

2060 碳中和



王翠苹 教授
山东科技大学

王翠苹,教授,博士生导师,2005年毕业于清华大学,获动力工程及工程热物理工学博士学位;2010—2011年,于英国谢菲尔德大学做访问学者。从事燃烧源污染防治、有机固废化学链转化、储能材料开发等方面研究工作。青岛崂山区拔尖人才(山海英才),宁夏自治区特聘专家。中国高等教育学会工程热物理专委会理事,国际燃烧学会会员,山东省节能协会理事。主持完成国家重点研发计划项目子课题、国家自然科学基金面上项目等10余项,在研国家自然科学基金面上项目、国家黄河生态保护联合研究中心专项课题等项目4项。发表学术论文80余篇,在 *Fuel*、*Chemical Engineering Journal*、*Energy Conversion and Management*、*Fuel Processing Technology*、*Energy* 等著名学术期刊发表SCI论文30余篇。获国家发明专利16项,获山东省科学技术三等奖、青岛市技术发明三等奖、山东省高等学校科技成果奖三等奖、中国颗粒学会自然科学二等奖等奖项。

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

孙国震¹,安泽文²,陈岩明¹,梁文政¹,王 坤¹,常国璋¹,王翠苹¹,岳光溪^{1,3}

(1.山东科技大学 土木工程与建筑学院 清洁能源实验室,山东 青岛 266590;

2.青岛科技大学 化工学院,山东 青岛 266044;3.清华大学 能源与动力工程系,北京 100083)

摘 要:双碳目标背景下,我国积极推进高湿污泥/生物质资源化技术的发展和应。化学链技术作为一种新兴的能源利用方法,在处理有机固废方面得到了广泛应用研究。概述了高湿污泥与农林废弃物常用处置技术及化学链气化技术研究现状,着重归纳了化学链气化过程中灰分与水分对气化特性影响的研究进展。载氧体作为化学链技术中关键的一环,其应用研究已取得丰硕成果,在众多载氧体中,铁基载氧体因其低成本与较高的载氧能力成为化学链气化最受关注的载氧体,但其反应活性较低,需掺杂 Ni、Ca、K 等元素进行改性。污泥和生物质的灰分及水分对于气化产物和气化效率有双向影响,甚至影响 NO_x 排放。污泥/生物质灰分中含有的 K、Ca 等氧化物有助于提高载氧体活性,但反应速率太高会造成载氧体局部烧结,继而降低载氧体活性;循环的灰分与气相充分接触,对气体重整具有一定催化作用,从而提高了合成气品质。尽管污泥/生物质中水分析出吸收大量热量,但部分水蒸气和载氧体协同促进碳气化反应从而提高了 H_2 生成率,提高富氢燃气品质;水蒸气作为气化剂过量供给时, CO_2 产量明显增加,降低了合成气品质。因此,污泥和生物质在化学链气化过程中须利用灰分和水分正向影响以提高气化效率,控制循环灰量和水分析出速率是关键途径。

关键词:高湿污泥;生物质;化学链气化;铁基载氧体;灰分;水分

中图分类号:TQ546 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2023)09-0001-13

收稿日期:2022-10-12;责任编辑:白娅娜

DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CN22101201

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52076125);山东省重点自然科学基金资助项目(ZR2020KE040)

作者简介:孙国震(1998—),男,山东潍坊人,硕士研究生。E-mail:290823722@qq.com

通讯作者:王翠苹(1969—),女,河北景县人,教授,博士。E-mail:wangcuiping@tsinghua.org.cn

引用格式: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.

SUN Guozhen, AN Zewen, CHEN Yanming, 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.



移动阅读

Research progress on sludge/biomass chemical looping gasification and ash-moisture influence on gasification characteristics

SUN Guozhen¹, AN Zewen², CHEN Yanming¹, LIANG Wenzheng¹,

WANG Kun¹, CHANG Guozhang¹, WANG Cuiping¹, YUE Guangxi^{1,3}

(1. Clean Energy Laboratory, College of Civil Engineering and Architecture, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Chemical Engineering Institute, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266044, China; 3. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100083, China)

Abstract: The development and application of high-wet sludge/biomass resource technology are recently promoted in China under the backdrop of the dual carbon target. Chemical looping technology, as an emerging method for energy utilization, has been widely applied in the treatment of organic solid waste. The research status of the commonly used disposal technologies of high-wet sludge and agroforestry waste and chemical looping gasification were summarized. The research progress on the influence of ash and moisture on gasification characteristics during chemical looping gasification process was emphasized and summarized. The oxygen carrier, as a crucial component in chemical looping technology, has been achieved abundant research results. Iron-based oxygen carrier is one of the most concerned oxygen carriers among various oxygen carriers in chemical looping gasification because of their low cost and high oxygen-carrying capacity. However, its reaction activity is relatively low, which needs to be modified by doping Ni, Ca, K and other elements. The ash and moisture in the sludge have bidirectional effects on the gasification products and gasification efficiency, and even affect the NO_x emission. The oxygen carrier activity can be improved due to the K and Ca oxides contained in sludge/biomass ash, but the increase of reaction rate will lead to local sintering of oxygen carrier, thereby reducing the oxygen carrier activity. The circulating ash is in full contact with the gas phase, which has a certain catalytic effect on gas reforming, thus improving the quality of syngas. Although the release of moisture from sludge/biomass absorbs a large amount of heat into vapor, a moderate amount of water vapor and oxygen carrier co-participate in the reaction of carbon conversion into syngas of rich H_2 , which promotes the quality of hydrogen-rich gas. When water vapor is excessively supplied as a gasification agent, CO_2 production increases greatly and the syngas quality is reduced. Therefore, the positive effects of ash and moisture should be used to improve the gasification efficiency of high wet sludge and biomass in the process of chemical looping gasification, in which the control of circulating ash amount and moisture release rate is the key way.

Key words: high-wet sludge; biomass; chemical looping gasification; Fe-based oxygen carrier; ash; moisture

0 引言

随着我国社会经济不断发展,生产生活过程产生的有机固废不断增加,其中市政污泥与农林废弃物占比很大。这些有机固废的存放和处置,如焚烧、填埋都会带来极大的环境污染问题,释放大量的 CO_2 , 成为制约我国经济可持续发展^[1] 的重要因素。在碳达峰、碳中和战略背景下,开发低碳或具有碳捕集功能的资源化技术成为市政污泥处置最迫切的任务。近年来,国内外在污泥与生物质资源化方面的研究取得了丰硕成果,新技术不断投入应用,利用宏观碳中性的农林废弃物调节市政污泥后热化学处理是可行途径之一^[2]。污泥与生物质的化学链气化技术已受到广泛关注,其气化气品质主要通过反应器工艺改善及载氧体改性 2 方面进行,化学链气化工艺改善主要表现为经济效率提高^[3-4], 选择并改性载氧体目的在于提高反应性,防止产生烧结,以改善气化合成气品质^[5-6]。灰分作为污泥与生物质燃烧过程中必然产物之一,其成分对于气化特性的影响备受关注。而污泥与生物质原料往往含水率高,传统处理方法一般都需脱水干化,不仅耗时还增加

了能源消耗,因此,提高自身含水利用,如成为气化剂,则灰分和水分对气化特性的影响成为进一步研究的热点。

基于现有研究成果,笔者归类分析市政污泥与生物质的处置技术,综述了高湿污泥及多种生物质化学链气化研究,着重于其灰分和水分对气化特性的影响,通过论述研究过程中的不足,为后续高湿污泥化学链气化提供思路与技术参考。

1 市政污泥与生物质处置现状

1.1 市政污泥处置现状

污泥是污水处理过程中的主要产物,是一种由有机质、微生物菌体、原生动物虫卵、无机颗粒和胶体等组成的极其复杂的非均匀体,含水率超过 80%^[7]。随着城市化进程发展,我国市政污泥产量逐年增多,据统计^[8],2021 年我国城市污水处理厂 2 827 座,污水年处理量 611.89 亿 m^3 ,年干污泥产量达 1 423 万 t。

目前我国污水处理厂处置污泥的方法主要有焚烧、填埋、碳化、干化等^[9]。李雄伟等^[10]认为污泥填埋和堆肥处理易造成二次污染,焚烧会产生二噁英

等有毒气体;而干化处理过程能耗巨大,不仅增加处理成本,还造成环境污染^[1]。欧洲、美国、日本与北京、广州等地污泥处理方法以填埋和焚烧为主,欧美国家更是将资源利用和热能回收作为最高准则^[11]。近年来,国内外学者对城市污泥气化技术进行大量研究^[12],通过移动床、流化床和回转炉等技术进行污泥气化,达到中试规模和示范工程。等离子体气化是较热门的新型气化技术,等离子体具有高温、高焓、高能量密度等独特优势。祁华清等^[3-4]提出了几种污泥/生物质等离子体气化制氢新工艺,对焓效率、经济效益和 H_2 产率进行综合分析,结果表明,等离子体气化工工艺氢生产能力很高且相对投资成本比常规工艺普遍降低。与污泥焚烧相似,气化前的干化预处理,使污泥气化不具备优越的经济性,这是制约市政污泥热化学转化的重要因素。因此,高湿污泥直接资源化的沼气化技术,制取的生物燃气用于燃气轮机与蒸汽联合循环,热效率高,在我国得到推广,但系统投资巨大,且沼渣和沼液用于农肥时,重金属浓度有严格限制^[13-14]。干化能耗和引起的气液固污染成为污泥处置的难题。高湿污泥的水热解预处理也引发关注,反应釜内升温时污泥游离水气化造成釜内自升压,将污泥中结合水挤压出来成为游离水。由于处理后液固分层的污泥通过压滤即脱除大部分水分,不仅降低了干化能耗也实现了氮、氯和重金属等多污染物协同脱除,是很有前景的污泥处置方式^[15]。但水热解是非连续化生产,生产规模有限。可连续性大规模进行高湿污泥清洁转化技术仍是污泥处置的研究方向。

1.2 生物质处置现状

代表性的生物质有秸秆、木屑、动物粪便等。生物质具有环境友好性且数量丰富,被认为是提供大量有用能源的最重要可再生能源之一^[16-17]。生物质是唯一含碳的可再生能源,对其进行高效利用是国际能源领域热点^[18]。因可再生的特性使其生命周期为一个封闭碳循环,利用过程不会对环境产生净 CO_2 排放^[19]。对废弃生物质进行资源化利用已成为我国实现碳中和的战略目标^[20-21]。

目前农业废弃物大规模利用方法主要有堆农肥、直燃、制饲料、碳材料利用等^[22],并未充分发挥生物质的清洁性和经济性优势。LEE 等^[23]介绍了生物质热化学转化为清洁燃料或化学品工艺的研究进展,包括不同型式反应器与催化剂的性能比较,综合分析了热化学转化在生物质利用方面的优势。MCKENDRY^[24]研究表明,木屑、油菜、谷类等生物质更适合气化或生产液体燃料。SAIDUR

等^[25]对生物质各种热化学转化进行热力学分析,发现气化是生物质处理的最有效方法。因此,气化处理路线有更多研究价值和广阔的应用前景,截至2002年,欧洲和北美地区已经有近100个生物质气化和热解装置^[26]。有关生物质热解气化的文献和综述较多,快速抑制和脱除气化焦油、提高燃气品质仍是难以克服的问题,这里不多赘述。

2 污泥与生物质化学链气化研究现状

2.1 化学链气化技术

化学链技术的概念最早由德国科学家 RICHTER 和 KNOCH^[27] 于1983年提出,其原理如图1所示。整个化学链系统由空气反应器、燃料反应器2个反应器组成。与传统燃烧技术相比,化学链燃烧不需富氧气体,燃烧所需氧由载氧体的晶格氧提供。氧化态的载氧体在燃料反应器中与燃料反应后进入空气反应器中被空气氧化,之后进入燃料反应器中提供晶格氧,实现化学链循环。随着研究不断深入,化学链技术已有众多分支,根据目的不同可分为化学链燃烧(CLC)、化学链气化(CLG)、化学链制氢(CLHG)等。

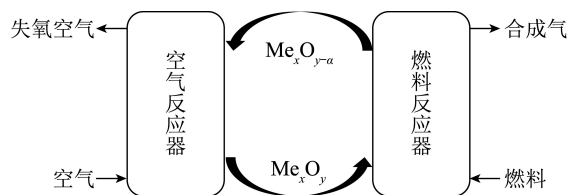


图1 化学链气化原理

Fig.1 Schematic diagram of chemical looping gasification

相比化学链燃烧,化学链气化不需燃料进行充分燃烧反应,而通过调节晶格氧与燃料比值,在相对较高的压力与温度下限速燃烧,使燃料与载氧体发生部分氧化还原反应,从而得到富含 H_2 、 CO 的合成气^[28-29]。与其他气化方法相比,化学链气化技术不需空气分离装置,大幅降低了气化系统的运行成本;其次,载氧体在空气反应器中被氧化时,产生大量反应热,这部分热量随载氧体进入燃料反应器中用于燃料热解,因此无需外来热源即可实现系统自热平衡^[30];载氧体在循环过程中不仅起到载热载氧的作用,还对燃料热解起催化作用,实现燃料高效热解,制取高品位合成气。

因此,化学链气化作为一种绿色高效的热点技术,其应用于市政污泥和生物质气化的理论研究已经取得重要进展。有机固废化学链气化过程中,灰分、水分对载氧体以及气化反应的影响尚需要细致分析。

2.2 污泥化学链气化

污泥气化研究的主要目的是提高合成气产物中 H_2/CO 产率,通常从改善气化工工艺与载氧体选择 2 方面开展工作。其中载氧体介质的选择是关键,并通过提高其定向选择性来提高目标气体组分比重,提升合成气品质。

性能优良的载氧体需具有足够高的氧质量分数、较高的反应速率、对生物质燃料有较高的转化率、良好的机械强度及抗高温能力、不产生积碳、对环境无害及成本较低^[31]。铁基载氧体基本满足上述要求,被广泛应用于污泥、生物质的化学链气化。因此,廉价易得的赤铁矿成为研究热点,陈倩文等^[5]在小型流化床上考察了温度、氧碳比等条件对污泥气化特性的影响以及赤铁矿连续循环过程物化性能的演变。结果表明,赤铁矿显著提高了污泥的气化效率和碳转化率,且在长时间运行中赤铁矿表现出良好的反应活性。HUANG 等^[6]研究了赤铁矿在化学链气化中的作用,得到污泥与赤铁矿氧载体的最佳质量比为 0.33。单纯的铁基载氧体在载氧量和抗烧结性等方面具有一定缺陷,掺杂改性被认为是有效的改善手段。如富含铁氧化物的铜渣,所含 2 种金属氧化物均可用做化学链技术的载氧体^[32]。但铜渣的反应性较差,煅烧铜渣可通过掺杂 NiO 进行改性,NiO 的存在明显提高了铜渣的反应性,促进污泥转化^[33]。炼钢行业主要副产品的钢渣,其主要成分是 Fe_2O_3 、CaO、MnO 等,因此具有载氧体的属性,钢渣作为载氧体用于化学链气化的可行性得到证实^[34],ZHANG 等^[35]对比 2 种钢渣(碱性氧气炉渣、电弧炉渣)发现,2 种钢渣都有很好的载氧性能,且碱性氧气炉渣载氧性能高于电弧炉渣,但循环能力略差。除铁基载氧体外,钙钛矿载氧体是常见的用于气化的另一种氧载体。REN 等^[36]将废锰砂滤料用作新型锰源,与 $Ca(OH)_2$ 结合制备的钙钛矿氧载体,在气化试验中表现出良好的稳定性、耐磨性,合成气产率高,是化学链气化工工艺中最具前途的载氧体。本身含有 Ni 元素的电镀污泥也具有载氧体作用,HAN 等^[37]将电镀污泥作为印染污泥的载氧体,发现加入电镀污泥显著提高了印染污泥气化率,加速了气化进程,在 900 ℃、污泥质量比为 1:1 时,印染污泥的碳转换率达 89.93%。

由于市政污泥来源于生活废水处理,其成分复杂,气化处理时需考虑有毒气体排放及重金属污染,主要污染物有 NO_x 、HCl 气体和二噁英等。邓征兵等^[31]研究发现, Fe_2O_3 能显著促进 NO_x 前驱物的氧化和裂解而主要生成 N_2 ,几乎无 NO_x 生成,因此烟

气中 NH_3 和 HCN 产率分别下降 32% 和 62%。对于含氯元素的污泥,单纯的铁基载氧体不能有效去除 HCl 气体,但可通过负载 Ca、K、Na 离子与 HCl 反应生成稳定的氯化物,生成的氯化物不会与 O_2 反应造成二次污染^[38]。而对于二噁英排放,基于钙基载氧体的化学链气化可有效限制二噁英的产生^[39]。王坤等^[40-41]进行了铁基载氧体表面污泥气化试验和分子动力学模拟,确定氧碳比为 1.5 时,生成的合成气中 H_2 体积分数为 40%,CO 体积分数为 15%,碳转换率达 65%,由分子动力学模拟解释了污泥中硫元素的迁移机制;无载氧体,硫原子以硫醇形式存在时,热解过程中 S—H 键较易断裂,硫原子与多个碳原子成 C—S 键而进入大分子碳链中,以直链形式稳定存在;而硫原子以硫酚形式存在时,S—H 键断裂后,硫原子易与碳链成环形成噻吩硫结构或 8 元环结构,也可稳定存在;而载氧体的存在明显降低了 C—S 键的稳定性,激励硫的释放。对于干化污泥的化学链气化,理论研究逐步成熟,工程应用正向中试规模发展。而高湿污泥水分带入及灰分的影响特性,正成为下一步研究课题。

2.3 生物质化学链气化

生物质因高挥发分、低灰分及低硫且产物生物质焦反应性较好^[42]等优势,目前生物质化学链气化的研究较多,受到更多关注。

2.3.1 秸秆化学链气化

HU 等^[43]进行了稻秆化学链气化的相关研究,以双金属铁钙氧化物作为载氧体,研究了铁钙比、温度以及载氧体多循环性能的影响,结果表明,双金属铁钙氧化物 $Ca_2Fe_2O_5$ 具有高氢选择性,但循环耐久性较差,经过 5 次循环后,产氢量由 23.07 mmol/g (以生物质计)降至 18.09 mmol/g。HU 等^[44]采用 Fe_2O_3/Al_2O_3 作为载氧体,考察了不同试验条件下稻草的化学链气化性能,发现铁基载氧体是稻草秸秆化学链气化很好的选择。

YAN 等^[45-46]对玉米秸秆气化过程进行动力学分析,将玉米秸秆主要反应分为 3 个阶段:热解阶段(200~500 ℃)、气固反应阶段(500~700 ℃)和固固反应阶段(700~1 100 ℃)。铁基载氧体在各阶段具有不同催化效果,在热解段,铁基载氧体降低了失重峰值,抑制挥发分析出;气固反应段,铁基载氧体参与氧化还原反应,样品质量略下降;固固反应段,热解焦炭与铁基载氧体在高温下反应,样品质量持续下降,可见铁基载氧体表现出良好的活性。庞赟估^[47]以玉米秸秆为气化制氢原料,探究了 3 种廉价矿物质 Fe_2O_3 、CaO 和 Na_2CO_3 作为添加剂对产氢性

能的影响,3种载氧体都有一定催化效果,从催化产氢效果来说 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$ 。张天朋等^[48-49]研究了 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合载氧体对玉米秸秆化学链气化的反应机理,研究表明, CaO 添加量可能是气体成分波动的主要因素,主要是因为 CaO 可促进气化过程中焦油分解为 H_2 和小分子的芳香烃,但较多的 CaO 也会附着在载氧体表面,导致 CO 和 CH_4 含量降低, $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 物质的量比为 2 时, $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合载氧体在玉米秸秆化学链气化反应中活性较强,发挥携带晶格氧、催化焦油裂解、吸收 CO_2 的作用较强, H_2 与 CO 总占比达到 75.4%, 且 H_2/CO 体积比为 1.68。对于玉米秸秆气化工工艺,使用 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合氧载体可显著提高 H_2 生成率,同时降低温室气体排放率。复合铁基载氧体对于麦秆优良的催化气化,取决于其良好的晶格氧活性和选择性,提高了麦秆的化学链气化效率^[50]。因此,秸秆类生物质的化学链气化优选复合铁基载氧体。

2.3.2 藻类化学链气化

与其他植物相比,藻类物质中纤维素(木质素)等含量相对较低,不需通过预处理降低纤维素(木质素)含量^[51]。藻类生物质占用的种植区域少,不会与粮食作物竞争土地^[52],具有作为生物质燃料的天然优势。

LIU 等^[53-55]在固定床反应器中研究了 2 种铁酸钙(CaFe_2O_4 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)载氧体对微藻的化学链气化反应,加入氧载体改善了合成气性能,但产生了更多 CO_2 ,加入适量 CaO 与蒸汽可有效提高微藻气化效率;试验表明铁酸钙 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 对合成气生产选择性很高,780~1 200 $^{\circ}\text{C}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 与碳反应而不与 H_2/CO 反应,因此适用于微藻化学链气化。此外,钙钛矿结构的载氧体通过加入不同掺杂剂可具有氧化还原可调性,对于提高微藻合成气产率有积极影响,且具有多循环相对稳定的优点,是一种很有前途的载氧体^[56-57]。

此外,微藻气化前的预处理与气化系统研究也受到关注,涉及生产成本和产气效率。如用微波预处理微藻可有效促进微藻的化学链气化反应^[58]。对于藻类产气系统,国外学者大多以能效作为系统的设计准则,国内研究相对较少。ZAINI 等^[59]利用 Aspen Plus 软件建立了气化-热电联产系统,该系统以氧化铁作为载氧体,以高含水量褐藻为原料生产 H_2 为燃料进行热电联产,从技术和经济性角度证实都可行。NURDIWATI 等^[60]提出了一种基于超临界水热化学链气化微藻高效制氢,继而转化为甲基环己烷的新系统。该系统可以实现自热平衡,其制

氢效率可达 45.3%。AZIZ 等^[61-62]在藻类制氢系统基础上,将 H_2 与高纯 N_2 合成 NH_3 ,实现 NH_3 与电力联产,同时实现 CO_2 负生产,再次提高藻类制氢系统的能量利用率。藻类气化并合成 NH_3 的系统,即使不对藻类进行脱水预处理,该系统总能效仍较高^[63]。从技术经济角度,藻类原料成本是合成气生产成本的主要因素^[64],降低藻类生产和收集成本是提高经济效益的基本保障。

2.3.3 木屑化学链气化

铁基载氧体在木屑气化试验中应用最广泛。ZENG 等^[65]在双流化床气化炉中以铁矿石为载氧体,考察了温度、蒸汽/生物质比等因素对于木屑化学链气化的影响, H_2 产率达 0.279 m^3/kg ,而 H_2/CO 合成气比值受反应器温度、蒸汽/生物质比影响显著,随反应器温度升高,产自燃料反应器的合成气比值平稳增加,蒸汽反应器产出的合成气比值迅速增加,蒸汽/生物质比加快了蒸汽反应器中反应的进行,提高了输送至燃料反应器的蒸汽量,从而提高了 H_2/CO 合成气比值。WANG 等^[66]以天然锰铁矿石为载氧体,在鼓泡流化床中进行了木屑的化学链气化,在不同操作参数下确定气化过程三相产物分布,随反应温度升高,气体产量增加,而液体和固体含量降低。XU 等^[67]采用热重分析方法研究了以富含 Fe_2O_3 污泥灰为氧载体的松木木屑直接化学链气化的热特性和动力学参数。TGA 结果表明,污泥灰、污泥灰比率、气化温度等对三相产物产率、合成气浓度和气化性能有重要影响。MOHAMED 等^[68]还利用 Aspen Plus 软件开发了木屑化学链气化联合循环模型,该模型以赤铁矿为载氧体,在串行流化床中进行木屑气化模拟,确定了对合成气质量和数量有重大影响的关键参数,从而优化气化过程。

木屑化学链气化中铁基载氧体反应性较弱,多次循环后易烧结^[69]。在铁基氧载体上负载适量 NiO 可提高活性,促进气化反应进行。对于 Fe/Ni 双金属载氧体,适当比例的碱金属改性可促进气化反应,合成气中 H_2 体积分数由 43.06% 提高至 47.83%^[70]。与单纯 Fe_2O_3 和 CaO 相比, Fe_2O_3 - CaO 复合载氧体用于木屑化学链气化时表现出更好的气化活性。原因在于 Fe_2O_3 可为木屑气化提供晶格氧,而 CaO 在温和温度下起到吸收 CO_2 和催化作用,在高温下将焦油转化为合成气的双重作用^[71]。

通常生物质气化的焦油浓度较高,抑制焦油或转化其为小分子组分的研究具有重要意义。XIAO 等^[72]提出了一种新型的解耦双回路气化系统,在该系统中包括 3 个反应器,即燃料反应器、焦油重整器

和燃烧器。以松木屑为原料,煅烧橄榄石为载体进行水蒸气气化试验,通过提高重整反应器温度,焦油产率明显下降,干气产率增加。用于焦油的催化裂解,天然铜矿比铁基载氧体(如赤铁矿)表现出更好的氧化还原能力和高反应活性,这是因为铜矿石可促进焦油二次分解,对焦油裂解起催化作用,降低焦油含量以净化合成气^[73]。

2.4 污泥与生物质共化学链气化

污泥与生物质同富含有机质,可通过化学链气化手段将其转化为可燃合成气。代表性污泥与生物质的工业分析见表 1。可知污泥与生物质成分差别在于二者挥发分和灰分相反。因此有学者建议二者掺混气化可能具有互补性,有望得到更高品质的合成气。

表 1 不同污泥/生物质工业分析^[74-77]

Table 1 Proximate analysis of different sludge/biomass^[74-77]

样品	$M_d/\%$	$V_d/\%$	$FC_d/\%$
污泥	市政污泥	50.29	39.22
	工业污泥	48.89	44.76
	印染污泥	56.95	43.05
生物质	杨木	1.30	83.65
	水杉	0.78	82.47
	椿木	5.35	80.04

因成分的差异性,秸秆类生物质与污泥的热解特性差异显著,而共热解过程存在复杂的交互影响,各参数呈非线性规律^[78]。污泥与木屑掺混后,出现明显协同作用,污泥失重峰向低温段移动,促进污泥在低温条件下热解^[79]。随秸秆掺混比例增加,污泥与秸秆共热解后残碳气化平均反应速率逐渐提高,说明加入生物质有利于改善残碳在高温区的气化特性^[2]。AKKACHE 等^[80]研究了废木材、芦苇、橄榄渣等与废水污泥掺混气化,通过残渣组分进行污染物排放预测。结果表明,污泥与 3 种生物质掺混气化都有较好的燃气收率,相比纯污泥气化成合成气热值提高,但橄榄渣导致更多污染物排放。园艺废弃物与干污泥掺混后以蒸汽为气化剂在高温时协同作用显著,提高 H_2 产率,这可能由于污泥中铁类物质的还原与蒸汽的氧化反应导致^[81]。

综上可知,国内外学者对生物质与污泥化学链气化研究集中在载氧体改性。铁基载氧体应用最广泛,气化用污泥和生物质燃料大多为干燥原料,该技术已进入中试规模。对于生物质/污泥共热解过程的协同作用、污泥中重金属的迁移路径、灰分的复杂影响、污泥中水分的作用机制等也开展了专门研究,成为近期研究重点。

3 灰分对化学链气化特性的影响

固体燃料的化学链气化,必然面对灰分沉积对载氧体性能和气化效率影响的问题。早期研究中,灰分的载氧和催化作用并未被重视,通常认为灰分对于气化和载氧体性能具有负作用。而近期研究发现,灰分对于气化的影响复杂得多。一方面,灰中含 K、Na 等离子金属氧化物会促进气化过程进行,另一方面灰分累积会减少载氧体比表面积。同时,这 2 方面影响并不完全割裂,如灰中 Si 离子使载氧体烧结从而减少比表面积。因此,灰分影响载氧体性能的机制与灰中金属离子与灰累积量的演变密切相关。

灰中含有丰富的金属氧化物,高温下具有载氧和催化作用。相较人工制备的载氧体,灰分具有附加载氧体的特点^[82]。生物质灰分中的 K 附着于载氧体后,K 元素会转移到焦渣颗粒表面,从而催化焦的气化^[83]。同理,负载有碱金属离子的载氧体与污泥灰共同作用,可脱除 PVC 等含氯物质气化生成的 HCl 气体,污泥灰/PVC 质量比为 20 : 1 时,脱氯效率最大达 98.3%^[37]。热重分析显示,富 Fe_2O_3 的污泥灰作为载氧体的反应性能几乎可以保持稳定,能显著促进松木锯末的碳转化率,但会促使 CO 、 H_2 等向 CO_2 转化,随污泥灰质量比增加, CO_2 体积分数由 23% 增至 67%,合成气热值由 15 MJ/m^3 降至 8 MJ/m^3 ^[66]。当灰分与铜基载氧体同时参与气化时,会发生更复杂过程。灰中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 易与 CuO/Cu_2O 反应形成 $CuAl_2O_4$ 等尖晶石结构的物质,而 CaO 能通过阻碍 $Cu-Al$ 和 $Cu-Si$ 复合化化合物的形成缓解铜基载氧体的烧结。温度升高促使 CuO 与硅酸盐反应,生成 $CaCuSi_2O_6$ 和 $CuMgSi_2O_6$ 等降低了铜基载氧体的反应活性。随灰分比例增加,灰中 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 离子富集形成的 $Ca_2Fe_9O_{13}$ 易与 SiO_2 反应生成高熔点的 $CaFeSi_2O_6$,与铜基载氧体共熔并覆盖在其表面,阻碍其释氧性能^[84]。

关于灰分对载氧体多循环过程的影响,EWELINA^[85]将污泥灰代替高成本载氧体应用于化学链燃烧,结果表明,污泥灰具有较高的机械强度和均匀粒度,多次循环后未形成严重的团聚,900 °C 下,释放的氧完全可用于煤炭燃烧。ZHANG 等^[86]将生物质灰与铁矿石复合作为污泥化学链燃烧载氧体,灰分掺混量低于 20% 时,生物质灰促进了铁矿石的反应性。灰分聚集导致载氧体比表面积减小,影响载氧体活性^[87],但同时灰分中含有的碱金属元素促进有机质(包括焦油)转化,从而抑制床层结块和形成沉

积物。循环过程灰量增加,延长气体在反应区的平均停留时间,利于焦油裂解等向小分子转化^[29,31]。WANG 等^[88]分析了灰分在载氧体表面沉积对气化效率的双向影响,发现铁基载氧体第 4 次循环后气化效率逐渐提升,即灰分沉积的正向影响,但第 14 次循环达到最高值后气化效率逐渐降低,污泥的碳转换率最高达 72.03%。

表 2 不同生物质灰对载氧体性能的影响^[89-91]

Table 2 Effects of different biomass ash on oxygen carrier performance^[89-91]

生物质灰	对载氧体的影响	影响原因
小麦秸秆灰	导致载氧体严重颗粒烧结	富含 SiO ₂
玉米秸秆灰	具有活性促进作用,但比率高时轻微降低反应性	SiO ₂ 含量相对较低且富含 K ₂ O
油菜秸秆灰	相对稳定的活性促进作用	SiO ₂ 含量相对较低且富含 K ₂ O
大豆秸秆灰	良好的抗烧结性,多循环下稳定性好	K ₂ O 含量最高,K ₂ O、CaO 和 Na ₂ O 总含量最高,且具有很强的抗熔融性
向日葵灰	具有较高的反应活性,且温度越高活性越好	含有一定量 Si 元素,对于 K 的流失有抑制作用

参考 LIU 等^[92]与 GUO 等^[93]对煤灰的研究,污泥与生物质灰可得到类似结论,即灰中 SiO₂ 是造成载氧体烧结的主要成因,而 K₂O 会提高载氧体活性。因此灰分对铁基载氧体的影响有 3 个方面:① 对形成低熔点化合物产生抑制作用;② 通过催化或特定结构的形成来增强活性;③ 与氧载体结合的中性效应。

总体而言,灰分对于化学链气化的影响具有复杂性与双向性。复杂性体现在灰分成分与积累量的影响会产生耦合现象,单独对这两方面分析不能很好地描述真实影响结果。双向性体现在灰分会根据成分与积累量不同促进或抑制气化效果。灰分的主要影响方式通过影响载氧体表现。灰中金属离子或金属氧化物,尤其是碱金属如 K、Na 等会提高载氧体活性,促进污泥初次裂解产物焦、焦油等分解为小分子物质,其作用机理类似对载氧体进行改性,而硅氧化物的存在又会使载氧体易烧结,从而降低气化

效率。工程上来说,多循环下灰分积累是必然结果,所以需对于复杂的灰分建立统一的预测模型以指导工程应用,而这正是目前研究欠缺的部分。

表 2 不同生物质灰对载氧体性能的影响^[89-91]

Table 2 Effects of different biomass ash on oxygen carrier performance^[89-91]

生物质灰	对载氧体的影响	影响原因
小麦秸秆灰	导致载氧体严重颗粒烧结	富含 SiO ₂
玉米秸秆灰	具有活性促进作用,但比率高时轻微降低反应性	SiO ₂ 含量相对较低且富含 K ₂ O
油菜秸秆灰	相对稳定的活性促进作用	SiO ₂ 含量相对较低且富含 K ₂ O
大豆秸秆灰	良好的抗烧结性,多循环下稳定性好	K ₂ O 含量最高,K ₂ O、CaO 和 Na ₂ O 总含量最高,且具有很强的抗熔融性
向日葵灰	具有较高的反应活性,且温度越高活性越好	含有一定量 Si 元素,对于 K 的流失有抑制作用

效率。工程上来说,多循环下灰分积累是必然结果,所以需对于复杂的灰分建立统一的预测模型以指导工程应用,而这正是目前研究欠缺的部分。

4 水分对化学链气化特性的影响

含水率对于生物质与污泥等有机固废化学链气化的影响主要体现在 2 方面:① 固废燃料含有大量水分,包括游离水(吸附水、间隙水、毛细水)和结合水(内部水)^[94],进行气化必然经历水分析出阶段,而去除水分需大量热,即能耗巨大^[95-101];② 水分在高温下形成的水蒸气可作为气化剂,对化学链气化产生较显著积极影响^[102]。因此,水分对化学链气化的影响表现在干化阶段和气化反应阶段。

生物质与污泥的干化包括太阳能干化、生物干化、水热干化和微波加热干化等处理技术^[103-106]。污泥水热干化工艺流程及微波干化原理如图 2、3 所示。

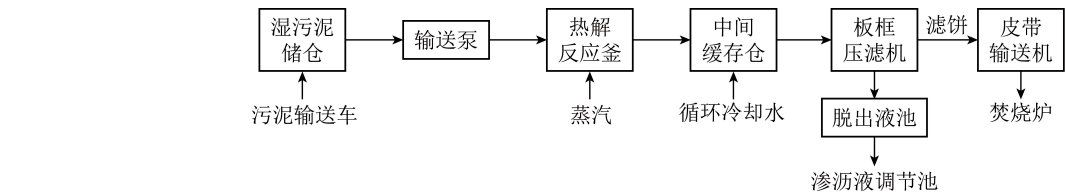


图 2 污泥水热干化流程^[107]

Fig.2 Flow chart of sludge hydrothermal desiccation^[107]

常用气化剂有 O₂、空气、水蒸气、CO₂ 和 H₂ 等^[109]。水蒸气既可提供气化所需氧又可以作为附

加氢源,提高合成气中 H₂ 产量。蒸汽作为气化剂, H₂ 产率可达到空气气化的 3 倍^[110](式(1)、(2))。

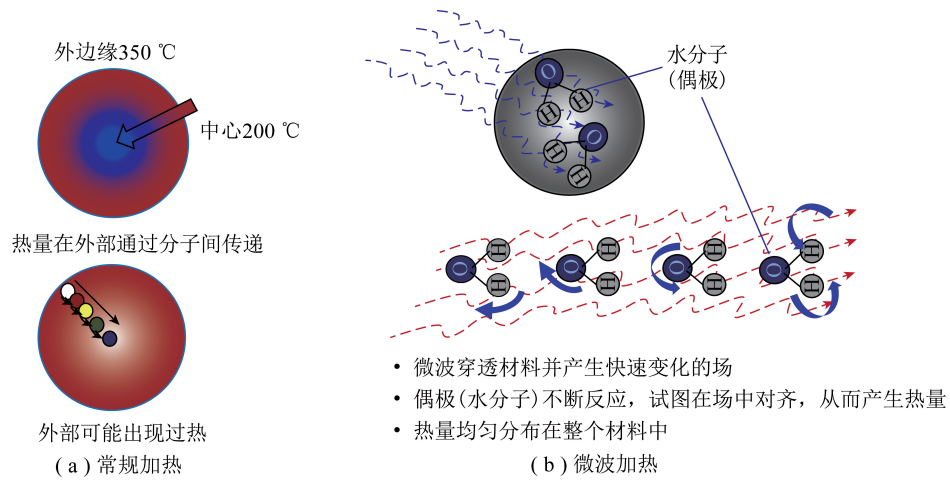
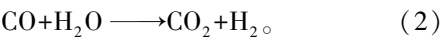
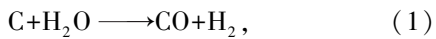


图 3 传统干化方式与微波干化方式对比^[108]

Fig.3 Comparison of traditional drying method and microwave drying method^[108]



3 种条件下化学链气化工艺试验结果见表 3,ZENG 等^[111]比较了湿生物质化学链气化、干生物质化学链气化和生物质蒸汽化学链气化的性能。结果表明,水分含量和蒸汽析出都为气化和气相重整反应提供了驱动力,提高了气化反应性和 H₂/CO 物质的量比,但多余的晶格氧也会与 CO 反应,产生更多 CO₂。这与式(1)、(2)一致。其中对于生物质自气化剂气化与蒸汽气化,尽管 2 种水分添加方式都对

气化有促进作用,但由于生物质自身水汽化与蒸汽扩散方向不同,发挥作用阶段有所不同。生物质自身含水由生物质表面向反应器中扩散,主要影响气化的初始阶段,而蒸汽从生物质表面向内部扩散,需要更长时间,导致不同水分添加方式产生了不同品质的合成气。对于载氧体来说,2 种水分的存在都加强了其与生物质的反应,但扩散速度较慢的蒸汽利于载氧体对甲烷进行重整反应,因此蒸汽气化 H₂/CO 物质的量较高。结果表明,生物质自身水分扩散消耗的能量更少,气体热值有所增加。

表 3 3 种条件下化学链气化工艺试验结果^[111]

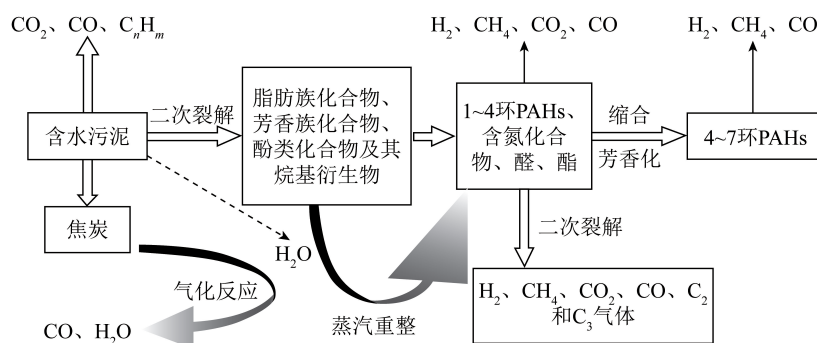
Table 3 Experimental results in three conditions of the CLG process^[111]

项目	干生物质化学链气化	湿生物质化学链气化	生物质蒸汽化学链气化
CO ₂ 体积分数/%	38.30	35.33	41.72
CO 体积分数/%	28.57	29.75	26.57
CH ₄ 体积分数/%	14.85	14.22	11.96
H ₂ 体积分数/%	18.28	20.71	19.75
H ₂ /CO 物质的量比	0.639 8	0.696 3	0.743 6
合成气低位热值/(MJ·m ⁻³)	10.900	11.090	9.774
气体产率/(m ³ ·kg ⁻¹)	0.992 7	1.164 6	0.987 4

由于污泥含水量高,污泥热解需气化剂参与,干化、热解气化一体完成,既简化了操作步骤又有效利用污泥中水分,但需要实现自热。熊思江^[112]对湿污泥直接气化进行系统研究,从影响因素、热解机理、动力学分析等方面阐述了湿污泥热解过程物质与能量的迁移,结果表明,湿污泥热解可行性很高,具有干污泥热解所不具备的能耗低、合成气品质优等优势,湿污泥热解机理如图 4 所示,这为化学链气化过程中水分迁移路径的研究提供了参考。

化学链气化技术一般以水蒸气为气化剂,而污泥中恰好含有大量水分,若将污泥中水分加以利用,

不仅会简化污泥处置过程,还降低干化过程的巨大耗能。与外加入水蒸气不同,污泥自身含水的析出扩散由内向外进行时有利于提高焦炭渣多孔性,提升产气热值。值得注意的是,污泥中水分过高,蒸发耗能仍是气化能耗的主要组成,影响炉内温度,不利于气化反应进行。因此,高湿污泥析出蒸汽的速率、对气化具有正向影响的含湿量等是高湿污泥直接利用的首要研究内容。通过掺混生物质进行高湿污泥调湿,在载氧体载热载氧作用下,水蒸气析出速率和碳气化速率具有可控性,因此,该可控工况下水分对气化过程的影响特性还有待深入研究。

图4 湿污泥热解机理^[112]Fig.4 Pyrolysis mechanism of wet sludge^[112]

5 结语及展望

基于污泥和生物质资源化利用的发展现状,综述了污泥与生物质化学链气化的研究进展及其灰分、水分对气化过程的影响,确定了湿污泥化学链气化的可行性,为后续污泥与生物质化学链气化研究提供了研究思路,主要展望如下:

1) 复合铁基载氧体在污泥与生物质化学链气化中具有优良的选择性,利于制备富氢燃气,经济性优越。钙、镁、铜是常用的掺杂改性组分,用于提高铁基载氧体活性和多循环稳定性。优良的载氧体具备载氧量高、耐磨性优、抗烧结能力强等优点,工业化制备污泥化学链气化铁基载氧体需研究新型制备方法。

2) 气化产物灰分对气化效率具有双向影响,灰分中K元素可促进气化,而Si元素则会导致载氧体烧结。因污泥灰成分复杂且多变,灰分对于气化的促进效应及在载氧体表面的沉积持续性不同,需具体研究确定。后续研究可通过分析灰中主要元素,拟合相关经验公式,预测灰分对于气化过程的影响。

3) 湿污泥中水分析出后,大部分成为气化剂,提高合成气中H₂占比,具有能量回收优势,但过多湿污泥的水析出,会降低炉温,导致蒸汽反应率降低,合成气中CO₂含量上升。高湿污泥化学链气化中水分的迁移路径及气化速率控制有待深入研究。

4) 高湿污泥掺混生物质的化学链气化,调控灰循环量和水分析出速率,实现自热平衡,具有工艺简洁、能耗低、合成气品质高等优点。因此,污泥/生物质的灰分与水分对气化过程的影响和控制途径将成为污泥与生物质化学链气化走向应用的关键。

参考文献 (References):

[1] 严俊泉,袁刚.“两段法”污泥干化工艺的应用探讨[J].中国给

水排水,2017,33(6):47-51.

YAN Junquan, YUAN Gang. Discussion on application of two-stage sludge drying technology[J]. China Water and Wastewater, 2017,33(6):47-51.

[2] 马仑,夏季,朱天宇,等.污泥与生物质共热解后残碳气化特性的实验研究[J].湖北电力,2021,45(6):10-16.

MA Lun, XIA Ji, ZHU Tianyu, et al. Experimental study on gasification of sludge/biomass-straw co-pyrolysis residual carbon[J]. Hubei Electric Power, 2021,45(6):10-16.

[3] 祁华清.有机固体废弃物等离子气化制氢工艺过程研究[D].青岛:青岛科技大学,2022.

[4] QI H, CUI P, LIU Z, et al. Conceptual design and comprehensive analysis for novel municipal sludge gasification-based hydrogen production via plasma gasifier[J]. Energy Conversion and Management, 2021,245:114635.

[5] 陈倩文,沈来宏,牛欣.污泥化学链气化特性试验研究[J].动力工程学报,2016,36(8):658-663.

CHEN Qianwen, SHEN Laihong, NIU Xin. Research on chemical looping gasification of sewage sludge[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2016,36(8):658-663.

[6] HUANG Z, XU G, DENG Z, 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.

[7] 赵发敏,李兴杰,冯楠,等.污泥处理处置技术的应用研究及进展[J].有色冶金节能,2021,37(6):50-54.

ZHAO Famin, LI Xingjie, FENG Nan, et al. Research and progress on application of sludge treatment and disposal technology[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2021,37(6):50-54.

[8] 胡子健.中国城市建设统计年鉴2021[M].北京:中国统计出版社,2021.

[9] 沈登城.污水处理厂的污泥处置及利用途径探究[J].皮革制作与环保科技,2021,2(23):129-130,133.

SHEN Dengcheng. Study on disposal and utilization of sludge in sewage treatment plant[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2021,2(23):129-130,133.

[10] 李雄伟,李俊,李冲,等.我国污泥处理处置技术应用现状及发展趋势探讨[J].中国给水排水,2016,32(16):26-30,35.

LI Xiongwei, LI Jun, LI Chong, et al. Current application

- situation and development trend of sludge treatment and disposal technologies in China[J]. China Water and Wastewater, 2016, 32(16):26-30,35.
- [11] 贾川,张国芳.国内外市政污泥处理处置现状与趋势[J].广东化工,2020,47(14):123-124,146.
JIA Chuan, ZHANG Guofang. Sewage sludge treatment and disposal: Status and prospects[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(14):123-124,146.
- [12] 李建设.基于化学链制氢技术处理城市污泥的基础研究[D].辽宁:辽宁科技大学,2021.
- [13] 张玉瑶.高含固污泥厌氧消化特性及能效评估[D].北京:清华大学,2016.
- [14] 廖晓聪.高含固污泥厌氧消化性能及其优化[D].北京:清华大学,2015.
- [15] ZHAO P, SHEN Y, GE S, et al. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 78: 815-821.
- [16] NGUYEN N M, ALOBAID F, DIERINGER P, et al. Biomass-based chemical looping gasification: Overview and recent developments[J]. Applied Sciences, 2021, 11(15):7069.
- [17] PUIG-ARNAVAT M, BRUNO J C, CORONAS A. Review and analysis of biomass gasification models[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(9):2841-2851.
- [18] 邹俊,陈应泉,杨海平,等.生物质高值化利用研究综述[J].华中科技大学学报(自然科学版),2022,50(7):79-88.
ZOU Jun, CHEN Yingquan, YANG Haiping, et al. Review on high value utilization of biomass[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 50(7):79-88.
- [19] 洪千惠,刘霞,唐龙飞,等.农林废弃生物质与煤共气化灰渣的理化特性研究进展[J].燃料化学学报,2022,50(6):641-651.
HONG Qianhui, LIU Xia, TANG Longfei, et al. Progress in physicochemical properties of ash/slag from co-gasification of agroforestry waste biomass and coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(6):641-651.
- [20] 卞荣军,李恋卿.生物质废弃物处理与农业碳中和[J].科学,2021,73(6):22-26,4.
BIAN Rongjun, LI Lianqing. Waste biomass treatment and carbon neutrality[J]. Science, 2021, 73(6):22-26,4.
- [21] 中国产业发展促进会生物质能产业分会.3060零碳生物质能发展潜力蓝皮书[R].北京:中国产业发展促进会生物质能产业分会,2021.
- [22] 汪筱琳,郭丹.我国农业废弃物资源化处理现状及问题分析[J].河北农机,2021(9):167-168.
WANG Xiaolin, GUO Dan. The current situation and problem analysis of agricultural waste resource treatment in China[J]. Hebei Agricultural Machinery, 2021(9):167-168.
- [23] LEE D, NAM H, SEO M W, et al. Recent progress in the catalytic thermochemical conversion process of biomass for biofuels[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 447:137501.
- [24] MCKENDRY P. Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass[J]. Bioresource Technology, 2022, 83(1):37-46.
- [25] SAIDUR R, BOROUHANDJAZI G, MEKHILEF S, et al. A review on exergy analysis of biomass based fuels[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(2):1217-1222.
- [26] LI X T, GRACE J R, LIM C J, et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 26:171-193.
- [27] RICHTER H J, KNOCH K F. Reversibility of combustion processes[J]. Efficiency and Costing, 1983, 3:71-85.
- [28] 颜蓓蓓,李志宇,李健,等.生物质化学链气化氧载体的研究进展[J].化工进展,2020,39(10):3956-3965.
YAN Beibei, LI Zhiyu, LI Jian, et al. Research progress of oxygen carrier in biomass chemical looping gasification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(10):3956-3965.
- [29] BREAUULT R W. Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies[J]. Energies, 2010, 3(2):216-240.
- [30] 单良.煤焦化学链气化系统的优化及载氧体研究[D].大连:大连理工大学,2021.
- [31] 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.
- [32] FENG Yan, YANG Qianhui, ZUO Zongliang, et al. Study on preparation of oxygen carrier using copper slag as precursor[J]. Frontiers in Energy Research, 2021, 9:781914.
- [33] DONG N, HUO R, 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.
- [34] 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, 210:106576.
- [35] ZHANG Z, WANG X, ZHANG L, et al. Characteristics of steel slag as an oxygen carrier for chemical looping gasification of sewage sludge[J]. Energy, 2022, 247:123534.
- [36] REN T, AN M, HU X, et al. Development of inexpensive perovskite Mn-based oxygen carriers using the waste manganese sand for chemical looping gasification[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 45(2):2416-2431.
- [37] HAN J, SHAN R, GU J, et al. Chemical looping gasification using Nickel-containing electroplating sludge and dyeing sludge as oxygen carrier[J]. Waste Management, 2022, 141:194-201.
- [38] 霍瑞强.污泥和废塑料化学链共气化中氯迁移与转化研究[D].吉林:东北电力大学,2021.
- [39] CAI J, ZHENG W, LUO M, et al. Characterization of copper (II) chemical forms and heavy metal distribution in chemical looping gasification of municipal solid waste[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 96:140-147.

- [40] 王坤,梁文政,颜浩,等.基于铁基载氧体的市政污泥气化特性模拟及实验研究[J].石油学报(石油加工),2020,36(6):1285-1293.
WANG Kun, LIANG Wenzheng, YAN Hao, et al. Simulation and experimental study on the gasification characteristics of municipal sludge by the Fe-based oxygen carrier[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2020, 36(6): 1285-1293.
- [41] 王坤,梁文政,王翠苹.宁东煤热解初始段硫迁移的分子动力学模拟[J].洁净煤技术,2021,27(4):48-55.
WANG Kun, LIANG Wenzheng, WANG Cuiping. Molecular dynamics simulation of sulfur migration in the initial pyrolysis period of Ningdong coal[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 48-55.
- [42] 吴志强,张博,杨伯伦.生物质化学链转化技术研究进展[J].化工学报,2019,70(8):2835-2853.
WU Zhiqiang, ZHANG Bo, YANG Bolun. Research progress on biomass chemical-looping conversion technology[J]. CIESC Journal, 2019, 70(8): 2835-2853.
- [43] HU Q, SHEN Y, CHEW J W, et al. Chemical looping gasification of biomass with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122346.
- [44] HU J, LI C, ZHANG Q, et al. Using chemical looping gasification with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier to produce syngas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) from rice straw[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(6): 3382-3386.
- [45] YAN X, HU J, ZHANG Q, et al. Chemical-looping gasification of corn straw with Fe-based oxygen carrier: Thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2020, 303: 122904.
- [46] 严潇宇.基于双金属载氧体的玉米秸秆化学链气化实验研究[D].郑州:河南农业大学,2020.
- [47] 庞赞估.添加剂强化玉米秸秆颗粒热解与蒸汽气化制富氢气体研究[D].大连:大连理工大学,2019.
- [48] 张天朋. $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合载氧体对秸秆气化制备合成气特性的影响研究[D].郑州:河南农业大学,2021.
- [49] HU J, ZHANG T, ZHANG Q, et al. Application of calcium oxide/ferric oxide composite oxygen carrier for corn straw chemical looping gasification[J]. Bioresource Technology, 2021, 330(6): 125011.
- [50] HU J, LI C, ZHANG Q, et al. Syngas production by chemical-looping gasification of wheat straw with Fe-based oxygen carrier[J]. Bioresource Technology, 2018, 263: 273-279.
- [51] 孙水晶,骆立钢,曾琴.藻类生物质气化产甲烷研究进展[J].化学工程与装备,2017(6):219-220.
SUN Shujing, LUO Ligang, ZENG Qin. Research progress on methane production by gasification of algal biomass[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2017(6): 219-220.
- [52] 关清卿.藻与苯酚的超临界水气化过程与机理[D].广州:华南理工大学,2012.
- [53] LIU G, LIAO Y, WU Y, et al. Synthesis gas production from microalgae gasification in the presence of Fe_2O_3 oxygen carrier and CaO additive[J]. Applied Energy, 2018, 212: 955-965.
- [54] LIU G, LIAO Y, WU Y, et al. Application of calcium ferrites as oxygen carriers for microalgae chemical looping gasification[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 160: 262-272.
- [55] LIU G, LIAO Y, WU Y, et al. Characteristics of microalgae gasification through chemical looping in the presence of steam[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 22730-22742.
- [56] YAN J, LIU W, SUN R, et al. Chemical looping catalytic gasification of biomass over active $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites as functional oxygen carriers[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 36: 146-156.
- [57] YAN J, JIANG S, SONG, et al. Chemical looping catalytic steam gasification (CLCSG) of algae over $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ perovskites for syngas production[J]. Biomass and Bioenergy, 2021, 151: 106154.
- [58] HU Z, MA X, JIANG E. The effect of microwave pretreatment on chemical looping gasification of microalgae for syngas production[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 143: 513-521.
- [59] ZAINI I N, NURDIAWATI A, AZIZ M. Cogeneration of power and H_2 by steam gasification and syngas chemical looping of microalgae[J]. Applied Energy, 2017, 207: 134-145.
- [60] NURDIAWATI A, ZAINI I N, IRHAMNA A R, et al. Novel configuration of supercritical water gasification and chemical looping for highly-efficient hydrogen production from microalgae[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 112: 369-381.
- [61] AZIZ M, ZAINI I N. Production of hydrogen from algae: Integrated gasification and chemical looping[J]. Energy Procedia, 2017, 142: 210-215.
- [62] AZIZ M. Modeling of efficiently-integrated algal gasification, nitrogen production, ammonia synthesis, and power generation[J]. Energy Procedia, 2019, 160: 627-632.
- [63] WIJAYANTA A T, AZIZ M. Ammonia production from algae via integrated hydrothermal gasification, chemical looping, N_2 production, and NH_3 synthesis[J]. Energy, 2019, 174: 331-338.
- [64] LEONG Y K, CHEN W H, LEE D J, et al. Supercritical water gasification (SCWG) as a potential tool for the valorization of phycoremediation-derived waste algal biomass for biofuel generation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126278.
- [65] ZENG J, XIAO R, ZENG D, et al. High H_2/CO Ratio syngas production from chemical looping gasification of sawdust in a dual fluidized bed gasifier[J]. Energy and Fuels, 2016, 30(3): 1764-1770.
- [66] WANG S, SONG T, YIN S, et al. Syngas, tar and char behavior in chemical looping gasification of sawdust pellet in fluidized bed[J]. Fuel, 2020, 270: 117464.
- [67] XU F, XING X, GAO S, et al. Direct chemical looping gasification of pine sawdust using Fe_2O_3 -rich sludge ash as an oxygen carrier: Thermal conversion characteristics, product distributions, and gasification performances[J]. Fuel, 2021, 304: 121499.
- [68] MOHAMED U S, ZHAO Y, HUANG Y, et al. Sustainability

- evaluation of biomass direct gasification using chemical looping technology for power generation with and w/o CO₂ capture[J]. Energy, 2020,205:117904.
- [69] SLOWINSKI G, SLOWINSKI A. Thermodynamic feasibility of pure hydrogen production and storage in iron and germanium based double chemical looping process [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2017,28(6):1098-1195.
- [70] WANG P, PU G, LIU Q, et al. Alkali metal modified iron-nickel oxygen carrier to produce hydrogen-rich synthesis gas by chemical looping gasification with pine sawdust[J]. International Journal of Energy Research, 2020,5:1-12.
- [71] LI M, SUN L, CHEN L, et al. Syngas production from biomass chemical looping gasification with Fe₂O₃-CaO oxygen carrier[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021,147(14):7811-7817.
- [72] XIAO Y H, XU S P, SONG Y B, et al. Biomass steam gasification for hydrogen-rich gas production in a decoupled dual loop gasification system[J]. Fuel Processing Technology, 2017,165:54-61.
- [73] GUO L, ZHAO H, ZHENG C. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming of biomass with natural copper ore as oxygen carrier[J]. Waste and Biomass Valorization, 2015, 6(1):81-89.
- [74] 林敏,郁志杰,姚建国,等.国内典型市政污泥理化特性和干化特性研究[J].能源工程,2022,42(1):44-51.
- LIN Min, YU Zhijie, YAO Jianguo, et al. Physical and chemical characteristics and drying characteristics of municipal sludge in Hangzhou[J]. Energy Engineering, 2022,42(1):44-51.
- [75] 李伟朴. 典型工业污水热液化处理及资源化利用研究[D]. 北京:北京林业大学,2020.
- [76] 周春宝. 基于微波辐照的印染污泥、红木屑及其混合物热解特性研究[D].北京:北京化工大学,2021.
- [77] 郎盼盼,刘鹏,李艳玲,等.不同木屑类生物质热解动力学与热力学参数研究[J].林产工业,2022,59(7):30-37,52.
- LANG Panpan, LIU Peng, LI Yanling, et al. Study on kinetics and thermodynamic parameters for pyrolysis of different sawdust biomass[J]. China Forest Products Industry, 2022,59(7):30-37,52.
- [78] 马仑,夏季,胡永佳.污泥与生物质秸秆共热解实验研究[J].湖北电力,2021,45(3):1-7.
- MA Lun, XIA Ji, HU Yongjia. Experimental study on co-pyrolysis of sludge and biomass straw[J]. Hubei Electric Power, 2021,45(3):1-7.
- [79] 却家俊. 污泥与生物质协同热解气化的实验研究[D].武汉:华中师范大学,2020.
- [80] AKKACHE S, HERNANDEZ A B, TEIXEIRA G, et al. Co-gasification of wastewater sludge and different feedstock: Feasibility study[J]. Biomass and Bioenergy, 2016,89, 201-209.
- [81] HU Q, DAI Y, WANG C. Steam co-gasification of horticultural waste and sewage sludge: Product distribution, synergistic analysis and optimization[J]. Bioresource Technology, 2020,301:122780.
- [82] 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.
- [83] VILCHES T B, MARIC J, KNUTSSON P, et al. Bed material as a catalyst for char gasification: The case of ash-coated olivine activated by K and S addition[J]. Fuel, 2018,224:85-93.
- [84] 程丹琰,雍其润,龚本根,等.煤和生物质化学链气化中铜基载氧体与灰分的碳热反应研究[J].燃料化学学报,2020,48(1):18-27.
- CHENG Danyan, YONG Qirun, GONG Bengen, et al. Carbothermal interaction between Cu-based oxygen carrier and ash minerals in the chemical-looping gasification of coal and biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020,48(1):18-27.
- [85] EWELINA K. Sewage sludge ash as an alternative low-cost oxygen carrier for chemical looping combustion [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 116(3):1395-1407.
- [86] ZAHNG S, GU H, ZHAO J, et al. Development of iron ore oxygen carrier modified with biomass ash for chemical looping combustion[J]. Energy, 2019, 186:115893.
- [87] WANG P, MEANS N, SHEKHAWAT D, et al. Chemical-looping combustion and gasification of coals and oxygen carrier development: A brief review [J]. Energies, 2015, 8(10):10605-10635.
- [88] WANG K, AN Z, WANG F, 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.
- [89] GU H, SHEN L, ZHONG Z, et al. Interaction between biomass ash and iron ore oxygen carrier during chemical looping combustion [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277:70-78.
- [90] 高正平,黄启龙,顾海明,等.基于草木灰修饰铁矿石的串行流化床化学链燃烧[J].热科学与技术,2016,15(5):397-405.
- GAO Zhengping, HUANG Qilong, GU Haiming, et al. Experimental investigation of chemical looping combustion interconnected fluidized bed reactor using iron ore oxygen carrier modified by plant ash[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2016,15(5):397-405.
- [91] ZHANG S, XIAO R. Performance of iron ore oxygen carrier modified by biomass ashes in coal-fueled chemical looping combustion [J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2016,6(5):695-709.
- [92] LIU Y, ZAHNG X, GAO M, et al. Effect of coal ash on Fe-based oxygen carrier in coal char chemical looping gasification [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2019,17(8):1-13.
- [93] GUO X, LI Y, ZHU Q, et al. Reactivity of iron-based oxygen carriers with coal ash in pressurized chemical looping gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2021,219:106890.
- [94] 董宝宝. 污水厂污泥与生物质混合干燥特性研究[D].天津:天津科技大学,2015.
- [95] STEFANIAK J, ZELAZNA A, PAWOWSKI A. Environmental assessment of different dewatering and drying methods on the basis of life cycle assessment[J]. Water Science and Technology, 2015,177:1-10.

- 2014, 69(4):783-788.
- [96] GIL-LALAGUNA N, SANCHEZ J L, MURILLO M B, et al. Energetic assessment of air-steam gasification of sewage sludge and of the integration of sewage sludge pyrolysis and air-steam gasification of char[J]. *Energy*, 2014, 76: 652-662.
- [97] KIM Y, PARKER W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 1409-1416.
- [98] 王亚妮. 基于能效提升的污泥高温热水解厌氧消化工艺研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2019.
- [99] 钱柯贞, 陈德珍, 段妮娜, 等. 城市污水污泥干化-焚烧系统热力分析[J]. *热力发电*, 2022, 51(5): 48-54.
- QIAN Kezhen, CHEN Dezhen, DUAN Nina, et al. Thermal analysis of municipal sewage sludge drying-incineration system[J]. *Thermal Power Generation*, 2022, 51(5): 48-54.
- [100] YANG B, LEI Z, JAHNG D. Importance of initial moisture content and bulking agent for biodrying sewage sludge[J]. *Drying Technology*, 2014, 32(2): 135-144.
- [101] KECH C, GALLOY A, FRIPPIAT C, et al. Optimization of direct liquid-liquid extraction of lipids from wet urban sewage sludge for biodiesel production[J]. *Fuel*, 2018, 212: 132-139.
- [102] 秦梓雅. 污水污泥流化床水蒸气气化焦油特性的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- [103] 许国仁, 张墨. 污泥处理处置热点研究及国际经验探讨[J]. *中国建设信息(水工业市场)*, 2010(2): 8-10.
- XU Guoren, ZHANG Zhao. Research on hot spots of sludge treatment and disposal and discussion of international experience[J]. *Water-Industry Market*, 2010(2): 8-10.
- [104] 张营. 污泥生物干化传热的模拟研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2015.
- [105] 王盼丽, 周雅雯, 周全法. 城市污泥太阳能光热干化技术研究进展[J]. *再生资源与循环经济*, 2017, 10(8): 36-38.
- WANG Panli, ZHOU Yawen, ZHOU Quanfa. The research progress on solar thermal drying technology of municipal sludge[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2017, 10(8): 36-38.
- [106] 沈悦. PTA 污泥生物干化效果及影响机制研究; 以某化纤厂水处理污泥为例[D]. 南京: 南京师范大学, 2020.
- [107] 刘勇. 污泥水热干化技术产业化浅析[J]. *环境卫生工程*, 2013, 21(1): 46-47.
- LIU Yong. Industrialization for hydrothermal drying technology of sludge[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2013, 21(1): 46-47.
- [108] TYAGI V K, LO S L. Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18: 288-305.
- [109] 赵正浩. 基于改性钙基吸附剂的污泥气化研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [110] NIPATTUMMAFEUL N, AHMED I I, KERDSUWAN S, et al. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 11738-11745.
- [111] ZENG J, XIAO R, ZHANG H, et al. Syngas production via biomass self-moisture chemical looping gasification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2017, 104: 1-7.
- [112] 熊思江. 污泥热解制取富氢燃气实验及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.