

鎂、鋁改質鐵礦載氧體運用於化學迴路燃燒程序之評估與開發
**Feasibility study on the application of Al₂O₃-stabilized, Mg-modified
iron ore as oxygen carrier for chemical looping combustion process**

(計畫編號：NL1050435)

郭俞麟¹ 黃薇臻¹ 游任鈞¹ 蘇昱銘² 黃瀟瑩² 邱耀平²

¹ 國立台灣科技大學機械工程系 ² 核能研究所

中文摘要

本研究為使用鐵礦作為載氧體，發展氧化鋁(Al₂O₃)擔體、鎂改質鐵礦載氧體應用於化學迴路燃燒程序中，並探討不同改質添加濃度對於載氧體特性之影響。其中，載氧體之性能評估將以 X 光繞射儀鑑定材料成分與結構、場發射掃描式電子顯微鏡觀察粉體之表面形貌、比表面積分析儀測材料之比表面積、熱重分析儀評估載氧體之多圈循環之反應性與穩定性以及實驗級半套式流體化床測試載氧體於實際化學迴路燃燒程序中之燃料轉化效果。結果顯示，15mol%之鎂改質鐵礦載氧體於不添加氧化鋁穩定狀態下，其於反應時將形成筍狀結構，增加反應表面，使整體反應具有良好之多圈反應性能燃料轉換效果，為具有相當發展潛力之載氧體

英文摘要

In this project, iron oxide is Al₂O₃-stabilized, Mg-modified via solid-state mixing and wet impregnation method with using alumina and magnesium nitrate as effective oxygen carriers for chemical-looping combustion (CLC) process. The preparation routes of iron-based oxygen carriers modified by magnesium (Mg) are discussed. The crystalline phases of the powder were identified by X-ray diffraction (XRD), and specific surface area was measured by Brunauer-Emmett-Teller (BET). Surface morphology of powder was analyzed with Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and the mechanism of reduction behavior was determined by Thermogravimetric Analyzer (TGA). The concentration of Mg-modified with the Al₂O₃-stabilized iron-based oxygen carrier is also investigated. According to the result,

15 mol% Mg-modified oxygen carrier without Al_2O_3 formed bamboo shoot shape shows excellent thermal stability in the redox cycling reaction. Therefore, oxygen carriers without Al_2O_3 modified by magnesium nitrate demonstrates a great feasibility and high redox cycling behaviors in chemical looping combustion process.

壹、計畫緣起與目的

化學迴路燃燒程序(Chemical Looping Combustion Process, CLC)為一種同時具有低成本、高能源效率與二氧化碳捕捉的新穎能源技術。主要反應機制為利用金屬氧化物當作載氧體(Oxygen Carrier)分別於燃料反應器(Fuel Reactor)與空氣反應器(Air Reactor)之間交互循環進行還原-氧化反應，產生熱能的燃燒技術^[1-2]。一般於化學迴路燃燒程序中，會先以熱重分析儀(TGA)來評估載氧體的反應性能並且確定可行性，再依照運行狀況去做修正並且製備。然而，製備載氧體是非常耗時且耗成本的，因此，近幾年越來越多學者致力於研究天然礦石當作載氧體使用於化學迴路燃燒程序中，其具有低耗時以及低成本等優勢。目前最常見運用於化學迴路燃燒程序的天然礦石為赤鐵礦(Hematite)。赤鐵礦(Hematite)為分布極廣的含鐵礦石，晶體屬於六方晶系，硬度介於 5.5-6.5 之間，主要的化學成分為三氧化二鐵(Fe_2O_3)。Song 等人^[4-5]研究產地為澳洲的赤鐵礦配合煤炭運用於化學迴路燃燒程序中，結果顯示，赤鐵礦於高溫 950°C 連續 10 小時之多圈還原-氧化反應中依然有很好的反應性以及抗團聚能力，且具高的抗破碎強度，每小時大約只有 0.0625% 的磨耗率，所以驗證了天然赤鐵礦可以運用於化學迴路燃燒程序。雖具如此，鐵礦載氧體之多重氧化態問題將導致其還原速率較為緩慢且複雜，因此許多學者會藉由添加不同金屬氧化物來改善鐵礦載氧體之反應性能，但鮮少針對改質順序加以探討，故本研究將使用不同添加順序之摻雜改質鐵礦載氧體，試圖尋找最佳之摻雜改質製程，並且探討其於化學迴路燃燒程序之可行性^[6-9]。文獻顯示^[10]，摻雜 Mg、Ca、Al、Si 金屬氧化物會影響 Fe_2O_3 在還原中的成核及晶粒成長，成核和晶粒成長不僅可藉由溫度和氣氛的組成控制，亦和材料的特性相關如晶體結構、雜質和缺陷等，控制上述變因與材料的預前處理步驟有關。其中，學者 El-Geassy^[8]研究添加微量的 Mg^{2+} 離子置入 Fe_2O_3 晶格中，探討其在不同的還原溫度下之還原特性，結果顯示，添加 1wt% 之 Mg 之載氧體於反應初期時，孔隙率、孔隙體積和孔隙直徑相對增加，因此將能有效促進氣體的擴散並可有效提高還原速率增加其活性反應點使還原氣體較容易吸附至載氧體的表面，提高了還原率。本研究為使用鐵礦當作載氧體，發展氧化鋁穩定、鎂改質鐵礦載氧體，並且藉著不同之摻雜改質順序探討載氧體之物理性質以及化學性質。

貳、研究方法與過程

本實驗研究為使用鐵礦中所提煉之富鐵氧化物載氧體，並添加氧化鋁穩定及二價金屬鎂改質於鐵礦中，探討摻雜改質順序以及添加量對於載氧體應用於化學迴路燃燒程序中的特性影響。載氧體製備方式為分別使用機械混合法及含浸法將氧化鋁穩定劑及鎂改質於鐵礦載氧體中，並且分別於進行一系列之物性與化性之分析，進一步把氧化鋁穩定、鎂改質鐵礦載氧體有效的運用於化學迴路燃燒程序，藉以評估氧化鋁穩定、鎂改質順序對於載氧體運用於化學迴路燃燒程序之效益。其中物理性質將使用 X 光繞射分析儀分析載氧體的組成與結構，場發射掃描式電子顯微鏡觀察表面形貌，以及比表面積分析儀測試材料之比表面積；化學性質將使用熱重分析儀測試改質載氧體的反應穩定性與實驗室級-單床式流體化床反應器進行實際應用測試二氧化碳轉化率及穩定性，進而把氧化鋁穩定、鎂改質鐵礦載氧體有效的運用於化學迴路燃燒程序，藉以評估氧化鋁穩定、鎂改質程序對於載氧體運用於化學迴路燃燒程序之效益。

參、主要發現與結論

本實驗研究為使用鐵礦中所提煉之富鐵氧化物載氧體，並添加氧化鋁穩定及二價金屬鎂改質於鐵礦中，探討摻雜改質順序以及添加量對於載氧體應用於化學迴路燃燒程序中的特性影響。

一、不同氧化鋁穩定、鎂改質順序載氧體製備及物性/化性探討

(一) 物性探討

未摻雜改質鎂之氧化鋁穩定鐵礦載氧體(FA)主要結晶結構為菱形六面體之 Fe_2O_3 (JCPDS: 89-8103)及 Al_2O_3 (JCPDS: 10-0173)結構，相較之下，經過鎂摻雜改質程序之鐵礦載氧體皆有鎂酸鹽副產物產生，其中 FA10M 與 A10M-F 將出現鎂鋁氧(MgAl_2O_4)尖晶石結構；F10M-A 則出現鎂鐵氧(MgFe_2O_4)尖晶石結構。其中，FA 及 FA10M 載氧體中之 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 成分將均勻混合，且表面呈現較鬆散現象；相較於 F10M-A 以及 A10M-F 載氧體，F10M-A 以及 A10M-F 所顯示之表面形貌則較為緻密，其中有以 F10M-A 載氧體呈現無孔之狀態。若進一步解釋 F10M-A 載氧體呈現無孔狀態之現象，可以推測為鐵礦載氧體事先進行鎂摻雜改質程序時，其鎂原子將會有效存在於氧化鐵晶界，並抑制晶界之移動，降低粗化現象產生，進而促使氧化鐵之緻密化效果劇烈，F10M-A 因此出現粗大無孔之氧化鐵顆粒。

(二) 化性探討

不同氧化鋁穩定、鎂改質順序鐵礦載氧體於 TGA 中進行 20 圈還原氧化反應之熱重損失對於反應圈數之變化。根據圖 3 所示，可發現 F10M-A 載氧體具有較佳的熱穩定性，其次為 FA10M 及 A10M-F 載氧體，最後則是 FA 載氧體，故可以明確了解，不同氧化鋁穩定、鎂改質順序將會導致鐵礦載氧體於 TGA 中之迴圈循環能力及熱穩定性不同，但皆可提升載氧體的熱穩定性。若進一步進行探討，可以發現，由於 F10M-A 及 A10M-F 載氧體於高溫多圈還原氧化反應時將產生筍狀結構產生，因此進一步增加載氧體之表面積與氣-固反應活性點，減少載氧體的團聚現象，使載氧體具有良好之熱穩定性。

二、改質濃度對於載氧體之物性/化性探討

(一) 鎂摻雜改質濃度之探討

不同摻雜改質濃度載氧體以 TGA 進行一系列之反應性測試，可以發現，1 mole% 及 5 mole% 鎂摻雜改質之載氧體熱重損失最大值皆為 13.45%，但 1 mole% 鎂摻雜改質載氧體之第 20 圈熱重損失為 9.73%；5mole% 鎂摻雜改質載氧體之第 20 圈熱重損失則為 9.71%，因此熱穩定性分別為 76.37% 與 72.19%。值得注意的是，兩者載氧體熱重損失曲線皆可以分為兩大階段，分別為反應前期與反應後期。其中反應前期為載氧體於前幾圈之還原-氧化反應，又稱為筍狀結構醞釀期，其特點為隨著還原-氧化反應的圈數增加，氧化程度隨之上升並且到達原始之重量(100%)，為筍狀結構生成，進而增加反應表面積所導致；相反的，反應後期則可以稱為筍狀結構生長後期，其特點為隨著反應圈數到達頂點後，其熱重損失又會隨反應圈數上升而緩慢下降。若將此兩大階段加以解釋，將可以合理的推測生成原因為少量之鎂摻雜改質載氧體雖然於初始還原-氧化反應時可以生成筍狀結構，但因摻雜改質之含量過低，導致筍狀結構過少，於多圈反應後仍然會有團聚現象產生，不足以維持其於高溫下熱穩定性。

(二) 氧化鋁穩定濃度之探討

不同比例之鐵礦及氧化鋁載氧體的表面形貌，可以發現，不同比例之鐵礦/氧化鋁載氧體皆具有燒結緻密化之結果。其中，未添加氧化鋁穩定的鎂摻雜改質鐵礦載氧體在 50 圈內還原-氧化反應皆可維持著非常良好的反應性，並未有任何衰退的現象出現，且其還原氧化速率也皆沒有明顯的衰退現象，由此更加的確認鎂摻雜改質對於鐵基載氧體的熱穩定性提升的效果。隨後將本實驗鎂摻雜改質鐵礦載氧體於實驗及半套式流體化床進行 50 圈之還原-氧化循環反應，可以觀察到本實驗鎂摻雜改質鐵礦載氧體於 50 圈之還原-氧化循環反應中，其二氧化碳濃度在前 2-3 圈時較低，而後維持於一定值，其原因為載氧體於前 2-3 圈時為激活反應，激活後的載氧體即可維持其二氧化碳轉化率於 80-85% 內，且於 50 圈內無明顯衰退的情況產生。