



助剂修饰磷石膏-膨润土载氧体煤化学链燃烧反应特性

张云鹏, 杨勤勤, 刘永卓, 万奇顺, 郭庆杰

(青岛科技大学 a. 化工学院; b. 清洁化工过程山东省高校重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:以磷石膏(PG)为活性组分,膨润土(Ben)为惰性载体,用机械混合法制备 PG-Ben 载氧体,为了提高其反应活性,用机械混合-浸渍法分别制备 Fe_2O_3 、CuO、NiO 修饰 PG-Ben 的 Fe-PG-Ben、Cu-PG-Ben、Ni-PG-Ben 载氧体;利用 X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附等手段对其进行表征,并在流化床反应器中考察其煤化学链燃烧反应性能。结果表明:PG-Ben 载氧体浸渍 Ni、Cu、Fe 后载氧体的反应活性显著提高,且 Ni-PG-Ben 载氧体性能最好,Ni-PG-Ben 载氧体的反应性能随着 Ni 浸渍量的增加而提高;12 次循环以内, CO_2 干基体积分数保持在 80% 以上,Ni-PG-Ben 载氧体对应的碳转化速率由第 1 次的 0.114 min^{-1} 减小到第 15 次的 0.077 min^{-1} ;Ni-PG-Ben 载氧体反应活性降低由生成不具备催化作用的 $\text{CaNiSi}_4\text{O}_{10}$ 以及载氧体表面具有煤催化气化作用的 Ni 元素流失所致。

关键词:煤;磷石膏;化学链燃烧;载氧体;流化床

中图分类号:TQ534, TQ126.3*3 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2016)02-0041-07

Reaction Characteristics of Phosphor Gypsum-Bentonite Oxygen Carrier Decorated with Additives in Coal Chemical Looping Combustion

ZHANG Yunpeng, YANG Qinqin,

LIU Yongzhuo, WAN Qishun, GUO Qingjie

(a. School of Chemical Engineering;

b. Key Laboratory of Clean Chemical Processing of Shandong Province, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Through mechanical-mixing method, the oxygen carriers were prepared with phosphor gypsum (PG) as an active component and bentonite (Ben) as an inert support. In order to improve their reactivity, PG-Ben oxygen carriers decorated with Ni, Cu, Fe were prepared by mechanical mixing-impregnation method. The physical and chemical properties of these oxygen carriers were characterized by X ray diffraction and N_2

absorption-desorption measurements. The reactivity of these oxygen carriers in coal chemical looping combustion was performed in a fluidized bed reactor. The results show that the reactivity of the decorated oxygen carriers is improved as its surface area increases and Ni-PG-Ben oxygen carriers exhibit better performance than the others. The reactivity of Ni-PG-Ben oxygen carriers is enhanced by the increase of impregnation increment. The volume fraction of CO_2 is above 80% in 12 cycles. The carbon conversion rate decreases from 0.114 min^{-1} in the first redox test to 0.077 min^{-1} in the fifteenth redox test. The performance of Ni-PG-Ben oxygen carrier decreases because of the generated $\text{CaNiSi}_4\text{O}_{10}$ which does not have catalysis effect and the loss of Ni which can catalyze the process of coal gasification.

Keywords: coal; phosphor gypsum; chemical-looping combustion; oxygen carrier; fluidized bed

煤化学链燃烧是一种新型的具有 CO_2 内分离优点的间接燃烧技术,其基本原理是借助于载氧体的氧化还原作用,将煤与空气直接接触的燃烧反应分解为 2 步间接燃烧反应^[1]。燃料无需与空气直接接触,由载氧体将晶格氧传递到燃料中,产生的尾气经过冷凝即可得到高浓度的 CO_2 气体,被还原的载氧体进入空气反应器,经空气氧化并释放热量,随后循环回到燃料反应器完成化学链循环^[2]。理想的载氧体应具有氧化还原活性高、循环反应性能好、机械强度高、耐烧结、廉价易得、环境污染效应小等特征^[3]。近年来 CaSO_4 载氧体因具有载氧率高、成本较低等显著优点受到广泛关注^[4-6],但是,将 CaSO_4 单独作为载氧体时存在流化困难、反应活性低、机械强度弱等缺点。惰性载体可以均匀分布活性组分,不仅可以提供较大的比表面积和适合的孔结构,还可以改进机械强度,提高热稳定性,增强抗磨损性能和耐烧结能力^[7]。研究^[8]证明,膨润土作为惰性载体可以提高载氧体的机械强度,改善其抗磨损能力。

磷石膏是湿法制磷酸工业生产过程中产生的工业副产品,我国每年产出磷石膏废渣约 5 000 万 $\text{t}^{[9-10]}$ 。关于磷石膏的处理,国内外研究主要集中在磷石膏分解方面^[11-12],将磷石膏作为原料制成载氧体用于煤化学链燃烧的报道很少。由于磷石膏的主要成分为 CaSO_4 ,因此可以考虑将其作为钙基载氧体的原料。本

收稿日期:2015-07-27, 修回日期:2015-08-05。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:21276129;山东省自然科学基金项目,编号:ZR2015QZ02。

第一作者简介:张云鹏(1990—),男,硕士研究生,研究方向为化学链技术。E-mail:yunpeng_zhang@foxmail.com。

通信作者简介:郭庆杰(1967—),男,博士,教授,研究方向为化学反应工程(流态化工程)、可再生能源、颗粒技术、能源环境工程等。电话:0532-84022757, E-mail:qj_guo@yahoo.com。

文中利用机械混合法制得以磷石膏(PG)为活性组分,膨润土(Ben)为惰性载体的 PG-Ben 载氧体,为了提高其反应活性,分别浸渍 Fe_2O_3 、 CuO 、 NiO 制得 Fe-PG-Ben、Cu-PG-Ben、Ni-PG-Ben 复合载氧体,对 4 种载氧体的物理化学性能进行表征,在流化床反应器中考察不同载氧体的反应特性。本文中还将考察活性组分浸渍量对 Ni-PG-Ben 载氧体反应性能的影响,并进一步探究 Ni-PG-Ben 载氧体的循环反应性能。

表 1 磷石膏化学组成分析

Tab. 1 Chemical composition of PG

组分	H_2O	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	K_2O	Al_2O_3	MgO	F
质量分数/%	12.220 0	78.070 0	7.148 0	0.457 0	0.093 6	0.049 5	0.033 4	0.019 0	0.140 0

表 2 曲靖褐煤工业分析及元素分析

Tab. 2 Industrial analysis and element analysis of Qujing lignite coal

样品	质量分数/%									低位热值/ (MJ·kg ⁻¹)
	工业分析				元素分析					
	灰分	水分	挥发分	固定碳	C	H	N	S	O	
曲靖褐煤	14.6	12.6	34.2	38.6	51.80	3.70	1.30	0.20	16.00	19.34

以磷石膏为活性组分原料,以膨润土(山东省莱西市花型膨润土厂)为惰性载体,按照表 3 中的质量配比,分别制备 PG-Ben、Fe-PG-Ben、Cu-PG-Ben、Ni-PG-Ben 共 4 种载氧体。其制备过程如下:称取一定量烘干后的磷石膏粉体和膨润土,经过粉碎机充分混合得到均匀的固体粉末。分别将 4 种活性助剂的前驱体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,配成饱和溶液后充分浸渍于混合均匀的粉体中。在空气中自然干燥到一定程度,利用 DJ-40 型挤条机和 QC-180 型精确切粒机(山东省淄博市临淄海昌机械有限公司)挤条造粒。然后转入 90°C 的烘箱中干燥 24 h,再转入 950°C 马弗炉中煅烧 3 h。煅烧后的固体物质经粉碎机粉碎,筛分得到粒径为 $98\sim 180\ \mu\text{m}$ 的载氧体颗粒。

1.2 测试表征

物相表征: D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,波长 λ 为 $0.154\ 06\ \text{nm}$,

表 3 磷石膏基复合载氧体的制备条件

Tab. 3 Preparation conditions of PG-based complex oxygen carriers

载氧体	组分	质量比
PG-Ben	磷石膏、膨润土	6:4
Fe-PG-Ben	磷石膏、膨润土、 Fe_2O_3	6:3:1
Cu-PG-Ben	磷石膏、膨润土、 CuO	6:3:1
Ni-PG-Ben	磷石膏、膨润土、 NiO	6:3:1

1 实验

1.1 实验材料及载氧体制备

磷石膏(PG)化学成分如表 1 所示,其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数达到 78.07%,另外含有一定量的 SiO_2 和少量的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、F,其余杂质含量很少。实验所用燃料为曲靖褐煤,用磨煤机粉碎后筛出粒径为 $100\sim 200\ \mu\text{m}$ 的煤粉备用,其工业分析和元素分析列于表 2。

管电压为 $40\ \text{kV}$,管电流为 $100\ \text{mA}$,连续扫描速率为 $0.02\ (^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $10\sim 90^{\circ}$ 。

微观形貌观察及表面元素含量表征:JSM-6700F 型扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司,工作电压为 $8.0\ \text{kV}$,与 INCA 型 X 射线能谱仪(英国 Oxford 公司)联用。

N_2 吸附-脱附等温线分析:ASAP2020 型全自动气体吸附仪,美国 Micrometrics 公司,在液氮温度 -196°C 时测试。选取 N_2 吸附-脱附曲线吸附分支中线性部分相对压力 p/p_0 为 $0\sim 0.25$ 的等温吸附数据,用 BET (Brunauer-Emmett-Teller)法计算样品的比表面积;用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)法计算脱附分支数据,得到样品的孔径数据。

1.3 实验装置及操作条件

用于考察载氧体性能实验的高温流化床装置如图 1 所示,主要由配气系统(氩气瓶、蒸汽发生器)、流化床反应器、控温系统、冷凝系统、气体采集测试系统组成。流化介质分别为水蒸气和空气,吹扫气为氩气。通过调节计量泵控制水蒸气流量。化学链燃烧后的气体产物采用气相色谱仪测试。

实验时将煤粉和载氧体按比例充分混合后置于高温进料装置中;通过氩气吹扫排除空气并检查实验装置的气密性;通过电阻丝将流化床升至反应所需的反应温度,调节水蒸气计量泵使蒸汽以一定流量稳定进入床内,煤粉以高温进料的方式由上部料斗加入并

开始接气计时。实验过程中规定时间段内产生的气体净化后由气体采样袋收集。利用气相色谱分析仪分析不同采样袋中气体的组成。反应结束后关闭蒸汽发生器,通入氩气排出剩余气体,然后通入氩气-空气混合气体 40 min 将还原态的载氧体氧化为氧化态。载氧体氧化实验结束后收集固体剩余产物,添加煤粉继续下一次循环实验。进行煤气化实验时,将床料换成之前制得的 Ben 或 Ni-Ben 颗粒。根据预实验结果,设定实验条件如表 4 所示。

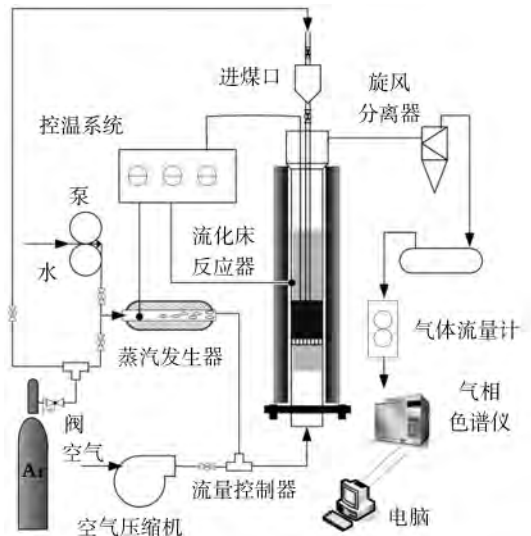


图 1 煤化学链燃烧实验装置

Fig. 1 Experimental setup of coal chemical looping combustion

表 4 实验条件

Tab. 4 Experiment conditions

还原		氧化	
气化介质	H ₂ O	氧化介质	空气
质量流速/(g·min ⁻¹)	0.55	体积流速/(L·min ⁻¹)	0.4
床料	载氧体	床料	载氧体
载氧体质量/g	34		
煤粉质量/g	1		
温度/°C	900	温度/°C	900
时间/min	30	时间/min	30

1.4 数据处理方法

1)碳转化率 $X_c(\%)$ 。

$$X_c = \frac{12 \int_0^t V(\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_4}) dt}{22.4 m_0 \varphi_{tot}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: t 为反应时间, min; V 为化学链燃烧过程中单位时间内生成的气体体积, L; φ_i (i 为 CO、CO₂ 和 CH₄) 为单位时间内含碳气体的平均体积分数, %; m_0 为加入反应器内的褐煤质量, g; φ_{tot} 为煤样中碳元素质量分数, %。

2)碳转化速率 $r(t)(\text{min}^{-1})$ 。

$$r(t) = \frac{dX_c}{dt}. \quad (2)$$

3)CO₂ 捕集效率 $\xi(\%)$ 。

$$\xi = \frac{12 \int_0^t V \varphi_{CO_2} dt}{22.4 m_0 \varphi_{tot}} \times 100\%. \quad (3)$$

4)煤的燃烧效率 $\zeta(\%)$ 。

$$\zeta = 1 - \frac{\sum H_i M_i \int_0^t V_i dt}{22.4 H_{\text{coal}} m_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中: H_i (i 为 CO、CH₄ 和 H₂) 为不同气体的低位热值, H_{coal} 为煤的低位热值, MJ/kg; M_i (i 为 CO、CH₄ 和 H₂) 为各气体组分的摩尔质量, g/mol; V_i (i 为 CO、CH₄ 和 H₂) 为化学链燃烧过程中各气体组分的体积流量, L/min。

2 结果与讨论

2.1 不同复合载氧体的反应特性

2.1.1 物理特性

图 2 为 4 种载氧体高温煅烧后的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。由于膨润土及磷石膏中成分复杂且含有杂质, 因此 XRD 图中出现大量杂峰。4 种载氧体中 CaSO₄ 的特征衍射峰十分明显, 说明 4 种载氧体的主要成分为 CaSO₄。在衍射角 2θ 为 33.2、35.6、54.1° 等处出现活性助剂 Fe₂O₃ 的特征衍射峰; 在 2θ 为 24.5、51.2、80.1° 等处出现活性助剂 CuO 的特征衍射峰; 在 2θ 为 37.2、43.3、62.9° 等处出现活性助剂 NiO 的特征衍射峰, 说明 3 种活性组分的前驱体经过高温煅烧后全部转化为相应的金属氧化物。通过 N₂ 吸附-脱附等温线测出的 4 种载氧体的比表面积见表 5。浸渍活性助剂可以提高载氧体表面的比表面积, 其中 PG-Ben 载氧体的比表面积仅仅为 0.63 m²/g, 而 Ni-PG-Ben 载氧体的比表面积达到 2.10 m²/g。原因可能是引入的硝酸根改善了载氧体的孔结构, 增大其比表面积, 不

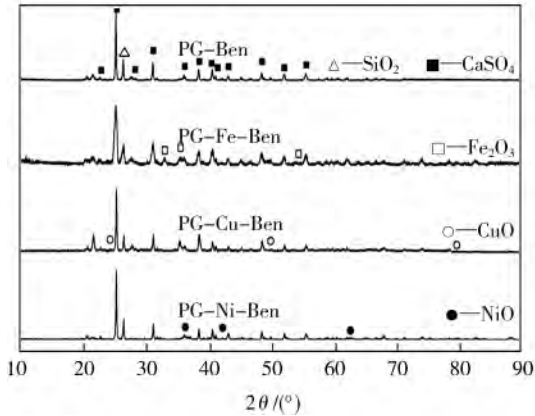


图 2 复合载氧体的 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of complex oxygen carriers

· 粉体加工与处理 ·

表 5 复合载氧体颗粒的比表面积

Tab. 5 Surface area of complex oxygen carrier particles

载氧体	PG-Ben	Fe-PG-Ben	Cu-PG-Ben	Ni-PG-Ben
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.63	1.98	1.19	2.10

同助剂在质量分数相同时,硝酸根量不同导致其比表面积有区别。较大的比表面积可以增大载氧体和气体产物的接触面积,为载氧体提供更多的活性位点。

2.1.2 煤化学链燃烧性能

为了考察 4 种载氧体的煤化学链燃烧反应性能,分别用不添加活性组分的 PG-Ben 载氧体和其他 3 种活性助剂修饰的载氧体与煤粉进行化学链燃烧实验,结果如图 3 所示。可以看出,不添加活性助剂的 PG-

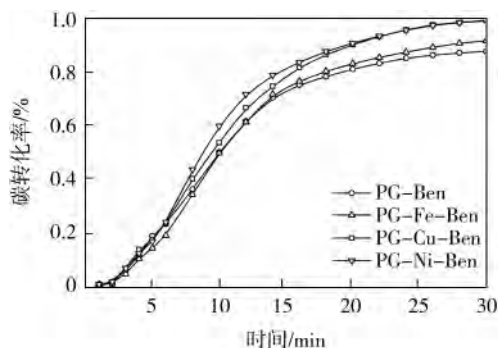


图 3 不同载氧体碳转化率随时间的变化

Fig. 3 Carbon conversion over different oxygen carriers as function of time

Ben 载氧体碳转化率最高仅为 88.35%,添加 3 种活性助剂后碳转化率明显增大,其中添加 CuO 和 NiO 的载氧体时碳几乎可以完全转化,而添加 NiO 的载氧体时碳转化速率大于添加 CuO 的载氧体的。

4 种载氧体煤化学链燃烧反应过程中气体组成随时间的变化如图 4 所示。图 4(a)为不添加活性助剂的 PG-Ben 载氧体与煤粉进行化学链燃烧的尾气组成随时间变化图。CO、CH₄ 与水蒸气发生重整反应导致其浓度很小,尾气中 H₂ 含量随着反应的进行略微减小后又增大,说明 PG-Ben 载氧体的氧化活性不高,不能将煤气化生成的气体产物充分氧化,浸渍 Fe₂O₃ 和 CuO 的载氧体尾气中 CO₂ 浓度峰值略有增大。对比图 4(a)~(d)可知,900 °C 的反应条件下,Ni-PG-Ben 载氧体的氧化活性最高,CO₂ 含量在第 10 min 最大,达到 26.74%,其 CO₂ 峰值大于其他 3 种载氧体的,且 H₂ 浓度始终保持在一个较低的水平。这说明活性组分的加入可以提高 PG-Ben 载氧体的氧化活性,而 NiO 修饰的 PG-Ben 载氧体的氧化活性最高。

表 6 所示为 4 种载氧体煤化学链燃烧过程中燃烧效率及 CO₂ 捕集效率的比较。由表可知,PG-Ben、Fe-PG-Ben、Cu-PG-Ben、Ni-PG-Ben 载氧体对应的 CO₂ 捕集效率除了 PG-Ben 载氧体之外均大于 90%;4 种载氧体对应的煤粉燃烧效率分别为 67.53%、75.71%、75.49%和 81.64%,原因是不同活性助剂的添

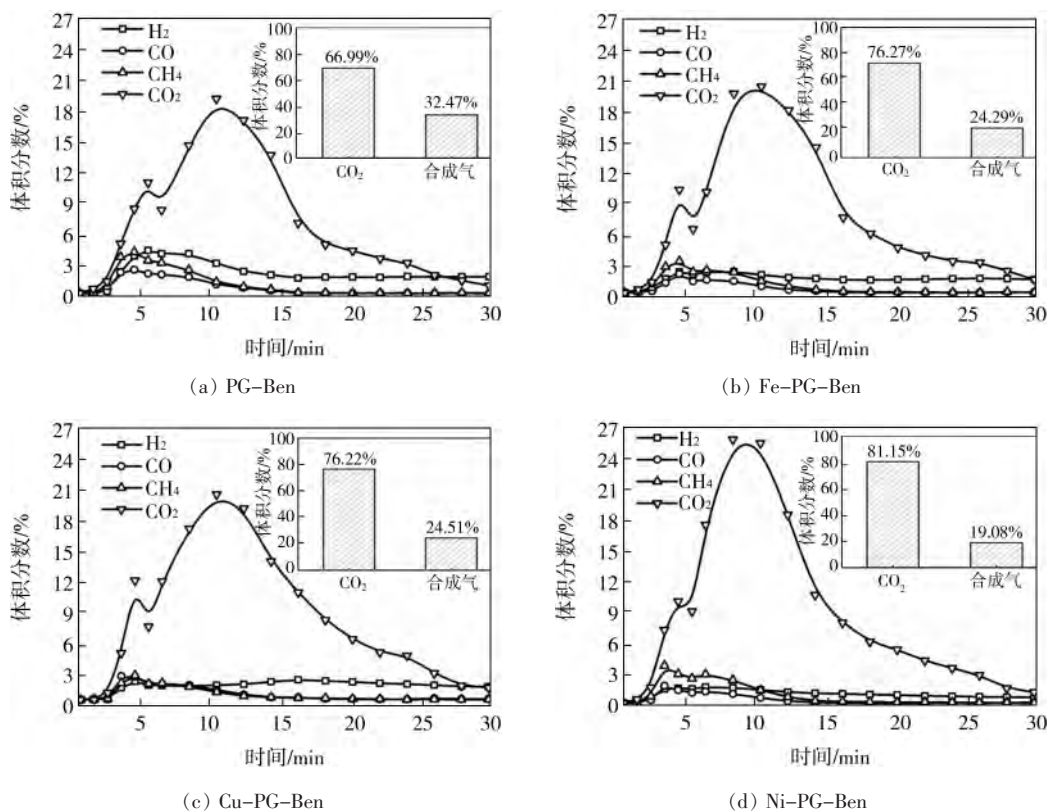


图 4 不同复合载氧体与煤粉反应气体组成

Fig. 4 Gas concentration with different complex oxygen carriers in chemical looping combustion

表 6 4 种载氧体煤化学链燃烧过程中燃烧效率及 CO₂ 捕集效率
Tab. 6 Combustion efficiency and CO₂ capture efficiency of different oxygen carriers in chemical looping combustion

载氧体	燃烧效率 ξ /%	CO ₂ 捕集效率 ξ /%
PG-Ben	67.53	82.82
Fe-PG-Ben	75.71	92.73
Cu-PG-Ben	75.49	99.98
Ni-PG-Ben	81.64	99.97

加改善了 PG-Ben 载氧体的氧化活性,而 Ni-PG-Ben 载氧体的氧化活性最好,其燃烧效率最高。

2.2 不同 NiO 浸渍量对 Ni-PG-Ben 载氧体反应活性的影响

浸渍不同活性助剂的量影响载氧体的反应活性。图 5 所示为不同浸渍量时,碳转化速率随时间的变化。可以看出,相对于没有浸渍 NiO 的 PG-Ben 载氧体,浸渍活性助剂 NiO 的载氧体的碳转化速率有了较大程度的提高,其中浸渍 10% NiO 的载氧体碳转化速率最大,达到 0.114 3 min⁻¹。图 6 为不同浸渍量时 CO₂ 和 H₂ 浓度随时间变化图。由图可知,前 5 min 进行煤的热解,随着浸渍量的越来越多且随着反应的进行,

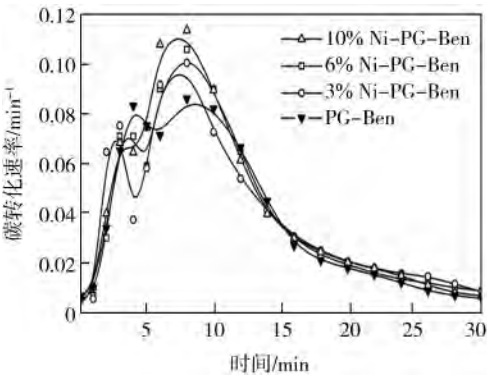


图 5 不同浸渍量时碳转化速率随时间的变化
Fig. 5 Carbon conversion rate as function of different impregnation increments

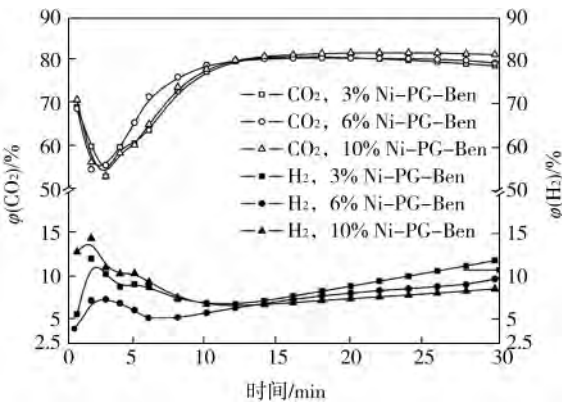


图 6 不同浸渍量时 CO₂ 和 H₂ 浓度随时间的变化
Fig. 6 Variation of CO₂ and H₂ concentration as function of different impregnation increments

H₂ 的浓度越小,CO₂ 的浓度越大,说明载氧体的氧化活性随着浸渍量的增加而升高。这说明 Ni 对煤气化有一定的催化作用,可有效促进煤中挥发分的产生,Ni 所占比例越大,越能够提高煤的碳转化速率,在一定时间内合成气可以转化掉更多的载氧体。

2.3 Ni-PG-Ben 载氧体的循环反应特性

循环反应能力是评价载氧体性能的重要指标,也是影响载氧体应用成本的重要因素^[1]。为了考察 Ni-PG-Ben 载氧体的循环反应能力,按照表 3 中的条件进行 15 次循环反应实验。图 7、8 所示分别为 Ni-PG-Ben 载氧体 15 次循环过程中碳转化速率及气体平均浓度变化规律。由图 7 可知,每次循环反应中碳转化速率随时间变化图主要由 2 个峰组成,分别是煤热解的产生的峰以及煤焦气化反应产生的峰。其碳转化速率的峰值从第 1 次还原时的 0.114 min⁻¹ 减小到第 15 次的 0.081 min⁻¹,其碳转化速率出峰时间也略有推迟。

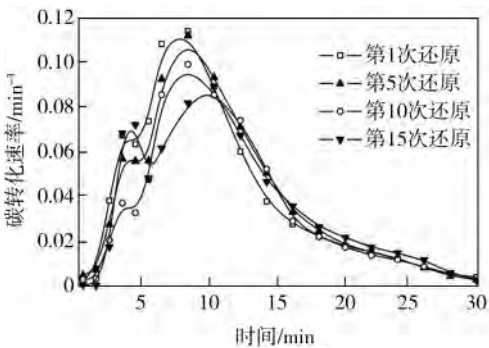


图 7 循环次数对碳转化速率的影响
Fig. 7 Effect of cycle times on carbon conversion rate

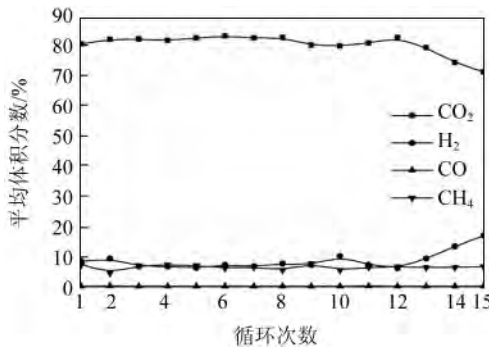


图 8 循环次数对气体平均干基浓度的影响
Fig. 8 Effect of cycle times on average gas concentration

CO₂ 平均浓度是考察煤化学链燃烧效率的一个重要指标,CO₂ 浓度越大说明煤燃烧的越充分。由图 8 可知,在前 12 次循环中,各气体平均浓度在很小的范围内波动,CO₂ 平均体积分数始终大于 80%,说明 Ni-PG-Ben 载氧体的氧化活性维持在一个较高的程度。随着循环次数增加,从第 13 次循环开始,CO₂ 平均浓度开

· 粉体加工与处理 ·

始减小, H_2 浓度开始有较大幅度的增大; 一直到第 15 次循环, CO_2 体积分数减小为 71.98%, H_2 体积分数增大到 16.70%, 这说明载氧体的氧化性能有了一定程度的降低。

为了探究循环过程载氧体性能下降的原因, 对新鲜的 Ni-PG-Ben 载氧体和 15 次循环反应后的 Ni-PG-Ben 载氧体进行微观形貌及表面元素含量表征, 结果如图 9 所示。由图可知, 由于每次循环过程都放热, 因此 15 次循环后的载氧体颗粒之间出现熔融团聚的现象。表面的烧结影响了载氧体的性能, 导致其

CO_2 浓度较前 12 次循环有一定程度的减小。能谱分析发现, 新鲜载氧体与 15 次循环反应后的载氧体相比, 载氧体表面的 Ni 元素的质量分数由 16.8% 减小到 9.4%, 说明随着循环次数的增加, Ni 元素有一定程度的流失。由于 Ni 元素对煤的气化过程有一定的催化作用^[13], Ni 元素的流失使煤的催化气化过程减弱, 因此导致载氧体的活性下降。通过对 15 循环后反应后的产物进行 XRD 分析(见图 10), 可以看出, 新鲜的载氧体的主要成分是 $CaSO_4$ 、 SiO_2 和 NiO , 15 次还原氧化循环后的产物中出现了 $CaSiO_3$ 以及 $CaNiSi_4O_{10}$ 的特

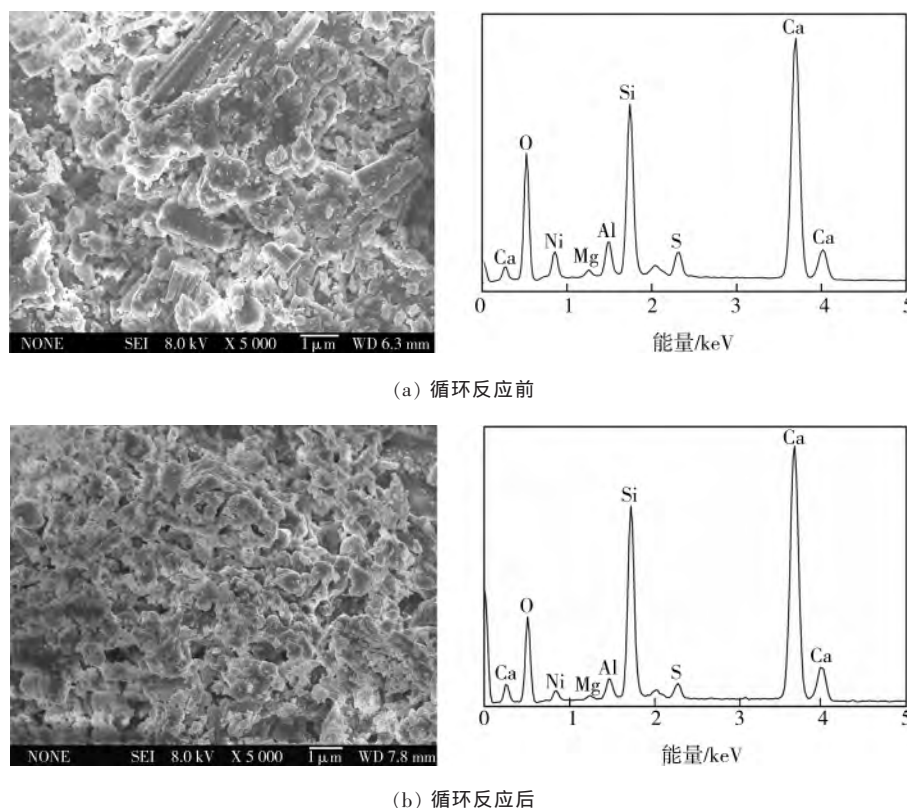


图 9 循环反应前、后 Ni-PG-Ben 载氧体的扫描电子显微镜图像及 X 射线能谱图

Fig. 9 SEM images and EDS patterns of Ni-PG-Ben before and after cycles

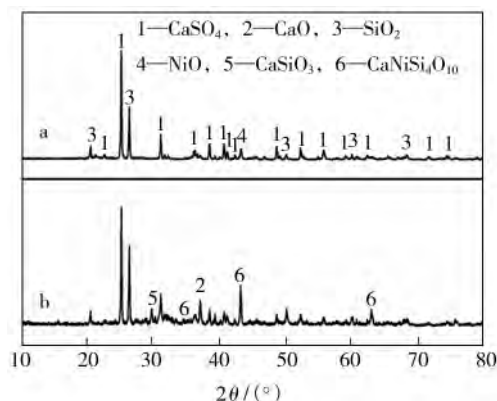


图 10 Ni-PG-Ben 载氧体 15 次循环后与新鲜载氧体的 X 射线衍射谱图

Fig. 10 XRD patterns of Ni-PG-Ben before and after 15 cycles

征峰, 说明 $CaSO_4$ 、 NiO 与煤灰作用生成的 $CaNiSi_4O_{10}$ 导致载氧体的活性降低, 从而减小了煤的碳转化率。

综上所述, 随着循环次数的增加, 载氧体反应性能降低, 原因是一方面, Ni 元素随着循环反应有一定程度的流失, 导致其对煤催化气化作用减弱; 另一方面, $CaSO_4$ 、 NiO 与煤灰作用生成的 $CaNiSi_4O_{10}$ 导致载氧体的活性降低。

3 结论

1) 活性助剂的加入均可改善 PG-Ben 载氧体的性能, 并且载氧体反应活性由高到低的顺序为 Ni-PG-Ben、Cu-PG-Ben、Fe-PG-Ben、PG-Ben。

2) 随着 NiO 浸渍量越来越多, H_2 的浓度越小,

CO₂ 的浓度越大, 载氧体的反应性能随着浸渍量的增加而提高。

3)Ni-PG-Ben 载氧体在前 12 次循环中, CO₂ 平均体积分数始终大于 80%, 说明 Ni-PG-Ben 载氧体有较好的循环性能。15 次循环后的产物中出现 CaNiSi₄O₁₀, 具有煤催化气化作用的 Ni 元素在循环过程中有一定程度的流失, 两者共同作用导致载氧体反应活性的降低。

参考文献 (References):

- [1] 杨明明, 刘永卓, 贾伟华, 等. Fe₂O₃/ATP 载氧体制备及煤化学链燃烧性能研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(2): 167-176.
- [2] ISHIDA M, ZHENG D, AKEHATA T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic energy analysis[J]. Energy, 1987, 12(2): 147-154.
- [3] 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.
- [4] GUO Qingjie, ZHANG Jianshe, TIAN Hongjing. Recent advances in CaSO₄ oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC) process[J]. Chemical Engineering Communications, 2012, 199(11): 1463-1491.
- [5] SHEN Laihong, ZHENG Min, XIAO Jun, et al. A mechanistic

investigation of a calcium-based oxygen carrier for chemical looping combustion[J]. Combustion and Flame, 2008, 154(3): 489-506.

- [6] LIU Yongzhuo, GUO Qingjie, CHENG Yu, et al. Reaction mechanism of coal chemical looping process for syngas production with CaSO₄ oxygen carrier in the CO₂ atmosphere[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(31): 10364-10373.
- [7] ADANEZ J, de DIEGO L F, GARCIA-LABIANO F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 371-377.
- [8] 贾伟华, 胡修德, 刘永卓, 等. Ca-Fe/bentonite 载氧体煤化学链燃烧反应特性[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(9): 1060-1067.
- [9] 田立楠. 磷石膏综合利用[J]. 化工进展, 2002, 21(1): 56-59.
- [10] 郑绍聪, 宁平, 汪帆, 等. 磷石膏热分解制备二氧化硫和氧化钙研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(9): 45-47.
- [11] GRUNCHAROV I, KIRILOV P, PELOVSKI Y, et al. Isothermal gravimetric kinetic study of the decomposition of phosphogypsum under CO-CO₂-Ar atmosphere[J]. Thermochimica Acta, 1985, 92: 173-176.
- [12] MA Liping, NING Ping, ZHENG Shaocong, et al. Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(8): 3597-3602.
- [13] KELLER M, LEION H, MATTISSON T, et al. Gasification inhibition in chemical-looping combustion with solid fuels[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(3): 393-400.

(上接第40页)

参考文献 (References):

- [1] 李洪, 李双跃, 李进春, 等. 基于 CFD 的平面涡流分级机磨损特性研究[J]. 浙江工业大学学报, 2008, 36(3): 321-325.
- [2] 张宇, 刘家祥. 涡流空气分级机“鱼钩效应”的实验研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2004, 31(3): 51-54.
- [3] ESWARAI A H, ANGADI S I, MISHRA B K. Mechanism of particle separation and analysis of fish-hook phenomenon in a circulating air classifier[J]. Powder Technology, 2012, 218: 57-63.
- [4] KASHIWAYA K, NOUMACHI T, HIROYOSHI N, et al. Effect of particle shape on hydrocyclone classification[J]. Powder Technology, 2012, 226: 147-156.
- [5] 李洪, 李双跃, 张德勇. O-sepa 型涡流选粉机结构特点与改进设计

[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2007, 20(1): 15-19.

- [6] SAHOO A, ROY G K. Mixing characteristic of homogeneous binary mixture of regular particles in a gas-solid fluidized bed[J]. Powder Technology, 2005, 159: 150-154.
- [7] 龚翠平, 杨威, 刘静. 涡流空气分级机的分级效率与分级精度[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(4): 80-82.
- [8] 冯永国, 雷文, 刘家祥. 粉体颗粒在空气及空气分级中分散性的研究进展[J]. 有色矿冶, 2006, 22(增刊 1): 69-71.
- [9] 李慧钧, 屈鸿屋. 空气选粉机机械式撒料盘的试验研究[J]. 水泥, 1991(1): 6-11.
- [10] 刘家祥, 徐德龙, 罗永勤, 等. 涡流分级机撒料盘的试验研究[J]. 水泥, 1998(2): 16-19.
- [11] 慕海军, 李双跃, 任朝富, 等. 立磨选粉机导流圈的数值模拟与分析[J]. 浙江工业大学学报, 2012, 40(1): 70-74.

2016 年中国非金属矿科技与市场交流大会暨非金属矿产品和装备展览会

在国家实施“一带一路”国际化战略的大背景下, 为了提高我国非金属矿行业的国际融合度, 提升行业对外开放水平和寻找对外合作商机, 国家工信部在“十三五发展规划”中明确提出, 要大力发展石墨、高岭土、膨润土、重晶石、方解石等非金属矿精深加工, 大力发展功能性矿物材料, 大力提升无机非金属矿新材料产业发展, 以实现传统建材产业的结构调整。为此, 大会主办单位国家建筑材料工业技术情报研究所与《非金属矿开发与应用》编辑部定于 2016 年 6 月 28—30 日在安徽省合肥市召开主题为“新形势、新机遇、新突破、大发展”的非金属矿行业大会, 邀请国家部委领导、行业顶级专家、龙头企业及下游企业齐聚一堂, 共商非金属矿发展大计。

欢迎从事硅质原料、高岭土、膨润土、长石、碳酸钙、滑石、石墨、珍珠岩、凹凸棒石、海泡石、重晶石、萤石等行业的广大专家、学者、科研工作者、工程技术人员及企业家积极撰写论文和报名

参会。有关大会最新信息, 请随时向主办单位致电咨询, 或关注会议官网及微信公众平台。

商务合作: 吴小媛(主任) 13651286930

会务联系: 彭春艳 13693046893 秦惠聪 13522899472

李 渴 13521754528

电 话: 010-51164605, 51164634 传 真: 010-51164605

http://www.chinanmi.com 微信公众号: chinanmi.com

E-mail: fkhuiyi@126.com

(国家)建筑材料工业技术情报研究所

《非金属矿开发与应用》编辑部

2016 年 1 月