



钒钛磁铁矿为氧载体的生物质气化转化特性

黄柱成, 蔡 威, 易凌云, 姜 雄, 王 林, 胡程飞, 肖华荣, 钟荣海

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用钒钛磁铁矿为氧载体对生物质的气化转化行为进行研究, 系统考查转化温度、氧载体比例等关键因素的影响。借助热重-差热分析(TG-DSC)、傅里叶红外光谱(FTIR)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、X 射线衍射(XRD)等分析测试手段对气化过程产物特性进行表征并揭示生物质转化机制。结果表明: 温度升高有利于生物质的气化转化, 所得气相产率和气相产物中 CO 及 H₂ 占比皆显著增大; 气相产物的释放主要集中在转化过程的前 20 min, CH₄、C₂H₄ 和 CO₂ 等成分的析出率先达到峰值, CO 和 H₂ 的析出率达到峰值略有滞后; 氧载体的加入可加快生物质各基团的裂解, 促进固、液相产物向气相产物的转化。生物质的裂解转化历程可概括为—OH、—C=O、—C=C→—CH₃→—CH→—CO, 此过程中钒钛磁铁矿逐渐被还原为金属化产品(金属化率可达 80%以上)。

关键词: 生物质; 气化转化; 氧载体; 钒钛磁铁矿; 气质联用

文章编号: 1004-0609(2020)-12-2980-09

中图分类号: TF4

文献标志码: A

生物质能全球每年产量约 1200 亿 t, 具有可再生和环保的特点, 是极具潜力的清洁环保能源^[1-2], 同时也是继石油、天然气、煤之后的第四位能源^[3-4]。农业废弃物、木材及林产业废弃物、禽畜的粪便和能源植物是生物质资源的重要来源^[5-6]。由于利用率低下, 目前生物质能的消耗量仅占能源消耗总量的 14%^[7]。因此, 应用于供热发电、液体燃料制备以及气化转化等方面的生物质能高效利用^[8-13], 已成为当前研究的热点。

目前, 用于生物质气化的气化剂主要有三大类, 分别是空气、富氧和水蒸气。由于尚有 78%的 N₂ 存在于空气中, 使得空气为气化剂时其气化效率低、所得气化产物纯度低、利用难度大^[14]。富氧或纯氧条件下可提高气化效率及气体纯度, 但由于成本高昂, 在大规模工业化应用中受到限制^[15]。而水蒸气作为气化剂直接加入到气化炉中, 会大量吸收炉内热量, 使得气化强度、效率和产品的品质降低^[16]; 高温水蒸气作为气化剂, 其气化效率和有效气体含量虽有所提高, 但生产成本也大幅增加同时影响气化炉寿命。

以金属矿物为氧载体的化学循环气化技术^[17](Chemical looping gasification)就是利用可循环的金属氧化物(氧载体)中的晶格氧代替常规氧化介质, 气化燃料得到主要成分为 CO 和 H₂ 的混合气体^[18-19]。此过

程不需要消耗较昂贵的富氧就可得到纯度较高、易于利用的气体产物。有研究表明, 以针铁矿、褐铁矿、蛇纹石和橄榄石等廉价的含铁矿物为氧载体时, 生物质能较好地或部分地被转化, 且部分含铁矿物对焦油等大分子组分的裂解具有良好的催化功效^[20-23]。

攀西钒钛磁铁矿储量巨大, 其结构稳定、矿相复杂、冶炼提取难度大^[24], 但作为生物质气化的氧载体具有较强的选择性和低成本优势^[18]。同时, 转化后的钒钛磁铁矿可作为活性预还原物料返回冶炼流程, 可有效降低冶炼难度、提高冶炼效率。因此, 研究钒钛磁铁矿对生物质气化转化特性的影响对于冶金、能源行业的可持续发展具有重要意义。

1 实验

1.1 原料性能

本文中采用的生物质原料取自湖南某地的松木, 经干燥破碎成 45~425 μm 粉末待用, 其工业分析和元素分析见表 1。

生物质热重-差热分析如图 1 所示, 惰性气氛中生物质在 340 °C 附近开始快速质量损失(最大速率为 7.852%/min), 大部分挥发分在此阶段释放。此后, 随

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51504230)

收稿日期: 2019-10-21; 修订日期: 2020-06-26

通信作者: 易凌云, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830542; E-mail: ylycsu@126.com

表 1 生物质工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of biomass

Proximate analysis, $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis, $w_{ad}/\%$					$Q_{net}/(J \cdot g^{-1})$
M	A	V	Fc	[C]	[H]	[N]	[S]	[O]	
8.00	6.03	73.27	12.70	43.00	4.48	0.32	0.08	39.72	15250

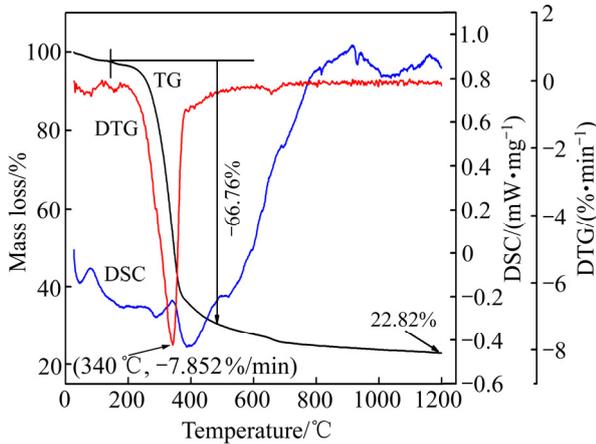


图 1 生物质氩气气氛下的热重分析图

Fig. 1 TG, DTG and DSC of biomass under argon atmosphere

随着温度的升高表现出缓慢地质量损失现象, 最终在达到 1200 °C 时残留物质量分数为 22.82%。

红外光谱分析如图 2 所示, 在 3420 cm^{-1} 处存在一个羟基(-OH)的伸缩振动吸收峰且强度高, 表明了生物质中含有较多的羟基。C—H 面内弯曲振动和伸缩振动的吸收峰说明了生物质原料中含有甲基与亚甲基, 2925 cm^{-1} 处的吸收峰主要是不对称亚甲基所形成的。1730 cm^{-1} 处吸收峰是由于羧基的伸缩振动。1700 cm^{-1} 与 1450 cm^{-1} 之间的吸收峰为 C=C 伸缩振动所引起的。1060 cm^{-1} 处的吸收峰出现于 1350 和 1000

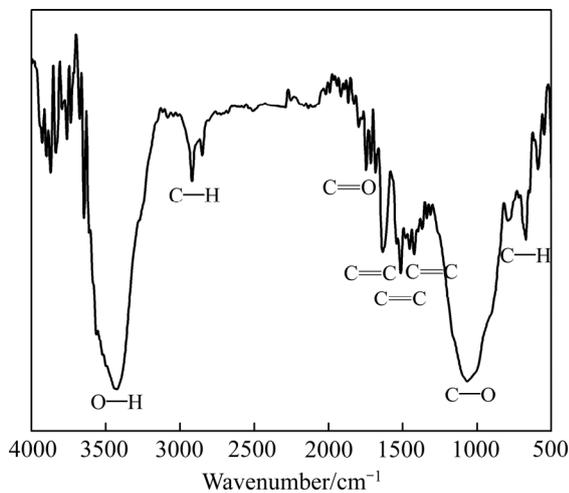


图 2 生物质原料 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of biomass raw materials

cm^{-1} 范围内为 C—O 伸缩振动峰, 可以推断出生物质中含有大量的醚类结构。另外, 1000~625 cm^{-1} 之间出现了 C—H 面外弯曲振动, 其主要存在于芳香和烯烃结构中。

实验采用的钒钛磁铁矿来自攀西地区, 其主要化学组成见表 2。其矿物组成见图 3, 主要由钛磁铁矿和钛铁矿组成, 此外还存在少量镁铁橄榄石相。

表 2 钒钛磁铁矿化学组成分析

Table 2 Chemical composition analysis of vanadium titanomagnetite (mass fraction, %)

TFe ¹⁾	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃
55.62	30.13	12.46	0.64	4.39	4.97
SiO ₂	P	S	CaO	MnO	
4.79	0.022	0.23	0.95	0.35	

1) Total Fe content.

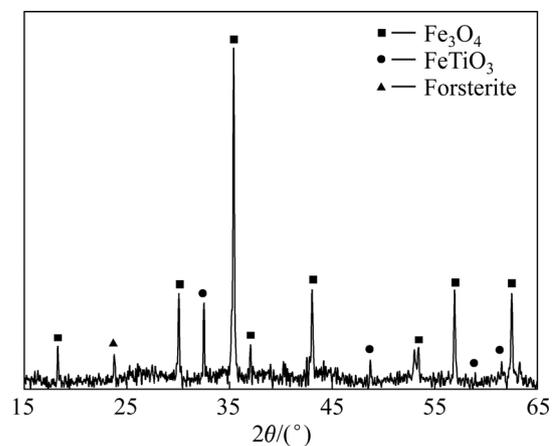


图 3 钒钛磁铁矿 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of vanadium titanomagnetite

1.2 研究方法

实验转化装置示意图如图 4 所示。将生物质经 (100 °C, 4 h) 干燥后, 与钒钛磁铁矿按一定的比例(以 $n(C)/n(Fe)$ 计)配料, 加入适量的水混合均匀并压制成圆柱形团块($d 20 mm \times 20 mm$)。将团块放入 120 °C 的烘箱中干燥 4 h 备用。卧式管炉(TCW-32A)升温至设定温度, 通入 N_2 将石英管内气体排尽, 将干燥团块快速置于石英管内, 保持 N_2 流量为 0.06 L/min。使用电子流量计实时记录气相产物的流量, 并收集于集气包

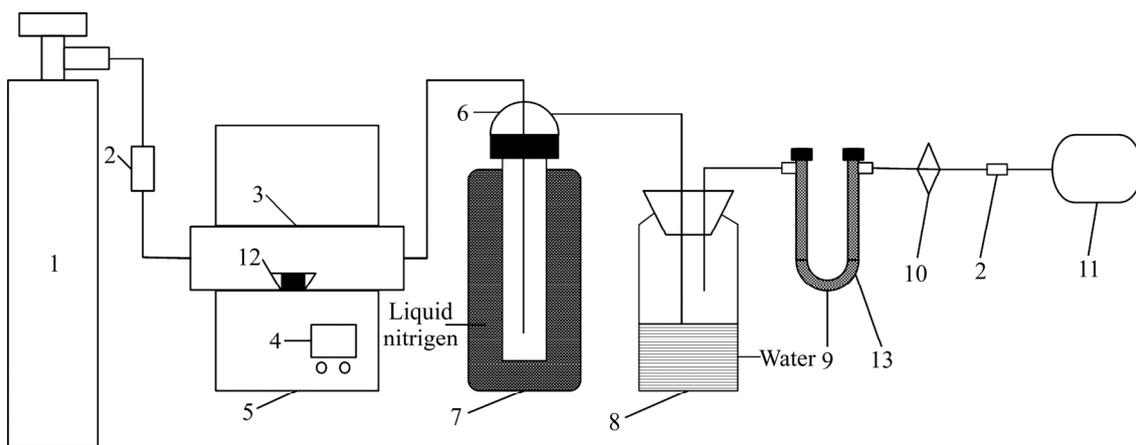


图4 转化装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of converter (1—N₂; 2—Flowmeter; 3—Quartz tube; 4—Temperature control system; 5—Horizontal roasting tube furnace; 6—Cold trap; 7—Dewar; 8—Gas washing bottle; 9—U-tube; 10—Filter; 11—Gas collector; 12—Porcelain boat; 13—Anhydrous calcium chloride)

中。气化过程结束后，计量气相产物体积，并采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, ISP 7000, Thermo Fisher, USA)分析气体组成；将收集到的液相产物用丙酮洗出并计量，采用液相色谱-质谱联用仪(LC-MS, LC20A-QP8040, Shimadzu, Japan)进行分析。固相产物在 N₂ 保护下冷却至室温称量后再检测金属化率^[25-26]，用 X 射线衍射仪(XRD, Advance D8, Bruker, Germany)、傅里叶红外光谱仪(FTIR, VERTEX 70, Bruker, Germany)对样品进行表征。

转化过程所得各相产物的产率由式(1)表示：

$$w_i = \frac{m_i}{m_T} \times 100\% \quad (1)$$

式中： w_i 为各相产物的产率，%； m_i 为各相产物的质量，g； m_T 为反应产物总质量，g。

转化过程所得气相产物的成分，主要包含 CO、H₂、CH₄、CO₂、C₂H₄、C_xH_y 等组分的体积分数，由 GC-MS 测得。

经转化过程后氧载体的金属化率(η)由式(2)表示：

$$\eta = \frac{M_{Fe}}{T_{Fe}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： η 为氧载体金属化率，%； M_{Fe} 为氧载体中金属铁含量，%； T_{Fe} 为氧载体中全铁含量，%。

2 结果与讨论

2.1 转化温度的影响

转化温度对生物质气化过程($n(C)/n(Fe)=1.2$ ，转

化时间为 40 min)各相产物分布的影响如图 5 所示。

由图 5 可知，生物质经过转化主要形成气相产物，其次为液相产物，而固相产物产率最低。随着温度的升高，转化产物中气相产率比例逐渐增大，固、液相产率对应地减小。至 1000 °C 时，气相产率已由 700 °C 时的 47.72% 增加至 66.18%，对应地，固、液相产率分别降低至 7.15% 和 11.31%，气化效率明显改善。

由此可见，转化温度的升高加剧了生物质固定碳与氧载体间的氧化还原反应，以及焦油等液相大分子裂解形成小分子气体^[18]，促进了固、液两相产物向气相产物的转化。

不同转化温度下气相产物的释放特性如图 6 所示。由图 6 可知，气相产物主要由 CO、CH₄、CO₂、

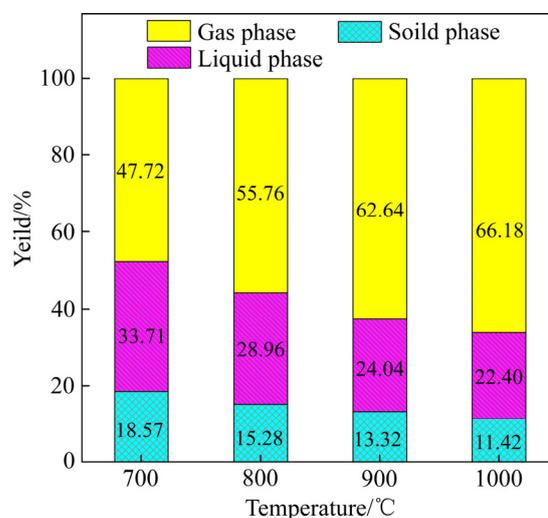


图5 温度对生物质转化过程各相产物分布的影响

Fig. 5 Effect of temperature on product distribution of each phase in process of biomass conversion

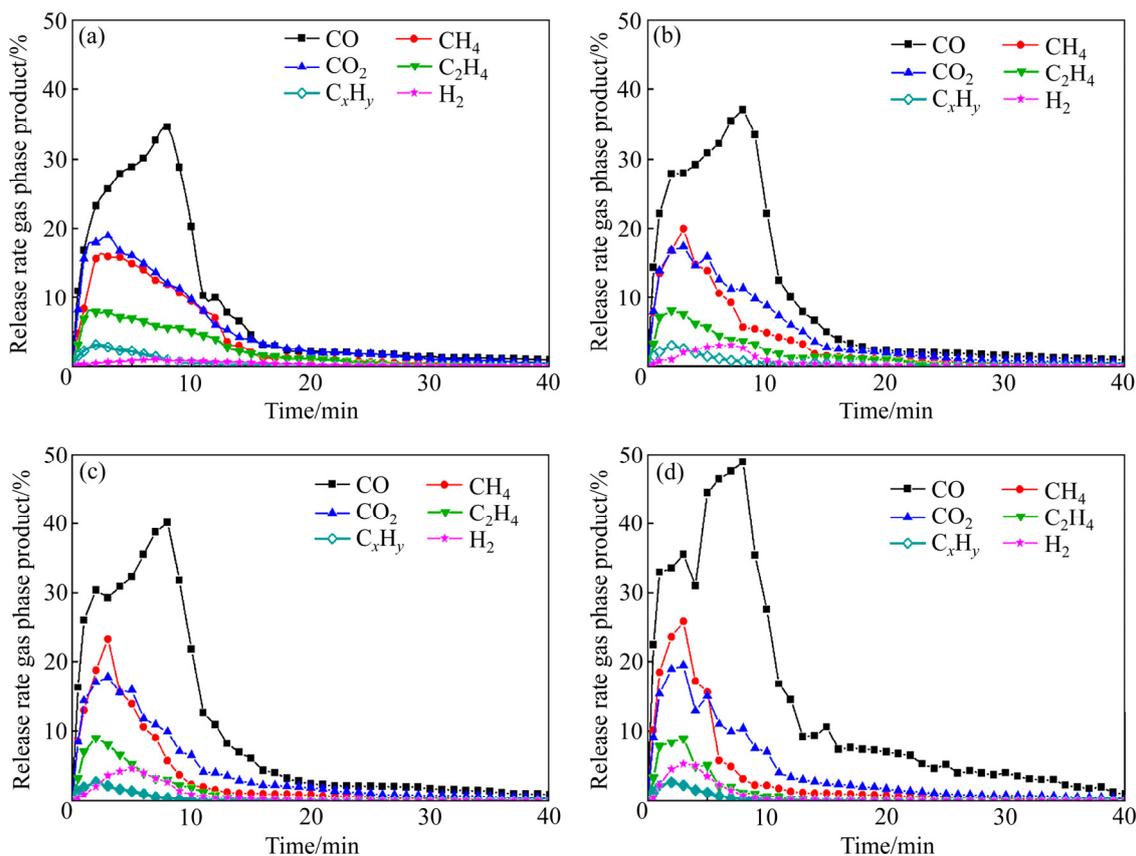


图 6 温度对生物质气化气相产物释放特性的影响

Fig. 6 Effect of temperature on release characteristics of gas phase products from biomass gasification: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C; (d) 1000 °C

C₂H₄、C_xH_y、H₂ 等组分组成, 其大量生成物主要集中在转化过程的前 20 min。随着转化温度的升高, 各气体组分释放曲线存在峰宽变窄、峰值增高的趋势, 可见气相产物集中释放时间缩短、释放速率明显加快。温度由 700 °C 升高到 1000 °C 时, H₂ 和 CH₄ 释放曲线到达峰值的时间逐渐缩短, 且峰值逐渐升高(分别提高 4.29% 和 9.96%)。同时, CO 的释放曲线逐渐由单峰分裂成双峰: 其第一个峰值在 2~3 min 达到, 和 CH₄、C₂H₄ 等曲线峰值位置基本一致; 第二个峰值在 7~8 min 达到, 且峰值逐渐由 34.68% 提高到 48.88%。其中, 第一个峰与生物质自身热解释放 CO 形成的峰值位置相同; 第二个峰则可能是由于氧载体中晶格氧与生物质组分的相互反应生成 CO 而形成的, 温度升高, 反应加剧, 形成的峰值越高。而 C_xH_y 和 CO₂ 释放曲线的峰值则随转化温度的升高而逐渐降低。可见, 温度的升高有利于促进大分子烃类(C_xH_y) 的裂解转化, 提高了气相中 CO 和 H₂ 的占比。

转化温度对气相产物组成的影响如图 7 所示。由图 7 可知, 气相产物中 CO 含量最高, 约占总体积的

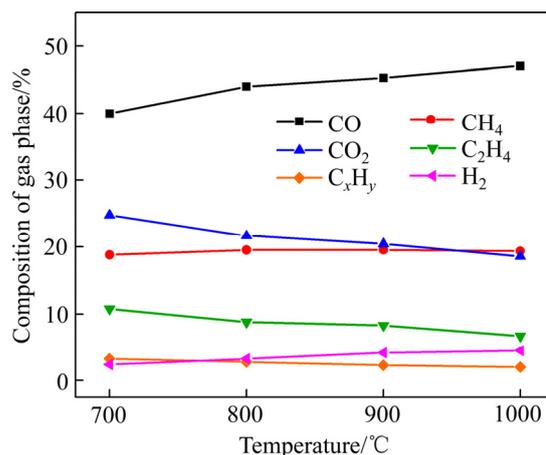


图 7 温度对生物质转化气相产物组成的影响

Fig. 7 Effect of temperature on composition of gas phase products from biomass conversion

40% 以上, 其次为 CH₄ 和 CO₂ (均约占总体积的 20%), 而 C₂H₄、C_xH_y 和 H₂ 占比均在 10% 以下, 含量最低。随着转化温度升高, 气相产物中 CO 和 H₂ 占比增加, 而 CO₂、C₂H₄ 和 C_xH_y 含量相应减少, CH₄ 体积占比基

本维持稳定,与图6气化过程各组分的释放规律相吻合。当温度升至1000℃时,CO和H₂占比分别由700℃时的39.98%、2.40%提高到48.88%、4.49%,气相中有效组分含量明显增加。温度的升高不但加剧了生物质中碳元素的气化反应(布多尔反应)^[27-28],同时也促进了大分子组分的裂解转化^[18]。

2.2 氧载体比例的影响

氧载体比例($n(C)/n(Fe)$)对气化转化过程(转化温度1000℃,时间40min)各相产物分布的影响如图8所示。由图8可知,无氧载体配入时,生物质热解可分别生成52.53%的气相、26.74%的液相和20.72%的固相产物。随着氧载体比例的增加(即 $n(C)/n(Fe)$ 的减小),转化产物中气相产率逐渐增大,固相和液相产率则对应地呈减小趋势。至 $n(C)/n(Fe)=0.6$,气相产率由纯生物质热解时的52.53%升高到72.62%,固、液相产率分别从20.73%、26.74%降低到7.42%、19.96%;继续增加氧载体比例至 $n(C)/n(Fe)=0.3$ 时,三相产率分布趋于稳定。可见钒钛磁铁矿的加入有助于生物质的气化转化,具体表现为降低产物中固、液两相产率(其对固相产物的作用尤为明显),促进两者向气相的转化。一方面,铁本身就是一种催化剂^[20-23],可以促进焦油等大分子裂解;另一方面,钒钛磁铁矿中的晶格氧参与生物质的气化反应,使生物质能更为彻底地转化为小分子气体^[18]。 $n(C)/n(Fe)$ 的降低,单位质量的物料中含有的铁矿物增多,对焦油等液相大分子的催化裂解作用增强;同时,晶格氧增加使得生物质气化反应更加充分。此外,由于转化过程中液相分子的挥

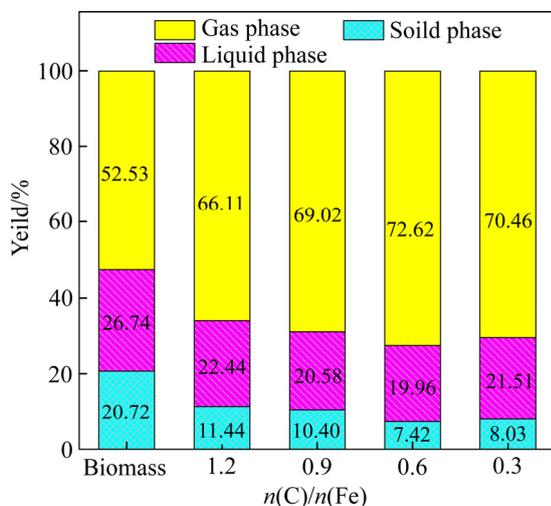


图8 氧载体比例对生物质转化过程各相产物分布的影响
Fig. 8 Effect of oxygen carrier ratio on product distribution of each phase in process of biomass conversion

发速度快(与氧载体间作用时间较短)、而固相产物与氧载体的持续直接接触,可能是导致氧载体对固、液两相产物作用效果产生差异的主要原因。

氧载体比例对气相产物组成的影响如图9所示。由图9可知,随着氧载体比例的增加(即 $n(C)/n(Fe)$ 的减小),气相中CO占比先升高后降低,其在 $n(C)/n(Fe)=0.6$ 时,CO的占比达到最大值50.23%;CO₂占比则呈先减小后升高的趋势(在 $n(C)/n(Fe)=0.3$ 时,CO的占比达到最大值24.63%);C_xH_y、C₂H₄占比均小幅降低后趋于稳定,而CH₄和H₂含量则基本维持稳定。可见适当增大氧载体比例($n(C)/n(Fe)=0.6$),有助于促进C_xH_y大分子烃类的裂解,增加气相中CO含量;而过高的氧载体比例($n(C)/n(Fe) \leq 0.3$)则造成气相组分中CO被进一步氧化成CO₂。

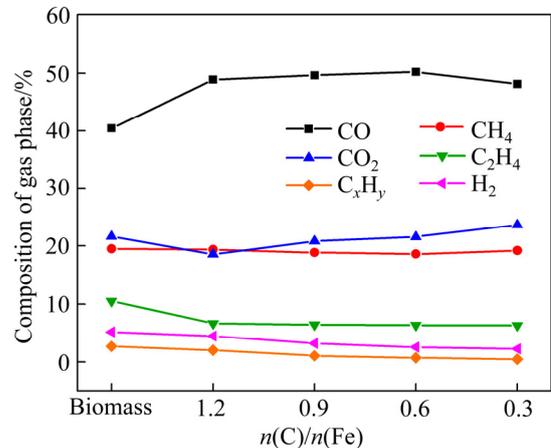


图9 氧载体比例对生物质转化气相产物组成的影响
Fig. 9 Effect of oxygen carrier ratio on composition of gas phase products from biomass conversion

2.3 转化过程机理分析

对转化过程固相产物进行红外光谱分析如图10(a)和(b)所示。由图10(a)可知,生物质经700~1000℃的转化,其在3600~3000cm⁻¹之间的羟基(-OH)特征峰消失(对比图2可见);1460cm⁻¹处的甲基吸收峰强度随温度的升高而逐渐降低;1730cm⁻¹和1640cm⁻¹处的C=O和C=C吸收峰也随着温度的升高而降低;1350~1000cm⁻¹处C-O的吸收峰强度随温度的升高而增强,其主要原因在于钒钛磁铁矿中一部分晶格氧原子与生物质中的碳结合形成C-O键。

由图10(b)可知,随着氧载体比例的增加(即 $n(C)/n(Fe)$ 的减小),生物质处于1640cm⁻¹的C=C的吸收峰减弱,1350~1000cm⁻¹处的C-O以及1000~625cm⁻¹处的C-H形成的吸收峰逐渐增强。增加氧载体比至 $n(C)/n(Fe)=0.6$ 时,C=C的吸收峰消失,

C—O 以及 C—H 形成的吸收峰继续增强。这个过程中氧载体是过量的, 多余的氧原子一部分会进入固相产物中, 另一部分进入气相中。由于氧载体加入量增加, 导致向固相产物中转移的氧原子增加, C—O 键增强。继续增加氧载体比例至 $n(\text{C})/n(\text{Fe})=0.3$, 固相产物中 C—O 键强度继续增大, 进入气相的 CO 含量降低。

转化温度和氧载体比例对钒钛磁铁矿转化的影响如图 11(a)和(b)所示。由图 11(a)可知, 随着温度由

700 °C 升高到 1000 °C, 氧载体的金属化率迅速从 16.11% 升高到 82.55%。金属化率越高, 说明其中晶格氧参与生物质气化的量越多, 可见升高温度有利于晶格氧参与生物质转化过程。由图 11(b)可知, 随着 $n(\text{C})/n(\text{Fe})$ 的提高(即氧载体比例的降低), 其金属化率呈逐渐升高的趋势。 $n(\text{C})/n(\text{Fe})=0.6$ 时, 氧载体金属化率仅为 30.88%, 其作为生物质气化氧载体仍具有良好的可循环性^[18]。

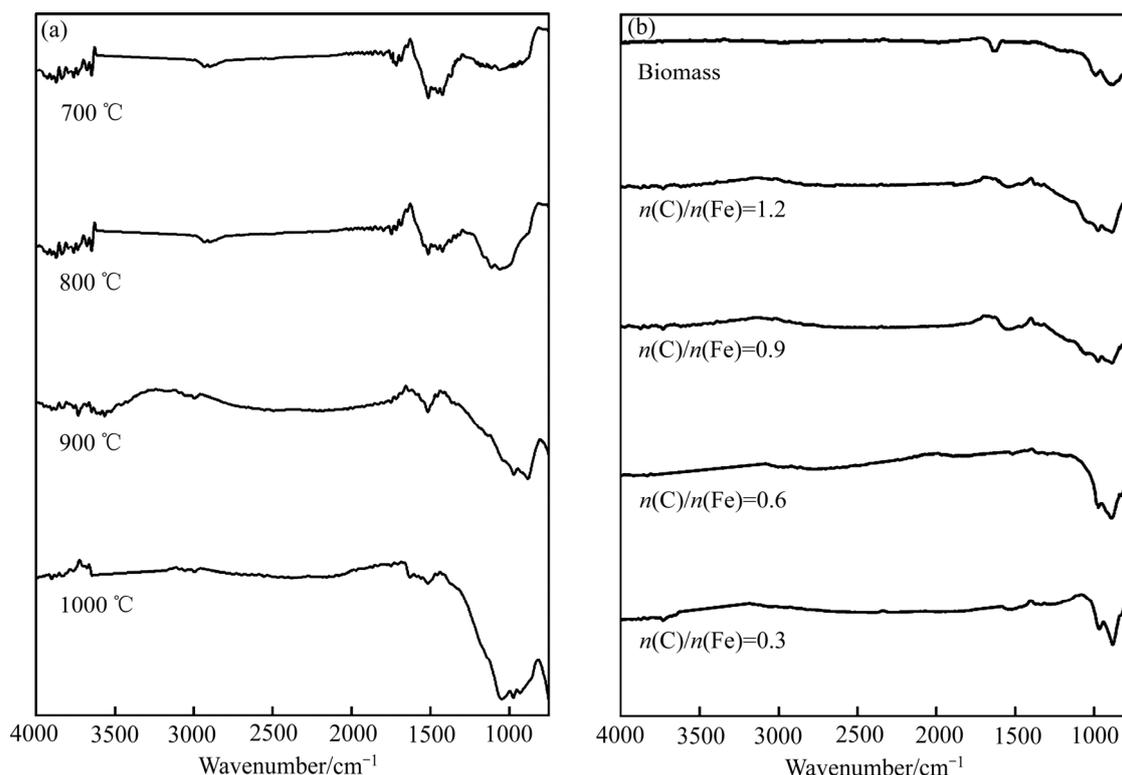


图 10 不同转化温度和氧载体比例所得固相产物红外光谱图谱

Fig. 10 FTIR spectra of solid phase products were obtained at different conversion temperatures (a) and oxygen carrier ratio (b)

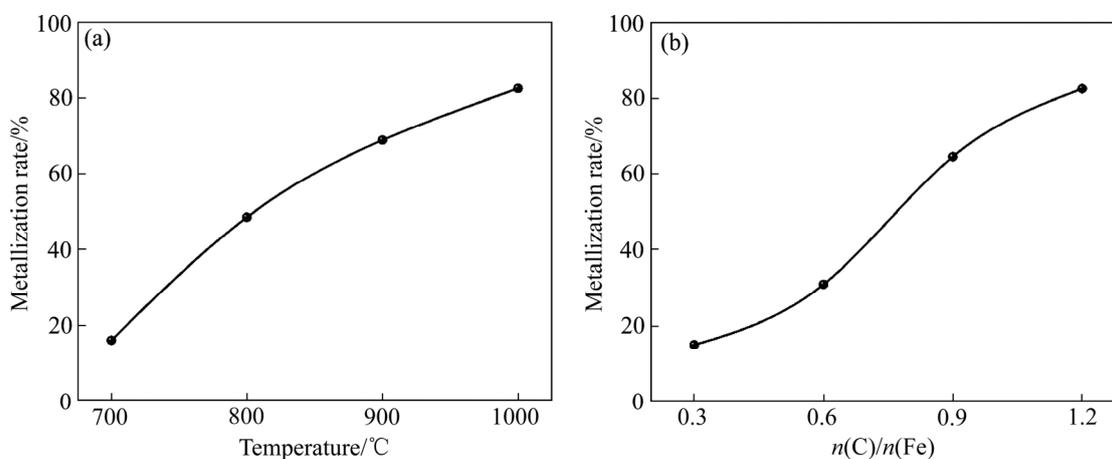


图 11 不同转化温度和氧载体比例对钒钛磁铁矿还原的影响

Fig. 11 Effects of different conversion temperatures (a) and oxygen carrier ratio (b) on vanadium titanomagnetite reduction

转化过程中氧载体的物相转变特征如图 12(a)和 (b)所示。由图 12(a)可知,随着转化温度的升高,氧载体中钛铁矿和磁铁矿的衍射峰强度逐渐减弱,而金属铁、硫化亚铁的衍射峰强度逐渐增强,可见,钒钛磁铁矿中钛铁矿和磁铁矿物相逐渐被生物质还原转化为金属铁及少量硫化亚铁。

由图 12(b)可知,随着 $n(\text{C})/n(\text{Fe})$ 从 0.3 逐渐提高至 1.2, 钛铁矿和磁铁矿物相同样逐渐转化为金属铁及少量硫化亚铁。其中硫化亚铁衍射峰的出现说明生物质所含部分的硫元素被转移并固定在氧载体中,且随温度和 $n(\text{C})/n(\text{Fe})$ 的升高,氧载体的固硫作用愈加明显。

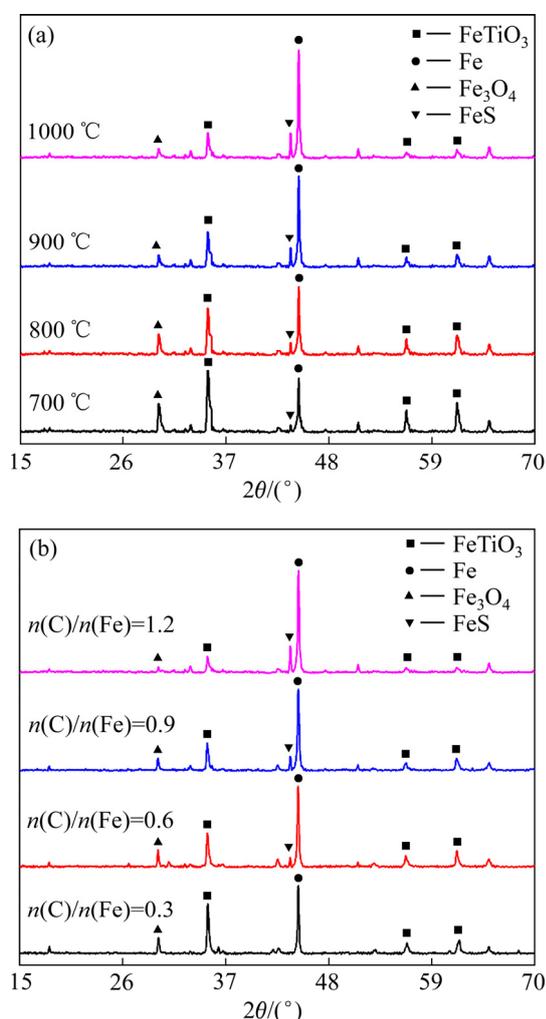


图 12 不同转化温度和 $n(\text{C})/n(\text{Fe})$ 下载体 XRD 谱
Fig. 12 XRD patterns of oxygen carrier at different conversion temperatures (a) and $n(\text{C})/n(\text{Fe})$ (b)

3 结论

1) 温度的升高有利于生物质气化转化过程,提高

气相产率以及气相中 CO 和 H₂ 占比。气相产物的释放主要集中在转化过程的前 20 min, CH₄、C₂H₄ 和 CO₂ 等成分的析出率先达到峰值, CO 和 H₂ 的析出率达到峰值略有滞后。

2) 氧载体的加入可以加快生物质各基团的裂解促进固、液相产物向气相产物的转化。生物质的裂解转化历程可概括为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{C}$ \rightarrow $-\text{CH}_3$ \rightarrow $-\text{CH}$ \rightarrow $-\text{CO}$, 此过程中钒钛磁铁矿同时逐渐被还原为金属化产物。

3) 氧载体配比在 $n(\text{C})/n(\text{Fe})=0.6$, 1000 °C 条件下转化 40 min, 所得气相产率达 72.62%, 气相产物主要组分为 50.23% CO、2.54% H₂、18.59% CH₄ 和 6.38% C₂H₄。

REFERENCES

- [1] 严鑫, 吴明锋. 生物质发电及能源化综合利用[J]. 山西电力, 2014(6): 52-55.
YAN Xin, WU Ming-feng. Biomass power generation and comprehensive energy utilization[J]. Shanxi Electric Power, 2014(6): 52-55.
- [2] 王海蓉, 李欣欣, 黄模志. 生物质气化及其燃气的可替代性研究[J]. 可再生能源, 2016, 34(12): 1859-1863.
WANG Hai-rong, LI Xin-xin, HUANG Mo-zhi. Study on gasification of biomass and substitutability of gasification gas[J]. Renewable Energy Resources, 2016, 34(12): 1859-1863.
- [3] SIMON J, MULLER H P, KOCH R, MULLER V. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose[J]. Polymer Degradation & Stability, 1998, 59(1/3): 107-115.
- [4] KLASS D. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals[J]. Academic Press, 1998, 29(12): 1028-1037.
- [5] 张素清. 生物质的产量和贸易概述[J]. 南方农业, 2015, 9(3): 90-91.
ZHANG Su-qing. Outline of biomass production and trade[J]. South China Agriculture, 2015, 9(3): 90-91.
- [6] FAN Xiao-hui, JI Zhi-yun, GAN Min, CHEN Xu-ling, JIANG Tao. Integrated assessment on the characteristics of straw-based fuels and their effects on iron ore sintering performance[J]. Fuels Processing Technology, 2016, 150: 1-2.
- [7] 李季, 孙佳伟, 郭利, 翟明, 董芑. 生物质气化新技术研究进展[J]. 热力发电, 2016, 45(4): 1-6.
LI Ji, SUN Jia-wei, GUO Li, ZHAI Ming, DONG Peng. Research progress on new biomass gasification

- technology[J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(4): 1–6.
- [8] 常圣强, 李望良, 张晓宇, 马力强, 鲁长波, 安高军. 生物质气化发电技术研究进展[J]. *化工学报*, 2018, 69(8): 3318–3330.
CHANG Sheng-qiang, LI Wang-liang, ZHANG Xiao-yu, MA Li-qiang, LU Chang-bo, AN Gao-jun. Progress in biomass gasification power generation technology[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2018, 69(8): 3318–3330.
- [9] 牛淼淼, 杨佳耀, 李尚, 孙可, 曹坚, 李欣阳. 生物质热解制生物油及其提质研究现状[J]. *生物质化学工程*, 2018, 52(5): 55–61.
NIU Miao-miao, YANG Jia-yao, LI Shang, SUN Ke, CAO Jian, LI Xin-yang. Review on biomass pyrolysis for bio-oil and upgrading research[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2018, 52(5): 55–61.
- [10] 梁伟, 王铁军, 张琦. 生物油燃烧技术研究进展[J]. *可再生能源*, 2009, 27(1): 41–46.
LIANG Wei, WANG Tie-jun, ZHANG Qi. Research progress in combustion fueled by fast pyrolysis liquids from biomass[J]. *Renewable Energy Resources*, 2009, 27(1): 41–46.
- [11] 陈怡欣. 生物质催化热解制备芳烃类产物的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015: 1–35.
CHEN Yi-xin. Research on arenes production from biomass fast catalytic pyrolysis[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015: 1–35.
- [12] 李涛. 生物质合成气制燃料乙醇的技术现状及思考[J]. *精细化工原料及中间体*, 2012(11): 7–10.
LI Tao. Technical status and consideration of fuel ethanol production from biomass synthetic gas[J]. *Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates*, 2012(11): 7–10.
- [13] 武卫荣, 崔淑贞, 高文超. 生物质气化技术的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(12): 22–24.
WU Wei-rong, CUI Shu-zhen, GAO Wen-chao. Research progress of biomass gasification technology[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(12): 22–24.
- [14] NAVARRO R M, PEA M A, FIERRO J L G, PEN M A. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass hydrogen production reactions from carbon feedstocks[J]. *Fossil Fuels Biomass*, 2007, 107: 3952–3991.
- [15] WATSON J, ZHANG Yuan-hui, SI Bu-chun, CHEN Wan-ting, SOUZA R D. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 83: 1–17.
- [16] 牛永红, 吴会军, 王忠胜, 李义科. 高温水蒸气生物质催化气化研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 47(3): 570–575, 579.
NIU Yong-hong, WU Hui-jun, WANG Zhong-sheng, LI Yi-ke. Research progress of high temperature steam gasification and catalyst of biomass[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(3): 570–575, 579.
- [17] NANDY A, LOHA C, GU S, SARKAR P, KARMAKAR M K, CHATTERJEE P K. Present status and overview of chemical looping combustion technology[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 59: 597–619.
- [18] 黄振, 何方, 李海滨, 赵增立. 天然铁矿石为氧载体的生物质化学链气化制合成气实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(3): 300–308.
HUANG Zhen, HE Fang, LI Hai-bin, ZHAO Zeng-li. Synthesis gas generation by chemical-looping gasification of biomass using natural hematite as oxygen carrier[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(3): 300–308.
- [19] HUANG Zhen, ZHANG Yan, FU Jin-jun, YU Li-hong, CHEN Ming, LIU Shuai, HE Fang, CHEN De-zhen, WEI Guo-qiang, ZHAO Kun, ZHENG An-qing, ZHAO Zeng-li, LI Hai-bin. Chemical looping gasification of biomass char using iron ore as an oxygen carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016(41): 17871–17883.
- [20] MENDIARA T, DE DIEGO L F, GARCIA-LABIANO F, GAYAN P, ABAD A, ADANEZ J. On the use of a highly reactive iron ore in Chemical Looping Combustion of different coals[J]. *Fuel*, 2014, 126: 239–249.
- [21] HURLEY S, XU C, PRETO F, SHAO Y Y, LI H N, WANG J S, TOURIGNY G. Catalytic gasification of woody biomass in an air-blown fluidized-bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material[J]. *Fuel*, 2012, 91: 170–176.
- [22] LIU Fang, ZHANG Yi, CHEN Liang-yong, QIAN Da-li, NEATHERY J K, SAITO K, LIU Kun-lei. Investigation of a Canadian ilmenite as an oxygen carrier for chemical looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(10): 5987–5995.
- [23] 刘吉, 肖显斌, 陈旭娇, 覃吴, 董长青. 生物质焦油裂解催化剂特性[J]. *材料导报*, 2014, 28(S1): 302–306.
LIU Ji, XIAO Xian-bin, CHEN Xu-jiao, QIN Wu, DONG Chang-qing. Characteristics of catalysts for biomass tar cracking[J]. *Materials Review*, 2014, 28(S1): 302–306.
- [24] 郭宇峰. 钒钛磁铁矿固态还原强化及综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007: 1–32.
GUO Yu-feng. Study on strengthening of solid-state

- reduction and comprehensive utilization of vanadiferous titanomagnetite[D]. Changsha: Central South University, 2007: 1–32.
- [25] 张会兵, 杨宗祥, 杜延福, 王红磊. 三氯化铁-重铬酸钾容量法快速测定海绵铁中金属铁量[J]. 山东冶金, 2006, 28(3): 40–41.
ZHANG Hui-bing, YANG Zong-xiang, DU Yan-fu, WANG Hong-lei. Rapid determination of metallic ferro content in sponge iron by ferricchloride-potassium dichromate volumetric method[J]. Shandong Metallurgy, 2006, 28(3): 40–41.
- [26] 付慧莉. 三氯化铁-重铬酸钾容量法快速测定铁矿石中全铁量[J]. 山东冶金, 2000, 22(3): 59–60.
FU Hui-li. Quick determining total ferro in iron ore by titanous chloride-potassium dichromate capacity method[J]. Shandong Metallurgy, 2000, 22(3): 40–41.
- [27] 葛晖骏, 郭万军, 沈来宏, 宋涛, 顾海明, 蒋守席. 铁矿石载氧体生物质化学链气化实验研究[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(6): 1371–1375.
GE Hui-jun, GUO Wan-jun, SHEN Lai-hong, SONG Tao, GU Hai-ming, JIANG Shou-xi. Experiments on chemical looping gasification of biomass with natural hematite as oxygen carrier[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(6): 1371–1375.
- [28] 郭万军, 张海峰, 葛晖骏, 沈来宏. 基于铁矿石为氧载体的生物质化学链气化机理研究[J]. 热科学与技术, 2016, 15(3): 250–258.
GUO Wan-jun, ZHANG Hai-feng, GE Hui-jun, SHEN Lai-hong. Mechanism study of biomass chemical looping gasification based on iron ore as oxygen carrier[J]. Thermal Science and Technology, 2016, 15(3): 250–258.

Conversion characteristics of biomass gasification using vanadium titanomagnetite as oxygen carrier

HUANG Zhu-cheng, CAI Wei, YI Ling-yun, JIANG Xiong, WANG Lin, HU Cheng-fei,
XIAO Hua-rong, ZHONG Rong-hai

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The conversion behavior of biomass gasification using vanadium titanomagnetite as oxygen carrier was studied. The key factors of conversion temperature and oxygen carrier ratio were investigated. The process products of gasification were characterized by applying thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DSC), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), X-ray diffraction (XRD) and other analytical methods to reveal the conversion mechanism of biomass. The results show that increasing temperature is beneficial to gasification conversion, the gas phase yield and the proportions of CO and H₂ in gas phase show a remarkable uptrend. The release of gas products mainly concentrates in the first 20 min. The release rate of CH₄, C₂H₄, CO₂ reach peak firstly, while the release rate of CO and H₂ lag slightly. The oxygen carrier can accelerate the pyrolysis of various groups and promote the conversion of solid and liquid phase products to gas phase products. The pyrolysis and conversion process of biomass can be summarized as follows —OH, —C=O, —C=C→—CH₃→—CH→—CO. During this process, vanadium titanomagnetite is gradually reduced to metallized product (metallization ratio > 80%).

Key words: biomass; gasification; oxygen carrier; vanadium titanomagnetite; gas chromatography-mass spectrometry

Foundation item: Project(51504230) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-10-21; **Accepted date:** 2020-06-26

Corresponding author: YI Ling-yun; Tel: +86-731-88830542; E-mail: ylycsu@126.com

(编辑 李艳红)