研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

碱金属钾和钢渣载氧体化学链气化过程中交互作用机制研究

冯赫尧[1]，张涛[2]，欧国标[2]，张永良[3]，谭锐[2]，宋涛[1]

（[1] 南京师范大学能源科学与工程学院，江苏 南京 210023；[2] 国能南京电力试验研究有限公司，江苏 南京 210000；[3] 中船绿洲环保（南京）有限公司，江苏 南京 211100）

摘要： 生物质化学链气化以载氧体的晶格氧代替传统分子氧可制备高品位合成气。化学链气化过程中生物质碱金属和载氧体间的交互作用，是影响稳定运行的关键因素。以冶金工业固废转炉钢渣为载氧体，纤维素为模型燃料，在900℃水蒸气气氛下，考察有机钾（CH_3COOK）和无机钾（K_2CO_3、KCl和K_2SO_4）对化学链气化气体产率和H_2/CO的影响规律，结合XRD、SEM和EDS表征探究不同钾源和钢渣载氧体的交互作用机制。结果表明，不同形态钾源显著影响钢渣化学链气化过程中富氢合成气的生成，并显著改变钢渣载氧体循环反应后的宏观形貌，含钾物种释放与迁移、颗粒边缘富集、含钾复合相生成以及低熔点富K相黏结是诱导钢渣团聚的核心机制。

关键词： 化学链气化；生物质；碱金属；载氧体；团聚

中图分类号： TK 16　　**文献标志码：** AA

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-13

Interaction mechanism between alkali metal potassium and LD-slag oxygen carrier during chemical looping gasification

FENG Heyao[1], ZHANG Tao[2], OU Guobiao[2], ZHANG Yongliang[3], TAN Rui[2], SONG Tao[1]

([1] *School of Energy Science and Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing* 210023, *Jiangsu, China*; [2] *China Energy Nanjing Electric Power Test & Research Co., Ltd., Nanjing* 210000, *Jiangsu, China*; [3] *CSSC Nanjing Luzhou Environment Protection Co., Ltd., Nanjing* 211100, *Jiangsu, China*)

Abstract: Chemical looping gasification of biomass uses lattice oxygen from oxygen carriers instead of conventional molecular oxygen to produce high-quality syngas. The interaction between biomass ash and oxygen carriers during chemical looping gasification is a key factor affecting stable operation. The present work employed a solid waste of LD-slag as the oxygen carrier and cellulose as model fuel to investigate the effect of organic potassium (CH_3COOK) and inorganic potassium (K_2CO_3, KCl and K_2SO_4) on the gas yield and H_2/CO ratio during chemical looping gasification at a reaction temperature of 900℃ under steam atmosphere. The interaction mechanism between different potassium sources and the LD-slag oxygen carrier was further explored by XRD, SEM and EDS characterization. The results showed that different forms of potassium significantly affected the formation of hydrogen-rich syngas and remarkably changed the macroscopic morphology of the oxygen carrier after cyclic reactions. CH_3COOK and K_2CO_3 demonstrated a promoting effect on gasification, but also caused more obvious

收稿日期： 2026-07-24　　**修回日期：** 2026-09-18

通信作者： 宋涛（1987—），男，博士，教授，tsong@njnu.edu.cn

第一作者： 冯赫尧（2002—），男，硕士研究生，fhy20020313@163.com

基金项目： 国家重点研发计划（2024YFB4206105）；国家自然科学基金项目（52276121）；江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目（BT2025010）

引用本文： 冯赫尧, 张涛, 欧国标, 张永良, 谭锐, 宋涛. 碱金属钾和钢渣载氧体化学链气化过程中交互作用机制研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-13

Citation: FENG Heyao, ZHANG Tao, OU Guobiao, ZHANG Yongliang, TAN Rui, SONG Tao. Interaction mechanism between alkali metal potassium and LD-slag oxygen carrier during chemical looping gasification[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-13

particle agglomeration. XRD and EDS results indicated that potassium species migrated and reacted with active components in the LD-slag, forming or retaining potassium-containing phases such as K_2CO_3, $KAlO_2$, $K_4Fe_2O_5$ and $K_2Si_4O_9$. Therefore, the release and migration of potassium species, enrichment at particle edges, formation of potassium-containing composite phases, and bonding by low-melting K-rich phases were the main mechanisms responsible for the LD-slag agglomeration.

Keywords: chemical looping gasification; biomass; alkali metal; oxygen carrier; agglomeration

引 言

基于循环载氧体的生物质化学链气化，利用载氧体的晶格氧取代传统空气气化的分子氧，燃料不直接与空气接触，还原后的载氧体可在空气反应器中再生，从而实现燃料高效转化。燃料反应器出口生成的合成气不被空气中的氮气稀释，有利于获得高品位合成气。因此，生物质化学链气化兼具气化效率优、合成气品质高等潜在优势，是具有发展前景的低成本生物质气化技术之一[1-4]。

载氧体是影响化学链气化效率和循环稳定性的关键材料。人工合成载氧体通常反应活性较高，但制备成本、抗烧结能力和长周期运行稳定性仍是限制工业应用的重要因素[5]。天然矿石和工业副产物载氧体因来源广、成本低、无需复杂制备过程而受到关注[6]。转炉钢渣是钢铁冶炼过程中产生的大宗固体副产物，通常含有Fe、Ca、Mg、Al、Si等元素，并以铁酸盐、钙硅酸盐、铁氧化物等多种矿相形式存在，是廉价低成本的潜在载氧体之一[7-8]。Jin等[7]研究表明，钢渣因具有较高Fe和Ca含量，可作为化学链过程中的潜在载氧体材料。Hildor等[8]发现钢渣中Fe基氧化物组分具备晶格氧传递能力。Condori等[9]基于1.5 kW_{th}生物质化学链气化装置，采用转炉钢渣作为载氧体，揭示了操作参数对合成气分布的影响规律。Hedayati等[10]比较了钛铁矿与钢渣类工业副产物载氧体对生物质挥发分转化的作用，发现钢渣类材料兼具一定反应活性和经济优势。以上研究表明，转炉钢渣中含铁矿相具有晶格氧迁移能力，是生物质化学链气化潜在的低成本载氧体之一。

当以生物质为燃料时，燃料灰分是影响热化学转化过程稳定运行的重要因素。生物质灰中富含K、Na、Cl、S、Si、Ca等无机元素，在燃烧、气化等热转化过程中易诱发结渣、积灰、腐蚀和颗粒团聚等问题[11-13]。在生物质化学链气化过程中，含钾灰分易与载氧体活性组分发生反应，导致颗粒黏结、床料团聚、孔道堵塞或活性位点遮蔽，进而影响反应器连续运行和载氧体循环稳定性[14-16]。从迁移形态看，生物质热转化过程中钾的释放与燃料中Cl、S、Si、Ca等组分密切相关，气相中可形成原子态K、KOH和KCl等含钾物种，未释放或二次固定的钾则可能以K_2CO_3、K_2SO_4或钾硅酸盐等形式残留于固相中[17-21]。因此，生物质灰和载氧体之间的交互作用，尤其是不同形态碱金属钾在载氧体表面的释放、迁移、固定和团聚行为，是影响生物质化学链气化稳定运行的关键科学问题之一。

Zevenhoven等[22]研究发现钾盐可导致钛铁矿载氧体失去流化状态，不同阴离子对应的团聚程度和反应路径存在差异。Hildor等[23]比较了干湿气氛下K_2CO_3、K_2SO_4、KCl和KH_2PO_4与钛铁矿的作用机制，指出水蒸气会改变钾盐的挥发、迁移和团聚行为。针对工业副产物载氧体，Storner等[24]分别考察了KCl、K_2CO_3、K_2SO_4和KH_2PO_4与转炉钢渣及氧化铁皮的反应特性，发现KCl体系中K残留较少，而K_2CO_3可在钢渣表面形成富K分布并抑制其反应性。Hildor等[25]在12 MW_{th}循环流化床中进一步观察到转炉钢渣作为床料时易与灰分发生交互作用，含钾灰分与铁基或钙硅酸盐类载氧体接触后，可形成K-Fe-O、K-Al-O、K-Si-O或K-Ca-P等复合相。Cheng等[26]研究铁基载氧体与灰分的交互作用时发现，K^+与铝硅酸盐组分反应生成低熔点产物并覆盖Fe_2O_3表面，会削弱后续反应。Yilmaz和Leion[27]指出，碱金属盐种类会影响铁基载氧体的物相转化和表面形貌。本团队前期以CH_3COOK、K_2CO_3、K_2SO_4和KCl模拟生物质常见钾源，以纤维素为模型化合物，采用热力学计算、固定床实验和分析表征相结合的手段，探讨了钾与铁基载氧体的交互作用机制[28-29]。

对于转炉钢渣而言，其Ca_2SiO_4、Ca_2FeAlO_5、$Ca_2Fe_2O_5$及铁氧化物等组分既可能为气化反应提供催化和载氧位点，也可能为钾的固定和迁移提供反应界面。但是，目前针对转炉钢渣载氧体和不同形

态碱金属钾相互作用机制的研究较少，钢渣载氧体组分的复杂多样势必影响燃料转化过程中的氧传递、气体产物分布以及灰分迁移反应路径。为避免生物质复杂组分对灰化学反应路径的影响，本研究以纤维素为模型燃料，选取CH_3COOK模拟有机钾，选取K_2CO_3、KCl和K_2SO_4模拟典型无机钾形态，考察其与转炉钢渣在900℃水蒸气气氛下的化学链气化特性，通过对比不同钾盐体系在30次循环中的气体产物分布，并结合XRD、SEM和EDS-Mapping表征反应后钢渣的物相转化、元素迁移和团聚特征，探究不同钾源和钢渣载氧体在化学链气化过程中的交互作用机制。

1 实 验

1.1 实验材料

本文采用的转炉钢渣来源于宝武集团某钢厂，实验前将钢渣破碎并筛分至0.25-0.3mm，再将钢渣于900 ℃的马弗炉中煅烧6 h得到预处理后的钢渣载氧体样品，其XRD图谱如图1所示，主要晶相为Ca_2SiO_4、Ca_2FeAlO_5和$Ca_2Fe_2O_5$，表明钢渣中以钙硅酸盐、钙铁铝酸盐及钙铁氧化物相为主。

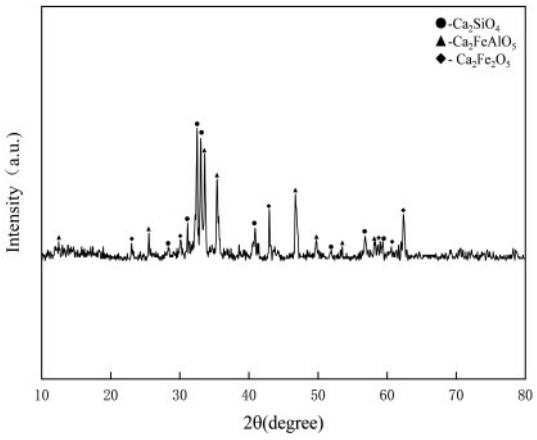


图1 新鲜钢渣载氧体XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of fresh LD-slag oxygen carrier

实验钾源选用CH_3COOK、K_2CO_3、K_2SO_4和KCl，其中CH_3COOK模拟有机钾，K_2CO_3、K_2SO_4和KCl模拟典型无机钾组分。实验采用纤维素作为模拟燃料组分，纤维素是生物质中重要结构性碳水化合物，其热解、半焦生成及水蒸气气化反应是生物质热化学转化的重要组成部分。相较于实际生物质，纤维素具有化学组成明确、灰分含量极低、结构和反应行为相对稳定等特点，可有效避免半纤维素、木质素及原生灰分中K、Na、Ca、Si、Cl等复杂组分对反应过程的耦合干扰，其元素分析和工业分析结果见表1所示。以CH_3COOK、K_2CO_3、K_2SO_4和KCl作为典型钾源制备负载钾盐的纤维素实验样品，四种样品中K元素质量分数均为2 wt.%。制备过程中，首先按目标K含量称取相应质量的钾盐，并将其溶解于适量去离子水中；随后加入纤维素并充分搅拌，使钾盐在纤维素中均匀分散。混合样品在室温下静置3 h后，干燥至恒重，样品分别标记为CK-CE、K_2CO_3-CE、K_2SO_4-CE和KCl-CE。

表1 纤维素的元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate analysis and proximate analysis of cellulose

工业分析wt %				元素分析wt %				
A	M	V	FC	C	H	O	N	S
0	0.1	95.5	4.4	41.8	5.9	52.17	0	0.14

1.2 实验装置与方法

本研究基于固定床反应系统开展，反应器床体由三段智能温控电炉进行加热。考虑到石英管主要由SiO_2构成，在高温水蒸气气氛下，钾盐分解或转化生成的KOH、K_2CO_3等活性含钾物种可能与SiO_2反应生成钾硅酸盐及低熔点共熔相，导致反应器壁面腐蚀、钾物种非预期消耗和外源Si引入，进而干扰钾迁移及含钾物相演变。为降低石英材质与钾盐交互作用对实验结果的影响，固定床反应器选用不锈钢（304合金）材质，在不锈钢管中心位置布置多孔布风板（304合金），起到均匀布风和支撑床料作用，实验装置如图2所示。该装置主要由气体供给与流量控制单元、水蒸气发生单元、固定床反应器、冷凝与干燥单元以及在线气体分析单元组成。燃料和载氧体通过双球阀进料器从顶部进入反应器。出口气体经过洗气瓶和变色硅胶干燥器，以除去含钾气相产物和水蒸气，通过在线气体分析仪测量并记录CO、CO_2、CH_4、H_2和O_2的浓度。

在实验过程中，首先将3.6 g转炉钢渣载氧体置于反应器内，在500 ml/min的N_2气氛下将反应器升温至900℃；然后通入水蒸气，通入水流量为0.25 ml/min。待反应温度稳定后，从反应器顶部加入0.3 g模拟燃料样品。模拟燃料在水蒸气气氛下与钢渣床料发生还原反应，还原阶段持续10分钟；在还原反应结束后，对反应器进行吹扫5分钟；然后切换至5% O_2气氛（N_2作为平衡气）对还原后的钢渣进行氧化再生，氧化时间为10分钟；随后通入N_2进行吹

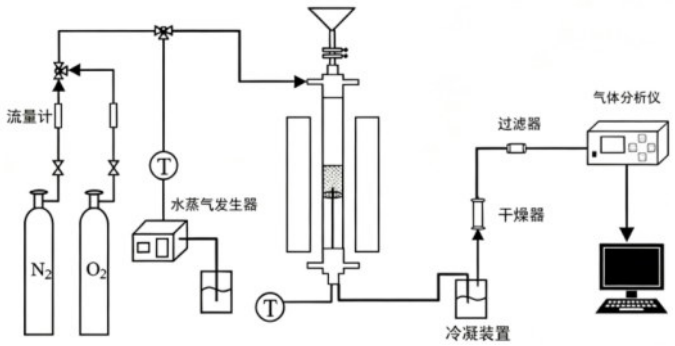


图2　固定床化学链气化实验装置示意图

Fig. 2　Schematic diagram of the fixed-bed chemical looping gasification system

扫，排除反应器及管路中的残余氧气，待反应器内体系恢复惰性气氛后进入下一循环。其中还原、氧化和吹扫过程构成一个完整循环，循环次数为30次。实验过程中产生的出口气体经冷凝和干燥后进入在线气体分析仪，实时采集反应过程中气体浓度数据。反应结束后，在N_2气氛下冷却反应器并取出反应后的钢渣样品，进一步采用XRD、SEM及EDS-Mapping等表征分析，探究钾盐迁移、物相转化和颗粒团聚行为。

1.3　数据与表征分析

1.3.1　*数据分析*　根据进口N_2流量（N_{in}，mol/s），可以通过氮平衡法计算得t时刻反应器出口气体流量N_{out}，mol/s：

(1)

$$N_{out}(t)=\frac{N_{in}}{1-\sum_i y_i(t)}\#$$

其中，$y_i(t)$为t时刻出口气体的摩尔浓度（i = CO_2、H_2、CO和CH_4）。

气体产率Y_i Nm^3/kg为：

(2)

$$Y_i=\frac{\int_0^t y_i(t)\cdot N_{out}(t)dt\cdot V_m}{m_{fuel}}$$

其中，V_m为标准条件下气体的摩尔体积常数，22.4 L/mol。

1.3.2　*表征分析*　钢渣载氧体反应前后颗粒中晶相组成由X射线衍射仪（XRD; SmartLab, Rigaku, Japan）扫描测定，其扫描条件为Cu靶，电压40 kV，电流100 mA，在10°-80°（2θ）区间内以0.02°为步长连续扫描测定样品的物相。

钢渣载氧体反应前后样品被封入环氧树脂中，经打磨抛光后获得其待测横截面样品。其截面微观形貌由日立株式会社的Regulus8100型扫描电子显微镜完成，截面元素分布由美国EDAX OCTANE PULS设备检测。

2　结果与讨论

2.1　纤维素与钢渣载氧体的化学链气化特性

图3给出了纤维素在无载氧体和钢渣载氧体参与下的热解及气化反应特性。可见，各工况中CO、CO_2、CH_4和H_2均在反应初期快速释放，随后逐渐衰减，表明纤维素在热转化过程中反应迅速。

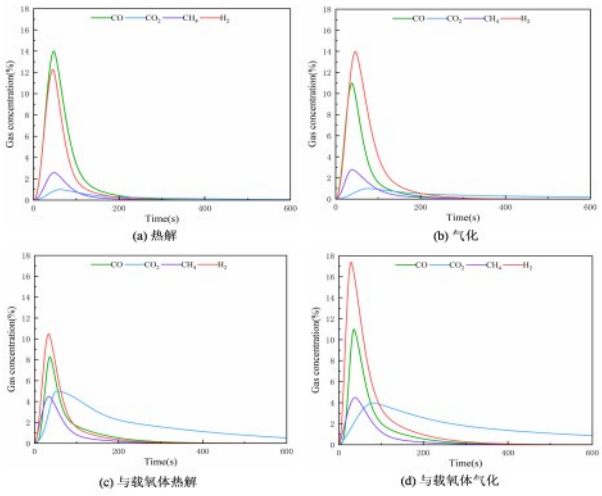


图3　纤维素在不同工况下的气体产物浓度分布

Fig. 3　Gas concentration profiles of cellulose under different reaction conditions

在无载氧体热解工况下，气体产物以CO和H_2为主，CO_2浓度较低，表明惰性气氛下纤维素裂解更倾向于生成还原性气体。引入水蒸气后，H_2浓度升高，CO峰值降低，说明气化气氛有利于促进纤维素裂解产物和反应残碳的进一步转化。钢渣载氧体的加入改变了气体分布。与无载氧体热解相比，图3(c)中CO浓度降低，CO_2浓度明显升高，表明钢渣

中含铁活性组分参与了CO和CH_4等还原性产物的氧化反应。钢渣与水蒸气气化工况中，H_2浓度进一步升高，表明载氧体的加入与水蒸气气化过程共同促进了富氢合成气的生成。同时，CO_2曲线呈现较宽的峰形和较长的衰减过程，可能是含碳产物伴随着气化及气体二次转化持续造成。综上可知，纤维素在现有实验工况下能够快速转化，钢渣载氧体蕴含晶格氧，可促进部分还原性气体向CO_2转化，同时在水蒸气条件下有利于合成气的生成。

2.2 不同K源与钢渣载氧体的化学链气化循环特性

图4给出了钢渣与纤维素及四种不同K源负载的纤维素燃料在30次循环过程中H_2、CO_2、CO和CH_4产率的变化趋势。气化反应产物主要由H_2、CO_2、CO为主，此外还有少量CH_4生成，其产率高低依次为H_2>CO_2>CO>CH_4。

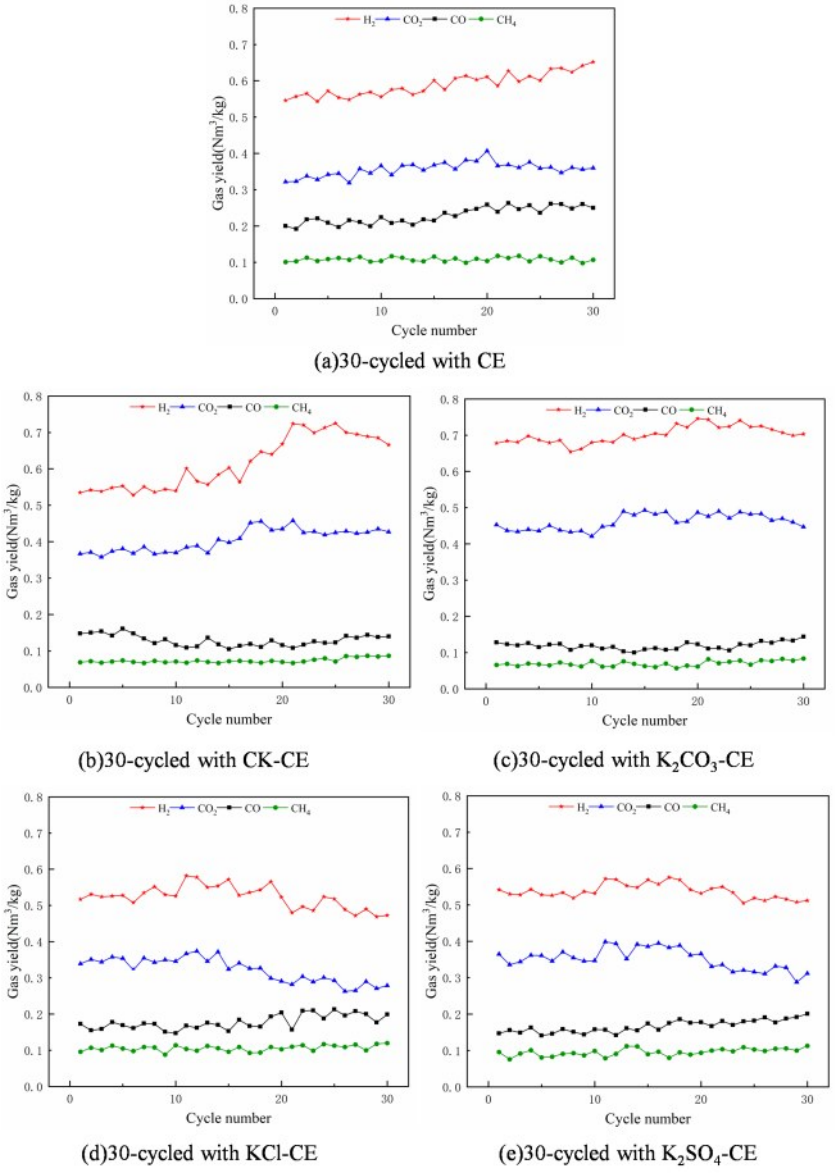


图4 钢渣30个循环过程中气体产物产率分布

Fig. 4 Gas yield distribution of LD-slag during 30 cyclic experiments

由图4(a)可见，在以纯纤维素为燃料时，随着循环次数的增加，H_2产率由第1次的0.546 Nm^3/kg上升至第30次循环的0.652 Nm^3/kg，对应CO产率由0.200 Nm^3/kg升至0.250 Nm^3/kg，表明钢渣在连续循环中仍能呈现高反应活性，其产率上升的趋势可归结于载氧体反应活性且活性逐步活化所致。

引入CH_3COOK后，如图4(b)所示，H_2产率在前期波动较小，中后期逐渐升高至0.725 Nm^3/kg，第30

次循环约为0.664 Nm^3/kg；CO_2产率由0.367 Nm^3/kg升高至约0.425 Nm^3/kg。与纯纤维素工况相比，CK-CE体系的CO产率明显降低，最低值为0.105 Nm^3/kg，CH_4产率变化不显著。Ding等[30]指出，钾含量与半焦瞬时转化速率呈正相关，当K/C比达到一定水平后，钾诱导的催化作用会成为控制半焦反应性的主要因素。因此，该变化可能与CH_3COOK在高温水蒸气气氛下逐步转化为KOH、K_2CO_3等含氧钾物种有关，这些物种可促进半焦水蒸气气化和含碳中间产物转化。

以K_2CO_3-CE为模拟燃料时，如图4(c)所示，该体系在五组样品中呈现出最显著的气化促进效果，H_2和CO_2产率整体均处于较高水平。H_2产率在第1次循环即达到0.678 Nm^3/kg，随后在循环过程中保持高位波动；CO_2产率最高达到0.493 Nm^3/kg，CO和CH_4产率相对较低，表明K_2CO_3的引入有利于促进纤维素气化产物的进一步转化和富氢气体生成。Huang等[31]对比不同钾盐的气化催化作用后发现，K_2CO_3的促进效果强于KCl和K_2SO_4，这与本试验中K_2CO_3-CE体系H_2和CO_2产率最高、CO和CH_4较低的现象相一致。同时，第20次循环后H_2和CO_2未继续明显升高，后期CO和CH_4略有增加，说明K_2CO_3的促进作用在后期可能受到一定限制。结合反应后颗粒粉化、黏结和团聚现象，可推测后期气体分布变化与含钾相引起的颗粒团聚、孔道受阻或钢渣表面活性位点遮蔽有关。

引入KCl后，如图4(d)所示，反应产生的H_2和CO_2产率在中后期呈现明显降低趋势。H_2产率在第11次循环达到最高值0.582 Nm^3/kg后逐渐下降，第30次循环降至0.473 Nm^3/kg；CO_2产率也由中前期较高水平下降至第30次循环的0.279 Nm^3/kg。相反，CO产率在后期略有升高，表明KCl体系的气体深度转化能力逐渐减弱。Zhao等[32]以KCl负载纤维素为模型燃料研究发现，当热解温度超过600℃后，固相中K保留率明显下降，800℃时仅约43.9%-51.4%的K保留于固相。因此，在本实验900℃循环气化条件下，KCl中的部分K和Cl易发生气相释放并随气流迁移出反应区，使后期可持续参与气化促进作用的有效钾量降低。

以K_2SO_4-CE为燃料时，如图4(e)所示，与KCl-CE工况相比，H_2产率略高，但二者均表现出后期H_2和CO_2下降、CO和CH_4升高的共同特征。Zevenhoven等[22]在850和950℃氧化气氛下研究不同钾盐与钛铁矿载氧体的相互作用时发现，KCl可导致颗粒黏结，K_2CO_3可与床料颗粒反应，而K_2SO_4基本保持非反应性，并未明显促进床料团聚。因此推测，K_2SO_4较高的稳定性可能限制了活性钾物种的释放和催化作用，使其后期H_2和CO_2产率下降、CO和CH_4保留量增加。

综合5种工况下的气体产率演变可知，钾盐种类对钢渣循环气化过程具有显著差异性。K_2CO_3-CE和CK-CE体系整体表现为较高的H_2、CO_2产率以及较低的CO、CH_4产率，说明碳酸盐型或易转化为碳酸盐型的钾物种更有利于促进纤维素气化产物的进一步转化和富氢气体生成。KCl-CE和K_2SO_4-CE工况在中后期均出现H_2、CO_2下降以及CO、CH_4升高的趋势，表明二者对还原性气体进一步转化的促进作用难以持续。从循环后期的变化来看，负载钾盐工况中H_2和CO_2产率在达到较高水平后多表现为趋缓或不同程度下降，而CO和CH_4产率则在部分工况中出现回升，表明钾盐的催化促进作用与颗粒团聚、局部烧结或活性位点遮蔽等失活过程可能同时存在。

2.3 循环过程中H_2/CO演变

H_2/CO是衡量合成气向下游化学品的合成的重要指标之一。图5为钢渣与纤维素及四种不同K源负载的纤维素燃料在30次循环过程中H_2/CO的变化趋势。可见，五组工况下H_2/CO具有明显差异，整体表现为K_2CO_3-CE最高，CK-CE次之，K_2SO_4-CE和KCl-CE较低，CE最低且变化不明显。该结果与气体产率中K_2CO_3-CE和CK-CE具有较高H_2产率、较低CO产率的规律相一致，说明不同形态钾源显著影响钢渣循环气化过程中富氢合成气的生成。K_2CO_3和CH_3COOK更有利于形成较高H_2/CO，说明碳酸盐型或可转化为碳酸盐型的钾物种能够有效促进富氢合成气生成。但循环后期比值下降也表明，钾盐的催化促进作用可能与团聚烧结、孔道堵塞和活性位点遮蔽等失活过程同时存在。相比之下，KCl和K_2SO_4体系难以在长循环中保持较高H_2/CO比值，说明其对合成气品质提升的持续性较弱。

2.4 载氧体表征分析

2.4.1 *反应前后形貌变化* 将新鲜钢渣以及分别与CK-CE、K_2CO_3-CE、KCl-CE、K_2SO_4-CE和纯纤维素循环反应30次后的钢渣样品在N_2气氛下冷却至室温后取出，其形貌变化如图6所示。由图可见，新鲜钢渣整体呈暗灰色细颗粒状，颗粒之间分散性较

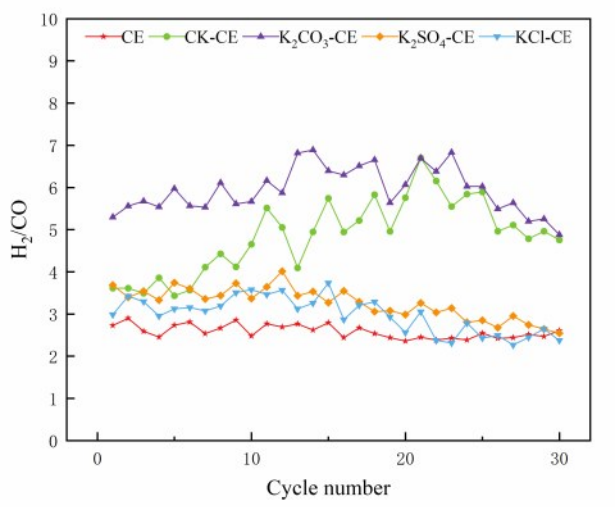


图5 钢渣化学链气化过程中H_2/CO变化

Fig. 5 Variation of H_2/CO during chemical looping gasification with the LD-slag oxygen carrier

好，颗粒边界清晰，未发生团聚和烧结现象。

与新鲜钢渣相比，30次循环反应后的钢渣外观均发生了不同程度变化。CH_3COOK的引入导致反应后载氧体颗粒样品颜色明显加深，颗粒中出现较多黑色块状团聚体，说明CH_3COOK在循环气化过程中释放出的含钾物种能够在钢渣颗粒表面及颗粒接触区域发生迁移和富集，并促进相邻颗粒间的黏结。K_2CO_3对钢渣颗粒结构的破坏最为明显，反应后样品同时呈现出粉化和大块团聚并存的特征，表明K_2CO_3对钢渣烧结团聚的促进作用最为显著。

KCl和K_2SO_4工况反应后均未出现明显的大块烧结团聚，样品整体仍以分散颗粒为主，仅局部可见少量颗粒黏结或小尺度团聚。该现象说明二者对钢渣颗粒间宏观黏结的促进作用弱于CH_3COOK和K_2CO_3。以纯纤维素为燃料时，反应后样品颜色整体呈浅褐色或黄褐色，且未见明显大块烧结团聚，说明在无外源钾条件下，钢渣外观变化主要来自循环过程中表面物相的重构和氧化态调整，而非富钾黏结相的持续富集所致。

以上可知，外源钾盐显著改变了钢渣循环反应后的宏观形貌，其中CH_3COOK和K_2CO_3导致的颗粒团聚最为突出，尤其K_2CO_3引入后样品表现出细粉与团聚物并存的特征，说明易转化或本身即为碳酸盐型的钾物种更容易造成钢渣颗粒烧结及颗粒间黏结。KCl和K_2SO_4对颗粒团聚程度影响较弱，这与KCl的挥发流失特征和K_2SO_4较高热稳定性有关。

2.4.2 XRD表征 图7为30次循环后钢渣的XRD图谱。无钾引入时，载氧体反应产物主要检测到Ca_2SiO_4、Ca_2FeAlO_5、$Ca_2Fe_2O_5$、Fe_3O_4等物相，说明钢渣经循环反应后仍以钙硅酸盐、钙铁铝酸盐及铁氧化物相为主体。引入钾盐后XRD图谱中出现了K_2CO_3、$KAlO_2$、$K_4Fe_2O_5$、$K_2Si_4O_9$、KCl和K_2SO_4等新生成或残留的含钾物相，表明钾在循环气化过程中发生释放、迁移和固相捕集，并与钢渣中的Fe、Al、Si、Ca等组分发生相互作用。

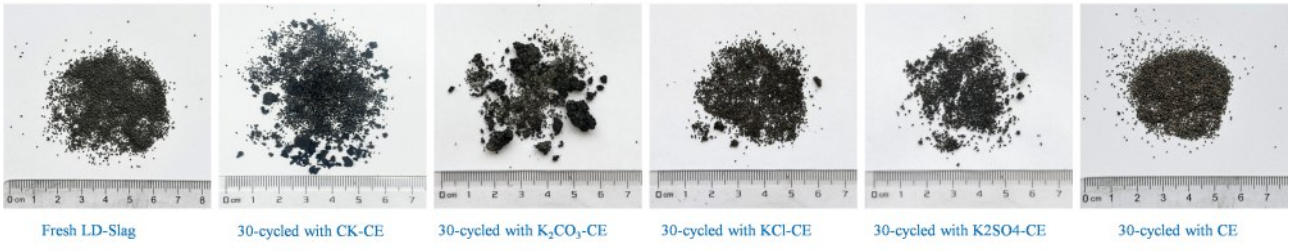


图6 反应前后转炉钢渣的形貌变化

Fig. 6 Appearance changes of converter LD-slag before and after cyclic reaction

CH_3COOK和K_2CO_3引入后的反应载氧体样品中均出现K_2CO_3、$KAlO_2$、$K_4Fe_2O_5$和$K_2Si_4O_9$等衍射峰，说明两种钾源反应后均可形成碳酸盐型钾物种以及K-Al-O、K-Fe-O和K-Si-O物相。CH_3COOK在高温水蒸气气氛下易发生分解和重整，生成KOH、K_2CO_3及气相含钾物种。这些活性钾物种随后迁移至钢渣表面或孔隙中，与Al、Fe和Si组分反应形成$KAlO_2$、$K_4Fe_2O_5$和$K_2Si_4O_9$。CH_3COOK引入导致出现K_2CO_3峰说明CH_3COOK在循环反应中可逐渐转化为碳酸盐型钾物种。对于K_2CO_3-CE体系，K_2CO_3既是初始钾源，也是循环反应中较稳定的碳酸盐型中间物种，参与半焦水蒸气气化和水煤气变换过程，从而促进CO消耗并提高H_2和CO_2产率。同时，$K_4Fe_2O_5$的形成表明K能够与含铁氧化物相发生作用，可能改善Fe-O键环境和表面活性氧迁移；$K_2Si_4O_9$的出现则说明K与硅酸盐相发生反应，形成

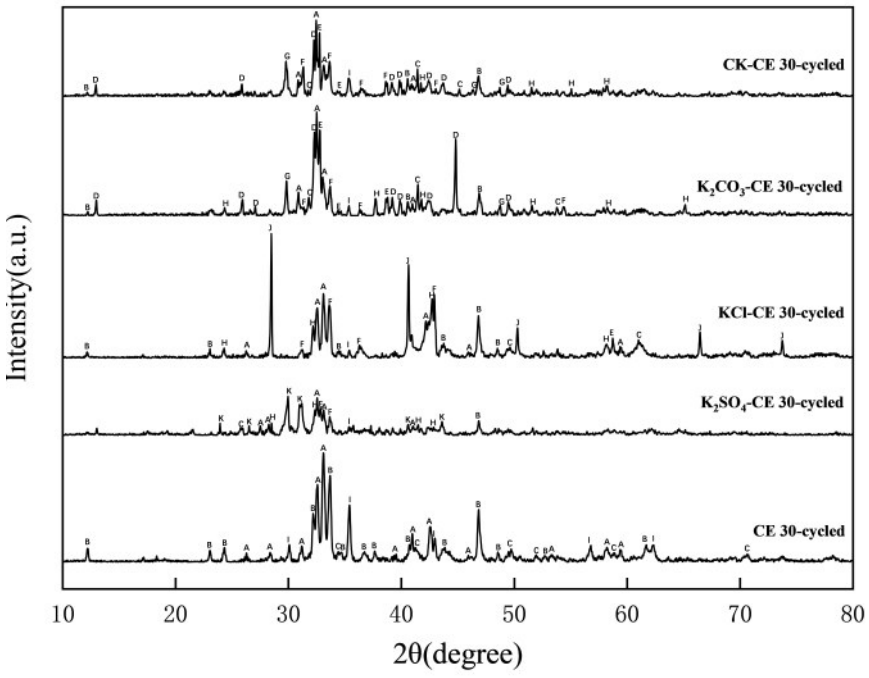


图7　30次循环后钢渣的XRD图谱

Fig. 7　XRD patterns of LD-slag after 30 cycles

注:A—Ca_2SiO_4;B—Ca_2FeAlO_5;C—$Ca_2Fe_2O_5$;D—K_2CO_3;E—$KAlO_2$;F—$K_4Fe_2O_5$;G—$CaCO_3$;H—$K_2Si_4O_9$;I—Fe_3O_4;J—KCl;K—K_2SO_4

的钾硅酸盐类物质可能为低熔点黏结相,可作为宏观团聚的物相依据。

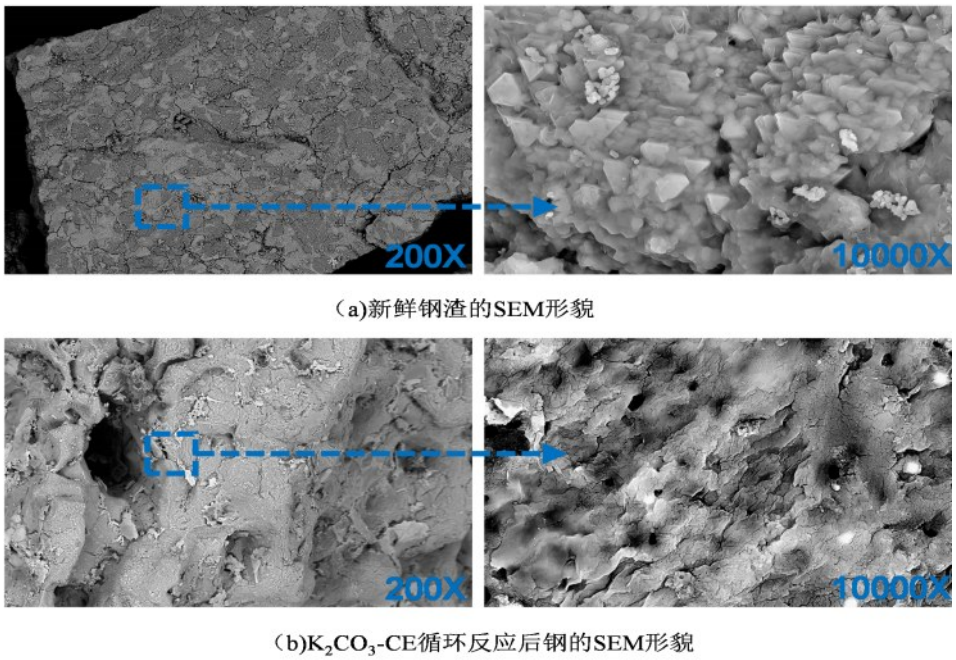
KCl引入后的反应后载氧体中检测到明显KCl衍射峰,同时仍可观察到$K_2Si_4O_9$、$KAlO_2$和$K_4Fe_2O_5$等含钾反应相。这说明KCl在900℃循环过程中并非完全流失,而是同时存在挥发迁移和固相残留:一部分KCl或含氯钾物种以气相形式随气流迁移甚至离开反应区,另一部分则在钢渣颗粒表面、孔隙或活性组分附近冷凝、吸附并残留。$K_2Si_4O_9$、$KAlO_2$和$K_4Fe_2O_5$的存在进一步说明,残留或转化后的钾仍可与钢渣中Si、Al和Fe组分发生反应。

K_2SO_4-CE体系中K_2SO_4衍射峰明显,说明K_2SO_4在循环反应后仍以较稳定的硫酸盐形态保留于固相中。同时,样品中也出现$K_2Si_4O_9$、$KAlO_2$和$K_4Fe_2O_5$等峰,表明K_2SO_4虽然热稳定性较高、活性钾释放能力弱,但在长循环过程中仍可发生一定程度迁移并与钢渣组分反应。与CH_3COOK和K_2CO_3相比,K_2SO_4体系中的K更多受稳定硫酸盐相控制,其碱性催化和快速迁移能力有限,因此更容易表现为分散保留和表面覆盖。

2.4.3　SEM、EDS-Mapping表征　图8为新鲜钢渣与K_2CO_3-CE循环反应后样品的SEM形貌对比。由原始钢渣的低倍图可以看出,钢渣颗粒整体仍保持相对完整的不规则块状结构,颗粒表面存在机械破碎形成的裂纹、棱角和粗糙纹理。在高倍图中,原始钢渣表面可观察到片状、块状晶体以及细小颗粒的局部堆积,各微区之间仍具有较清晰的边界,未出现连续熔融层或明显颗粒桥连现象。这说明反应前钢渣主要呈现矿物颗粒原有的破碎形貌和多尺度粗糙表面,其颗粒间尚未发生烧结或黏结。

与原始钢渣相比,K_2CO_3-CE循环反应后样品的表面形貌发生了明显改变。低倍SEM图中,多个颗粒之间出现相互黏连和并合,颗粒原有边界变得模糊,局部区域形成较大的团块结构,表明循环反应后样品已经发生宏观尺度上的团聚。高倍图进一步显示,反应后样品表面存在较为连续的覆盖层和致密化区域,局部孔洞、裂纹以及粗糙壳层交错分布,部分颗粒表面呈现熔融后再固化的形貌特征。这些现象说明K_2CO_3-CE体系形成了具有黏结作用的表面相,使相邻颗粒通过桥连和覆盖层连接为更大的团聚体。

从微观形貌角度看,K_2CO_3对钢渣循环反应具有双重影响。一方面,碳酸盐型钾物种能够促进气化反应和CO转化,使K_2CO_3-CE体系在前中期表现出较高的H_2、CO_2产率及CO_2选择性;另一方面,含钾相在颗粒表面和颗粒接触区域的持续富集会加剧



(a)新鲜钢渣的SEM形貌

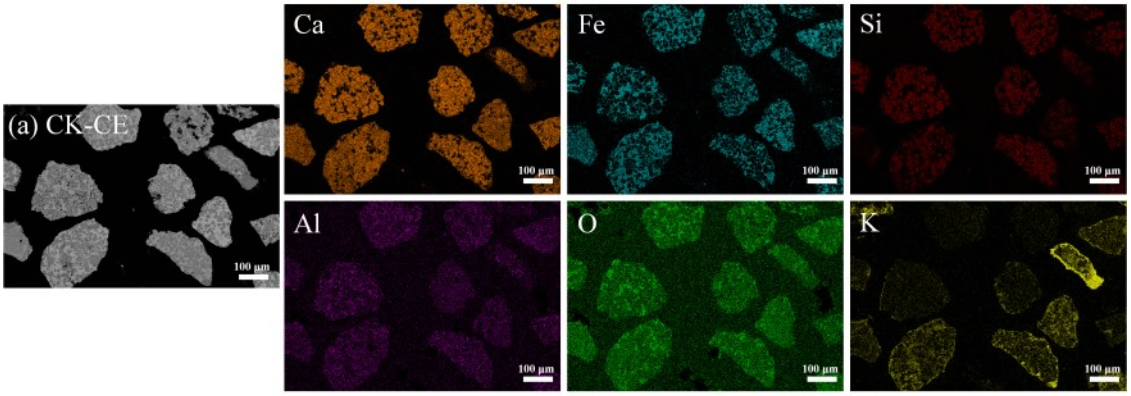
(b)K_2CO_3-CE循环反应后钢的SEM形貌

图8 新鲜钢渣与K_2CO_3-CE循环反应后样品的SEM形貌对比

Fig. 8 SEM morphology comparison between fresh LD-slag and the sample after cyclic reaction with K_2CO_3-CE

烧结团聚。这种团聚会降低孔隙连通性,削弱气体向颗粒内部的扩散能力,并减少还原性气体与Fe、Ca等活性组分的有效接触。因此,SEM结果证明了K_2CO_3循环反应后钢渣颗粒发生明显烧结团聚,也解释了其后期反应促进作用可能受到限制的原因。

图9为反应后钢渣颗粒截面的EDS-Mapping结果。从Ca、Si、Fe、Al和O元素分布可以看出,Ca与Si在多数颗粒区域具有较好的空间对应关系,主要反映钢渣中钙硅酸盐基体相的存在;Ca、Fe、Al与O的大体重合则与钙铁铝酸盐、钙铁酸盐相对应。这些元素分布特征与XRD中Ca_2SiO_4、Ca_2FeAlO_5、$Ca_2Fe_2O_5$的钢渣基体相的检出相吻合,说明30次循环后钢渣主体矿物相仍然保留。



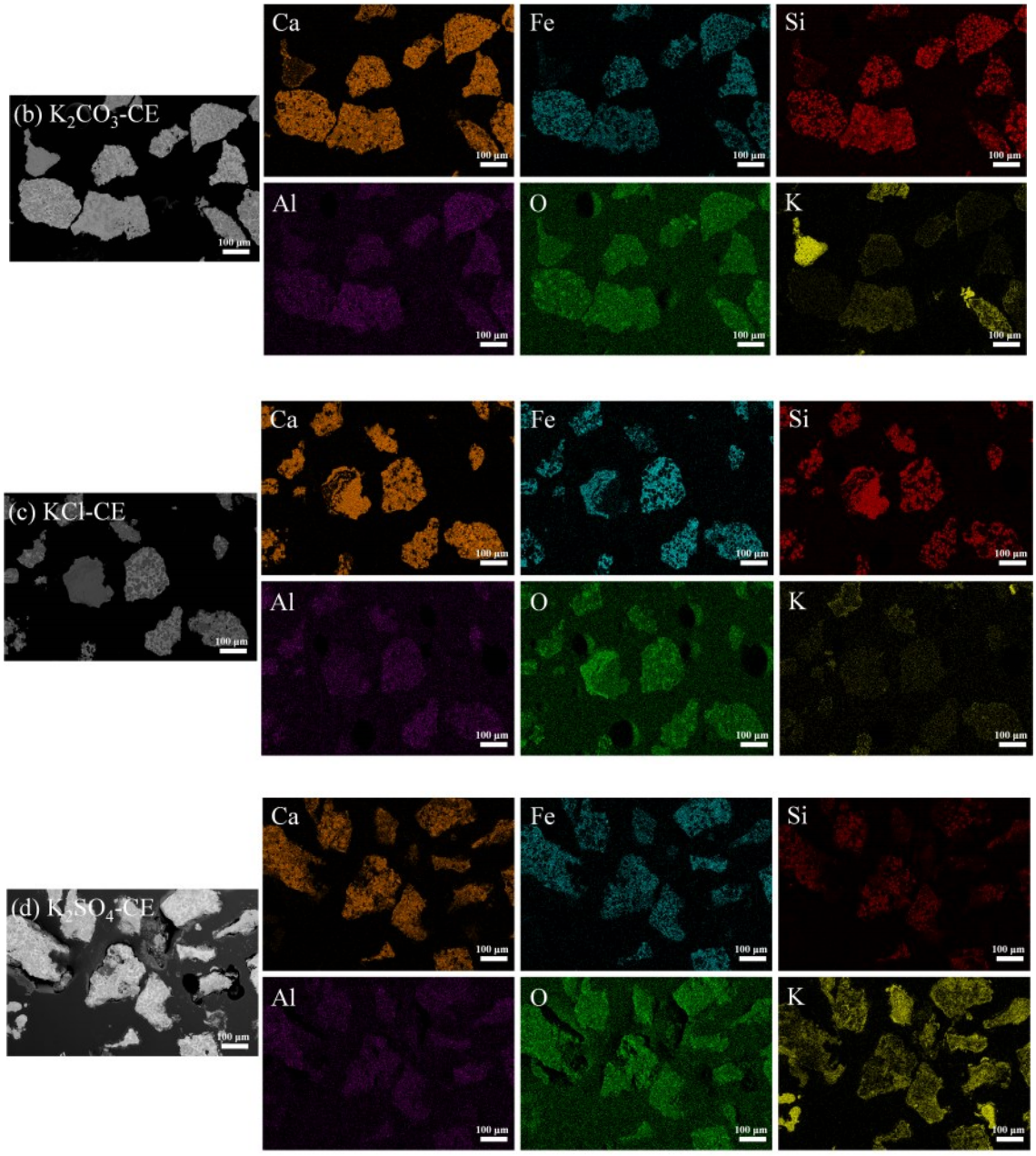


图9 不同钾盐体系反应后钢渣颗粒截面元素Mapping图

Fig. 9 EDS-Mapping images of elemental distribution in cross-sections of LD-slag particles after reaction with different potassium salt systems

CK-CE和K_2CO_3-CE样品中，K元素主要集中于颗粒边缘及局部高亮区域，如图9(a)和9(b)所示。这些富K区域与O元素分布具有更明显的空间对应关系，并与Al、Fe分布区域存在一定程度重合。结合XRD中K_2CO_3、$KAlO_2$和$K_4Fe_2O_5$的检出，可以推测边缘富K区域主要与碳酸盐型钾物种以及K-Al-O、K-Fe-O等含氧钾相有关。其中，K_2CO_3既可来自K_2CO_3负载样品本身，也可由CH_3COOK在高温水蒸气气氛下分解、重整并经KOH转化形成。因此，CK-CE后续循环气体产率逐渐表现出接近K_2CO_3-CE的特征，具有较明确的物相和元素分布依据。K_2CO_3的形成和边缘富集可同时解释CK-CE和K_2CO_3-CE体系较高的气化促进作用及明显团聚现象。一方面，碳酸盐型钾物种可通过K_2CO_3-KOH循环促进半焦水蒸气气化和水煤气变换反应，使CO进一步转化为CO_2并生成H_2，因此两组样品在气体产率上表现为H_2和CO_2产率较高、CO产率较低。另一方面，K_2CO_3在900℃下可能形成熔融或半熔融含

钾层；当该类富K相在颗粒边缘和颗粒接触处持续累积时，容易产生黏结桥联作用，促使颗粒形成宏观团聚。XRD中检测到$K_2Si_4O_9$说明部分K可与硅酸盐相发生反应，但由于EDS-Mapping中K与Si的空间重合并不强，因此CK-CE和K_2CO_3-CE团聚更可能主要由边缘富集的K_2CO_3及其衍生含钾低熔点相造成，K-Si-O相则进一步强化了颗粒间黏结。

如图9(c)所示，KCl-CE样品中K元素在Mapping图中整体信号强度显著低于CK-CE和K_2CO_3-CE体系，且难以形成连续的富集区域。这表明KCl在900℃循环过程中具有较强的挥发性和迁移流失倾向，反应后仅有少量K残留于钢渣颗粒表面及局部孔隙中。XRD中仍可检测到KCl峰，说明部分KCl或含氯钾物种在迁移后仍保留于固相；同时，$K_2Si_4O_9$、$KAlO_2$和$K_4Fe_2O_5$等峰的存在表明少量残余K仍可在局部与钢渣中的Si、Al、Fe组分发生反应。大量K随气流流失，导致可持续参与气化和水煤气变换的有效钾显著不足；而少量残留KCl或含氯钾物种仅在局部点位覆盖Fe、Ca等活性位点，对整体反应的抑制主要体现为局部位点遮蔽而非大范围富集团聚。因此，KCl-CE后期H_2和CO_2产率下降、CO和CH_4产率升高，更主要反映了K的严重流失及局部活性位点遮蔽，而不是明显的钾富集黏结效应。

如图9(d)所示，K_2SO_4-CE样品中K元素分布较明显且整体较为分散，与XRD中K_2SO_4峰强度较高的结果一致，说明硫酸钾在循环反应后具有较强固相保留能力。与KCl不同，K_2SO_4的挥发损失较弱；与K_2CO_3不同，K_2SO_4的热稳定性较高，难以快速释放大量具有强碱性催化作用的活性钾物种。因此，K_2SO_4体系中的K更可能以硫酸盐相关相或含钾复合盐的形式分散保留在钢渣表面及孔隙中。这些分散沉积物虽然不一定形成明显的低熔点团聚层，但可覆盖部分Fe、Ca活性位点，降低表面氧迁移、CO氧化和CH_4重整效率。由此可解释K_2SO_4-CE体系在循环后期H_2和CO_2产率下降而CO和CH_4产率升高的现象。

综合XRD、EDS-mapping结果可知，不同钾盐对钢渣反应行为的影响主要取决于钾物种的生成形态、迁移方式和最终空间分布。CH_3COOK和K_2CO_3更容易形成碳酸盐型活性钾物种，K主要在颗粒边缘富集，并与O、Al、Fe等元素存在较明显空间关联；该类富K含氧物相促进气化和CO转化，但边缘富集的K_2CO_3及其衍生低熔点含钾相也会增强颗粒黏结。KCl具有较强挥发性和迁移能力，K分布更分散，既会因挥发造成有效钾损失，又会因残留含氯钾物种覆盖活性位点而降低后期反应性。K_2SO_4则以稳定硫酸盐或含钾复合盐形式较多保留，分散覆盖钢渣表面活性位点，导致其催化活性弱于碳酸盐型钾物种。因此，反应后物相和元素分布能够较好解释前述气体产率差异：K_2CO_3-CE和CK-CE具有较高H_2/CO比和较强气化促进作用，而KCl-CE和K_2SO_4-CE在后期由于有效活性位点减少，表现出H_2和CO_2下降、CO和CH_4升高的趋势。

2.5 反应机制分析

根据反应后钢渣载氧体形貌、SEM和EDS-Mapping结果可知，CK-CE和K_2CO_3-CE体系的颗粒团聚和烧结现象最为明显，而KCl-CE和K_2SO_4-CE体系整体仍以分散颗粒为主。因此，重点分析CH_3COOK和K_2CO_3诱导钢渣团聚的反应机制，如图10所示。

在900℃水蒸气气氛下，CH_3COOK可发生分解和重整，生成CO、K_2CO_3、KOH及气相含钾物种；K_2CO_3则可直接作为碳酸盐型钾源参与反应。含钾物种随水蒸气和气化产物向钢渣颗粒表面迁移，并在颗粒边缘、孔隙及颗粒接触区域富集。XRD结果显示，CK-CE和K_2CO_3-CE反应后均生成K_2CO_3、$KAlO_2$、$K_4Fe_2O_5$和$K_2Si_4O_9$等物相，说明两种体系中的K均可与钢渣中的Al、Fe、Si等组分发生反应，形成K-Al-O、K-Fe-O和K-Si-O含钾相。EDS-Mapping进一步表明，CK-CE和K_2CO_3-CE样品中K主要富集于颗粒边缘及局部高亮区域，并与O、Al、Fe存在一定空间对应关系。从团聚形成过程看，CH_3COOK和K_2CO_3体系中的含钾物种首先在钢渣颗粒表面迁移并富集，随后与钢渣中的Al、Fe、Si组分反应生成含钾复合相；当K_2CO_3及其衍生低熔点含钾相在颗粒边缘和接触区域持续累积时，会形成黏性覆盖层或桥连相，使相邻颗粒发生粘连并逐渐形成团聚体。SEM中K_2CO_3-CE样品颗粒边界模糊、表面覆盖层和局部熔融再固化形貌，进一步证明了该黏结机制。因此，CH_3COOK和K_2CO_3诱导钢渣团聚的核心机制可概括为：含钾物种释放与迁移、颗粒边缘富集、含钾复合相生成以及低熔点富K相黏结。

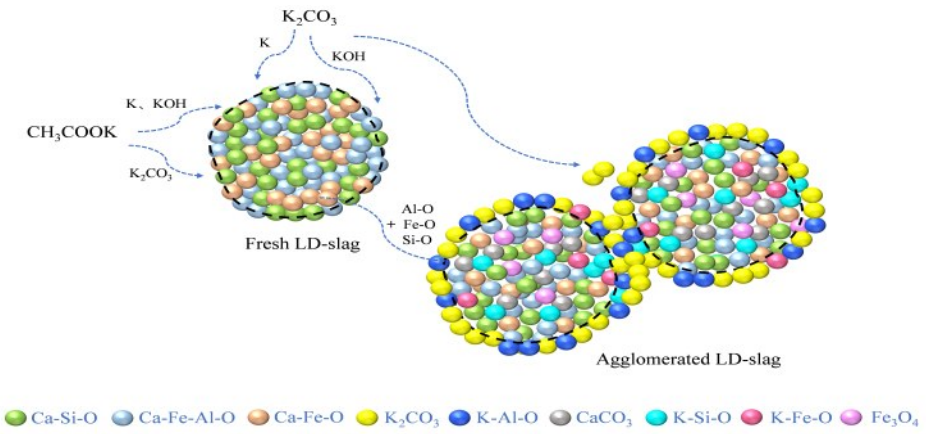


图10 CK-CE和K_2CO_3-CE体系中钢渣颗粒团聚反应机制

Fig. 10 Agglomeration mechanism of LD-slag particles in CK-CE and K_2CO_3-CE systems

3 结 论

(1)钢渣载氧体蕴含晶格氧,主要由Ca_2SiO_4、Ca_2FeAlO_5和$Ca_2Fe_2O_5$组成,在化学链气化过程中有利于合成气的生成。钢渣与纤维素及四种不同K源负载的纤维素燃料化学链气化反应产物主要由H_2、CO_2、CO为主,此外还有少量CH_4生成,其产率高低依次为H_2>CO_2>CO>CH_4。

(2)不同形态钾源显著影响钢渣循环气化过程中富氢合成气的生成,K_2CO_3和CH_3COOK更有利于形成较高H_2/CO,KCl和K_2SO_4对合成气品质提升的持续性较弱。

(3)外源钾盐显著改变了钢渣循环反应后的宏观形貌,其中CH_3COOK和K_2CO_3导致的颗粒团聚最为突出,尤其K_2CO_3引入后样品表现出粉化与团聚并存的特征,KCl和K_2SO_4对颗粒团聚程度影响较弱。钢渣经化学链循环反应后仍以钙硅酸盐、钙铁铝酸盐及铁氧化物相为主体。引入钾盐后出现了K_2CO_3、$KAlO_2$、$K_4Fe_2O_5$、$K_2Si_4O_9$、KCl和K_2SO_4等新生成或残留的含钾物相。

(4)CH_3COOK和K_2CO_3诱导钢渣团聚的核心机制为:含钾物种释放与迁移、颗粒边缘富集、含钾复合相生成以及低熔点富K相黏结。

参考文献

[1] Goel A, Moghaddam E M, Liu W, et al. Biomass chemical looping gasification for high-quality syngas: A critical review and technological outlooks[J]. Energy Conversion and Management, 2022, **268**: 116020.

[2] 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 Z Q, Zhang B, Yang B L. Research progress on biomass chemical-looping conversion technology[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(8): 2835-2853.

[3] 吴天灏, 叶霆威, 林延, 等. 生物质化学链气化原位补氢制H_2/CO可控合成气[J]. 化工学报, 2025, **76**(7): 3498-3508.
Wu T H, Ye T W, Lin Y, et al. In-situ hydrogen supplementation of biomass chemical looping gasification to produce syngas with controllable H_2/CO[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(7): 3498-3508.

[4] 王旭锋, 刘晶, 刘丰, 等. 基于$CoFe_2O_4$载氧体的生物质化学链气化反应特性[J]. 化工学报, 2019, **70**(4): 1592-1599.
Wang X F, Liu J, Liu F, et al. Characteristics of biomass chemical looping gasification with $CoFe_2O_4$ as oxygen carrier[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(4): 1592-1599.

[5] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, **38**(2): 215-282.

[6] Matzen M, Pinkerton J, Wang X M, et al. Use of natural ores as oxygen carriers in chemical looping combustion: A review[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, **65**: 1-14.

[7] Jin B, Xu M T, Wang R Y, et al. Steel slag derived oxygen carriers and solid sorbents for chemical looping CO_2 capture: A mini review[J]. Results in Engineering, 2025, **25**: 104438.

[8] Hildor F, Leion H, Mattisson T. Steel converter slag as an oxygen carrier-Interaction with sulfur dioxide[J]. Energies, 2022, **15**(16): 5922.

[9] Condori O, García-Labiano F, de Diego L F, et al. Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit[J]. Fuel Processing Technology, 2021, **222**: 106963.

[10] Hedayati A, Soleimanisalim A H, Mattisson T, et al. Thermochemical conversion of biomass volatiles via chemical looping: Comparison of ilmenite and steel converter waste materials as oxygen carriers[J]. Fuel, 2022, **313**: 122638.

[11] Niu Y Q, Tan H Z, Hui S E. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, **52**: 1-61.

[12] Magdziarz A, Gajek M, Nowak-Woźny D, et al. Mineral phase transformation of biomass ashes-Experimental and thermochemical calculations[J]. Renewable Energy, 2018, **128**:

446-459.

[13] Brus E, Öhman M, Nordin A. Mechanisms of bed agglomeration during fluidized-bed combustion of biomass fuels[J]. Energy & Fuels, 2005, **19**(3): 825-832.

[14] Miao Z W, Jiang E C, Hu Z F. Review of agglomeration in biomass chemical looping technology[J]. Fuel, 2022, **309**: 122199.

[15] Liu Y R, Yin K, Wu J W, et al. Ash chemistry in chemical looping process for biomass valorization: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **478**: 147429.

[16] 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.

[17] Knudsen J N, Jensen P A, Dam-Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass[J]. Energy & Fuels, 2004, **18**(5): 1385-1399.

[18] Gogolev I, Pikkarainen T, Kauppinen J, et al. Alkali emissions characterization in chemical looping combustion of wood, wood char, and straw fuels[J]. Fuel Processing Technology, 2022, **237**: 107447.

[19] Yan J C, Shen L H, Ou Z W, et al. Enhancing the performance of iron ore by introducing K and Na ions from biomass ashes in a CLC process[J]. Energy, 2019, **167**: 168-180.

[20] Staničić I, Hanning M, Deniz R, et al. Interaction of oxygen carriers with common biomass ash components[J]. Fuel Processing Technology, 2020, **200**: 106313.

[21] Liu T, Yu Z L, Mei Y G, et al. Potassium migration and transformation during the deep reduction of oxygen carrier (OC) by char in coal-direct chemical looping hydrogen generation using potassium-modified Fe_2O_3/Al_2O_3 OC[J]. Fuel, 2019, **256**: 115883.

[22] Zevenhoven M, Sevonius C, Salminen P, et al. Defluidization of the oxygen carrier ilmenite-Laboratory experiments with potassium salts[J]. Energy, 2018, **148**: 930-940.

[23] Hildor F, Zevenhoven M, Brink A, et al. Understanding the interaction of potassium salts with an ilmenite oxygen carrier under dry and wet conditions[J]. ACS Omega, 2020, **5**(36): 22966-22977.

[24] Störner F, Hildor F, Leion H, et al. Potassium ash interactions with oxygen carriers steel converter slag and iron mill scale in chemical-looping combustion of biomass: Experimental evaluation using model compounds[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(2): 2304-2314.

[25] Hildor F, Mattisson T, Leion H, et al. Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12 MW_{th} CFB boiler-Ash interaction and material evolution[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, **88**: 321-331.

[26] Cheng D Y, Yong Q R, Zhao Y C, et al. Study on the interaction of the Fe-based oxygen carrier with ashes[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(8): 9796-9809.

[27] Yilmaz D, Leion H. Interaction of iron oxygen carriers and alkaline salts present in biomass-derived ash[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(9): 11143-11153.

[28] Chen L, Ge H J, Li P, et al. Biomass ash chemistry in chemical looping: Interaction between organic-K and Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier using cellulose-CH_3COOK as model compound[J]. Biomass and Bioenergy, 2022, **163**: 106533.

[29] Jiang Y D, Yang Y, Shao Y L, et al. Biomass ash chemistry in oxygen carrier aided combustion: effect of steam on potassium and red mud agglomeration behavior[J]. Fuel, 2025, **398**: 135541.

[30] Ding S M, Kantarelis E, Engvall K. Potassium-induced phenomena and their effects on the intrinsic reactivity of biomass-derived char during steam gasification[J]. ACS Omega, 2023, **8**(32): 29131-29142.

[31] Huang X L, Li Y H, Ren J Y, et al. Experimental study on potassium catalyzed gasification of large particle size biomass with CO_2[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, **111**: 101397.

[32] Zhao H B, Song Q, Yao Q. Release and transformation of K and Cl during the pyrolysis of KCl-loaded cellulose[J]. Fuel, 2018, **226**: 583-590.