FANG Shiwen, et al. Chemical looping combustion of lignite using iron ore: C-gas products (CO₂, CO, CH₄) and NO_x emissions[J]. *Energy*, 2022, 256: 124602.
- [11] WEI Guoqiang, WANG Haitao, ZHAO Weina, et al. Synthesis gas production from chemical looping gasification of lignite by using hematite as oxygen carrier[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 185: 774-782.
- [12] HUANG Zhen, ZHENG Anqing, DENG Zhengbing, et al. *In-situ* removal of toluene as a biomass tar model compound using NiFe₂O₄ for application in chemical looping gasification oxygen carrier[J]. *Energy*, 2020, 190: 116360.
- [13] WEI Guoqiang, ZHOU Huan, HUANG Zhen, et al. Reaction performance of Ce-enhanced hematite oxygen carrier in chemical looping reforming of biomass pyrolyzed gas coupled with CO₂ splitting[J]. *Energy*, 2021, 215: 119044.
- [14] WEI Guoqiang, YANG Ming, HUANG Zhen, et al. Syngas production from lignite *via* chemical looping gasification with hematite oxygen carrier enhanced by exogenous metals[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124119.
- [15] 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 Genyang, GU Jing, YANG Qiu, 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.
- [16] 邓征兵, 黄振, 郑安庆, 等. 铁基载氧体的污泥化学链气化过程中氮迁移热力学模拟与实验研究 [J]. 新能源进展, 2019, 7(3): 199-206.
DENG Zhengbing, HUANG Zhen, ZHENG Anqing, et al. Thermodynamic analysis and experimental study of nitrogen migration during the sludge chemical looping gasification using iron-based oxygen carriers[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2019, 7(3): 199-206.
- [17] CHEN Fangjun, YANG Shiliang, HU Jianhang, et al. *In situ* catalytic pyrolysis of municipal sewage sludge under calcined copper slag: Thermokinetic analysis and real-time monitoring of evolved gases[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(43): 14381-14390.
- [18] LU Chunqiang, XU Ruidong, MUHAMMAD I K, et al. Thermodynamic evolution of magnetite oxygen carrier *via* chemical looping reforming of methane[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 85: 103704.
- [19] YANG Qian, YAN Ming, ZHANG Leiyou, et al. Thermodynamic analysis of chemical looping coupling process for coproducing syngas and hydrogen with *in situ* CO₂ utilization[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 231: 113845.
- [20] CERQUEIRA P, SORIA M A, MADEIRA L M. Hydrogen production through chemical looping and sorption-enhanced reforming of olive mill wastewater: Thermodynamic and energy efficiency analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 238: 114146.
- [21] 黄振, 刘帅, 李德波, 等. 基于 Fe₂O₃ 载氧体的生物质化学链气化热力学模拟研究 [J]. 太阳能学报, 2017, 38(5): 1421-1430.
HUANG Zhen, LIU Shuai, LI Debo, et al. Thermodynamic investigation on biomass chemical looping gasification with Fe₂O₃ oxygen carrier[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2017, 38(5): 1421-1430.
- [22] LEE D, NAM H, KIM H, et al. Experimental screening of oxygen carrier for a pressurized chemical looping combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 218: 106860.
- [23] HUANG Zhen, HE Fang, ZHU Huangqing, et al. Thermodynamic analysis and thermogravimetric investigation on chemical looping gasification of biomass char under different atmospheres with Fe₂O₃ oxygen carrier[J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 546-553.
- [24] WANG Kun, YU Qingbo, QIN Qin, et al. Thermodynamic analysis of syngas generation from biomass using chemical looping gasification method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(24): 10346-10353.