

文章编号: 0253-2409(2014)04-0399-09

CaO 加入条件下煤与 CaSO_4 氧载体化学链燃烧的反应性能研究

郑敏¹, 沈来宏², 冯晓琼²

(1. 昆明理工大学 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

2. 东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 以小型流化床为反应器、水蒸气为气化介质, 在 CaSO_4 氧载体中加入 CaO 颗粒进行煤气化—氧载体还原反应实验。实验结果表明, 添加 CaO 改善了煤气化— CaSO_4 还原反应性能, 提高了煤气化— CaSO_4 还原反应速率和 CO_2 生成速率。但 CaO 添加剂的催化作用随反应温度的提高而减弱。900 °C 是较适宜的反应温度, 此温度下加入适量 CaO (CaO/ CaSO_4 物质的量比 1.18), 气态硫化物释放得到显著抑制, SO_2 和 H_2S 降幅分别为 63.19% 和 27.37%; 同时, 还能控制 CO_2 被吸收固化成 CaCO_3 的比例低于 2%。

关键词: 化学链燃烧 (CLC); CaSO_4 氧载体; CaO 添加剂; 气体硫化物抑制; CO_2 固化

中图分类号: TQ546 **文献标识码:** A

Study on chemical-looping combustion of coal with CaSO_4 oxygen carrier assisted by CaO addition

ZHENG Min¹, SHEN Lai-hong², FENG Xiao-qiong²

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The reactivity between the CaSO_4 oxygen carrier with CaO additive and coal under steam atmosphere was studied in a fluidized bed reactor. The experimental results show that the addition of CaO can improve the performance of both coal gasification and CaSO_4 reduction, and increase the reaction rate of coal gasification and CaSO_4 reduction and the CO_2 generating rate. However, the catalysis of CaO drops as the reaction temperature rises. And the optimum reaction temperature is 900 °C, at which the releases of gaseous sulfides are remarkably decreased by 63.19% and 27.37% for SO_2 and H_2S , respectively, as the molar ratio of CaO to CaSO_4 is 1.18. Meanwhile, the amount of CO_2 absorbed by CaO can be controlled to less than 2%.

Key words: chemical-looping combustion (CLC); CaSO_4 oxygen carrier; CaO additive; suppression of sulfur release; CO_2 absorption

作为一种革新的燃烧方式, 化学链燃烧 (Chemical-Looping Combustion) 具有提高燃烧系统效率和零能耗分离 CO_2 的特点, 是一种很有前景的温室气体控制方法^[1]。中国以煤炭为主要能源, 亟需实现固态燃料与化学链燃烧的结合。在实施煤的化学链燃烧时, 将气化介质 H_2O 或 CO_2 通入燃料反应器中, 使煤气化—产气还原氧载体反应同时进行, 有利于改善煤与氧载体之间的固-固反应速率^[2~4]。高性能氧载体是化学链燃烧反应成功实施的先决条件。目前, 金属氧化物是主流的氧载体。金属氧载体具有高反应活性的优点, 但存在一些固有缺陷: 价格高、氧载体与煤灰渣混合后难以进行有效的分离、煤中硫分、灰分与金属氧载体反应造成金属氧载体

永久失活。 CaSO_4 具有价格低廉、自然界中储量丰富、来源广、传递单位质量氧原子所需氧载体质量少等优点, 其可能是金属氧载体较理想的替代品, 也是工业级化学链燃烧中潜在氧载体。非金属化合物 CaSO_4 作为氧载体的煤化学链燃烧技术目前处于初步探索阶段^[5~10]。

基于 CaSO_4 氧载体的化学链燃烧反应是通过 CaSO_4 -CaS 化学循环交替反应传递氧原子, 从而实现燃料与空气的非直接接触燃烧。随反应温度的提高, CaSO_4 还原反应活性提高, 同时, 高温容易还原分解成 CaO 和气体硫化物^[7,11,12]。文献^[13] 分析了 CaSO_4 氧载体在燃料反应器中的硫释放机理, 并制定出在氧载体中添加 CaO 来抑制气相硫释放的方

收稿日期: 2013-10-29; 修回日期: 2013-12-23。

基金项目: 国家自然科学基金(51306084, 51276037, 51174105)。

联系作者: 郑敏(1980-), 女, 讲师, 主要研究方向为清洁燃烧、减排 CO_2 。E-mail: zhengmin1634@163.com, Tel: 0871-65192340。

法,其优点是在反应器中不引入新物质和新反应,具有天生的氧载体友好性。并以 CO_2 和 H_2O 的混合物作为气化介质,实验验证了 CaO 添加剂具备固硫作用,可以维系 CaSO_4 氧载体的载氧功能。然而, CaO 会固化 CO_2 形成 CaCO_3 。但是,在 CO_2 和 H_2O 混合气化介质条件下,难以量化 CaO 添加剂固化 CO_2 的程度,也难以对 CaO 固硫和固化 CO_2 的竞争反应进行分析。

因此,实验采用水蒸气为气化介质,围绕 CaO 对煤气化— CaSO_4 还原反应性能的影响展开实验研究,旨在获得 CaO 加入对反应速率、 CO_2 生成和气体硫化物抑制的贡献性;并且研究 CaO 加入对气体硫化物和 CO_2 的竞争固化机理,寻找有利于气体产物 CO_2 生成和减少气体硫化物释放的反应温度点和 CaO 加入量。

1 实验部分

采用小型流化床反应器模拟燃料反应器,在水蒸气气化介质条件下,围绕 CaO 添加剂对煤气化— CaSO_4 还原反应的影响展开研究。

1.1 实验样品

实验采用内蒙古神华烟煤,煤质分析见表 1,每次实验的加入量为 1.5 g。氧载体为南京石膏矿业有限公司天然石膏矿石颗粒,其化学组成见表 2^[13]。该硬石膏比重 2.9 g/cm^3 ,莫氏硬度 $3.0\sim 3.5$ 。加入的 CaO 是通过煅烧石灰石得到,制备条件为升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$,终温 $950\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 30 min 。石灰石是由南京金江水泥厂提供,其化学组成见表 3。煤粉、 CaSO_4 氧载体和 CaO 颗粒的粒径均为 $0.3\sim 0.5\text{ mm}$ 。

表 1 煤质分析

Table 1 Properties of coal

Proximate analysis $w_{\text{ad}}/\%$				Ultimate analysis $w_{\text{ad}}/\%$					$Q_{\text{av}}/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$
<i>M</i>	FC	V	A	C	H	O	N	S	
13.18	52.82	28.07	6.03	64.36	3.91	10.3	0.861	0.61	22 990

表 2 硬石膏样品的化学成分分析

Table 2 Properties of natural anhydrite ore

Compositions	CaSO_4	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Crystallization water
Mass fraction $w/\%$	94.38	1.68	0.63	0.094	0.12	0.014	0.044	0.055	0.028	2.955

表 3 石灰石的成分分析

Table 3 Properties of limestone

Compositions	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Loss on ignition
Mass fraction $w/\%$	53.41	0.37	2.32	0.49	0.95	41.94

1.2 实验装置及方法

实验装置由蒸汽发生器、配气系统、反应器、温控系统、冷凝器和气体采集系统组成,见图 1。

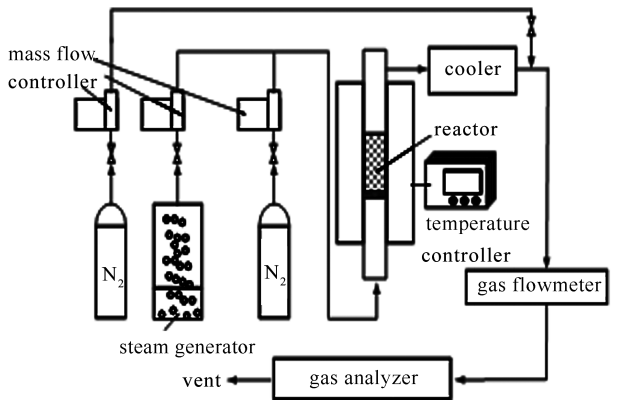


图 1 实验系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental setup

反应器有效反应空间的直径为 32 mm,高 680 mm,采用外置电加热维持反应所需的温度^[13]。氧载体置于石英砂多孔板上,床层温度由热电偶测得并实时记录。采用水蒸气为气化及流化介质 (2 g/min),高纯氮气 ($0.003\text{ m}^3/\text{min}$) 作为反应器吹扫气体及稀释气体。蒸汽发生器由 TBP-50A 型恒压恒流泵与铸铁加热器组成,水通过恒压恒流泵精确地控制流量,并进入铸铁加热器产生高温水蒸气; N_2 由流量计进行控制。

实验前确定系统气密性良好,从反应器上部加料口送入 CaSO_4 颗粒,随后从下部通入 N_2 ,反应器升温至实验温度;启动水泵并设定流量,蒸汽发生器产生稳定气流;停止通入 N_2 ,通入水蒸气,待反应器重新稳定至实验温度;从上部加料口送入 CaO 颗粒,再待反应器重新稳定至实验温度;暂停气化介质

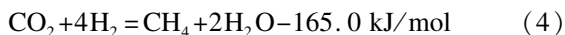
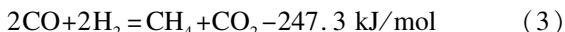
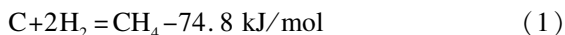
的通入,从上部加料口处快速送入 1.5 g 煤粉,再持续通入水蒸气,反应开始进行。反应器出口管路中通入稀释气体 N₂,气体产物进入冷却器除去水蒸气后,通过集气袋收集后在气体分析仪上进行离线测量。干气体产物流量为 0.003 5 ~ 0.005 m³/min。通过 Emerson 煤气分析仪测量 CH₄、CO、CO₂ 和 H₂ 浓度;通过 MRU SAE19 烟气分析仪测量 SO₂ 和 H₂S 浓度。反应结束后,采用美国 XD-3A X 射线衍射仪对固体成分进行分析。

2 结果与讨论

固定 CaSO₄ 氧载体加入量 50 g,并从两个方向展开研究,其一是固定 CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.99 (即固定煅烧石灰石 CaO 加入量 42 g),改变反应温度,获得温度对反应行为的影响;其二是固定反应温度 900 °C,改变 CaO/CaSO₄ 物质的量比 (即改变 CaO 加入量),主要获得 CO₂ 和气体硫化物的析出特性。定义气体产物的释放速率为相对煤样品中 1 mol 碳,反应时间 1 min 气态生成物的物质的量,单位为 mol/(mol_C·min)。

2.1 反应温度对气体产物析出特性的影响

在 850 ~ 950 °C CaO 加入条件下,煤气化—氧载体还原实验的气体产物中未检测到 CH₄,气体产物有 CO、H₂、CO₂、SO₂ 和 H₂S 气体。CH₄ 主要是来自于甲烷化反应。标况下甲烷化反应见下式:



这些反应均为体积缩小的放热反应,提高反应温度有利于加快反应速率,但是会导致 CH₄ 的二次分解^[14]。故甲烷化反应的操作温度一般为 200 ~ 330 °C。此外,所有合成甲烷的反应都是在催化剂作用条件下进行的,并且反应速率很慢^[3,15]。另外,水煤气变换反应 (CO + H₂O = CO₂ + H₂) 影响煤气化后的最终气体成分。最终,实验气体产物中未检测到 CH₄。

图 2 为 CaO/CaSO₄ 物质的量比为 1.99 条件下煤气化—CaSO₄ 还原反应气体产物 CO₂、CO 和 H₂ 的释放曲线。由图 2 可知,当反应温度从 850 °C 提高到 950 °C,由于反应速率的提高,这三种气体的析出时间显著缩短。并且,与不加 CaO 的反应结果相比,由于 CaO 加入改善了煤气化—CaSO₄ 还原反应性能,900 °C 时添加 CaO 显著地提高了煤气化—CaSO₄ 还原反应速率,CO₂ 析出时间缩短了 5 ~ 10 min,并且其析出速率的峰值增加了 20%;而 950 °C 时,CaO 对煤气化—CaSO₄ 还原反应的催化作用减弱,添加 CaO 后 CO₂ 析出时间缩短了约 4 min,CO₂ 释放速率峰值也有所增加。

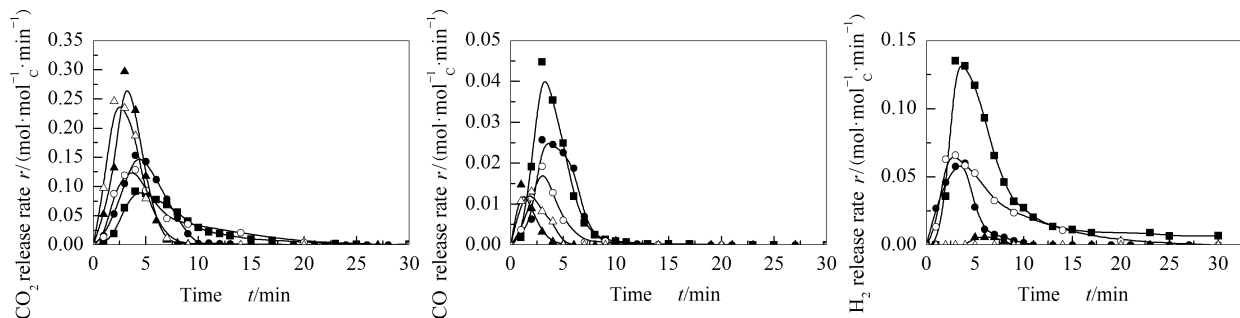


图 2 CO₂、CO 和 H₂ 释放速率随反应温度的变化

Figure 2 CO₂, CO and H₂ release rates at different reaction temperatures

■: 850 °C with CaO additive; ●: 900 °C with CaO additive; ▲: 950 °C with CaO additive;
○: 900 °C without CaO additive; △: 950 °C without CaO additive

此外,对比 CaO/CaSO₄ 物质的量比为 1.99 与 0 条件下反应的 CO₂ 释放量,具体见图 3。由图 3 可知,850 和 900 °C 时,由于 CaO 对 CO₂ 的固化,反应 30 min 后,CO₂ 释放量分别下降了 0.140 和 0.110 mol/mol_C,降幅随反应温度的升高而减小。950 °C 时,考虑测试的误差,CO₂ 基本没被固化。

另外,图 4 ~ 图 7 为 SO₂ 和 H₂S 释放随反应温度的变化。由图 4 ~ 图 7 可知,SO₂ 是最主要的气相

硫化物,而 900 °C 时 SO₂ 释放量相对 950 °C 时减少很多,900 °C 是值得探索的温度。与不加 CaO 的反应结果进行比较,引入 CaO 后,900 °C 时气体硫化物的释放得到了较好的抑制,SO₂ 起始排放时间滞后 10 min 左右,而 H₂S 气体初始释放时间基本不变;且 SO₂ 和 H₂S 析出峰值 (幅值) 降幅达到 50% 左右。最终,引入 CaO (CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.99) 后,SO₂ 和 H₂S 释放量分别为 0.068 2 和 0.014 5 mol/mol_C,降

幅分别达到 70.06% 和 50.09%。

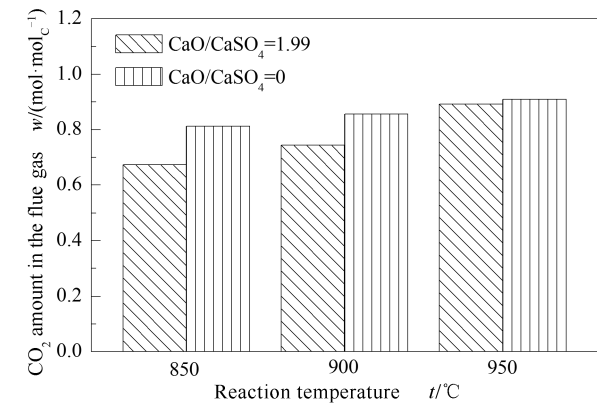


图 3 反应 30 min CO_2 释放量随反应温度的变化
Figure 3 CO_2 amounts in the flue gases at different reaction temperatures during 30 min reactions

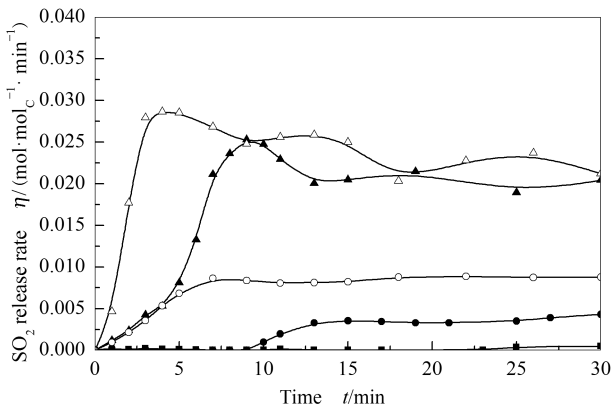


图 4 SO_2 释放速率随反应温度的变化
Figure 4 SO_2 release rates at different reaction temperatures
■: 850 °C with CaO additive; ●: 900 °C with CaO additive;
▲: 950 °C with CaO additive; ○: 900 °C without CaO additive;
△: 950 °C without CaO additive

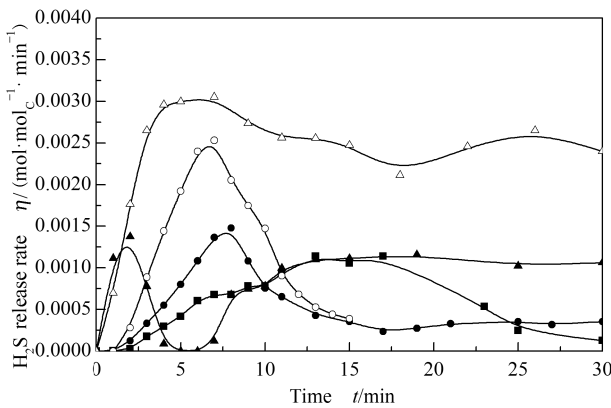


图 5 H_2S 释放速率随反应温度的变化
Figure 5 H_2S release rates at different reaction temperatures
■: 850 °C with CaO additive; ●: 900 °C with CaO additive;
▲: 950 °C with CaO additive; ○: 900 °C without CaO additive;
△: 950 °C without CaO additive

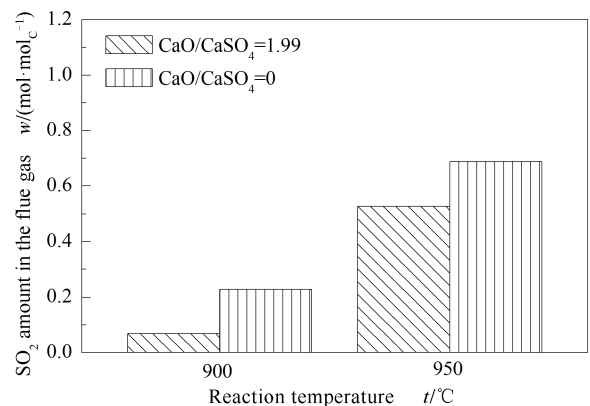


图 6 SO_2 释放量随反应温度的变化
Figure 6 SO_2 amounts in the flue gases at different reaction temperatures

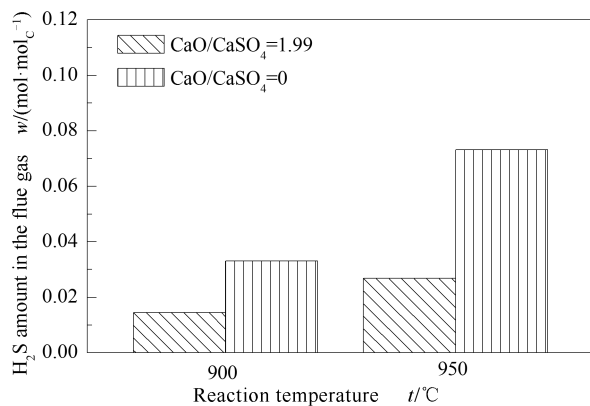
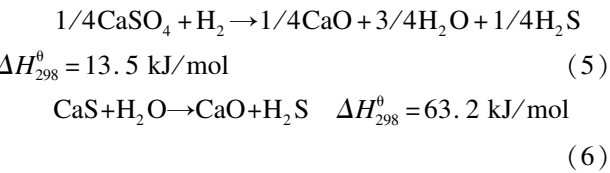


图 7 H_2S 释放量随反应温度的变化
Figure 7 H_2S amounts in the flue gases at different reaction temperatures

反应温度为 950 °C 时,相对不加 CaO 的反应结果,添加 CaO 后, SO_2 析出峰值(幅值)略有下降,从 0.028 mol/(mol_c·min)降到 0.025 mol/(mol_c·min); H_2S 则从 0.003 0 mol/(mol_c·min) 下降到 0.001 3 mol/(mol_c·min)。 SO_2 和 H_2S 释放量分别为 0.528 和 0.026 8 mol/mol_c,降幅分别为 23.46% 和 63.43%。但因 H_2S 释放量太低,对总硫释放量影响很小。因此,即使添加 CaO,950 °C 时气体硫化物的释放仍较显著。此外,添加 CaO 后,950 °C 时 H_2S 的排放呈现双峰值特性。在反应刚开始的 2 min,首先达到一个峰值,这可能是由 CaSO_4 与 H_2 发生副反应(5)引起的;随着反应的进行, H_2S 排放幅值降低。然而,当煤气化— CaSO_4 还原反应结束后, H_2S 以稳定速率释放直至实验结束,这可能是通过气化介质 H_2O 和固体产物 CaS 发生反应(2)生成。这两个反应((1)和(2))的 H_2S 释放峰在低温下(850 和 900 °C)合并为一。



2.2 反应温度对固体残留物成分的影响

固定 CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.18,不同反应温度(850、900 和 950 ℃)下固体残留物颗粒 XRD 谱图,见图 8。煤渣与 CaSO₄ 氧载体颗粒和 CaO 颗粒可能会生成硫铝酸钙或硫硅酸钙等含钙矿物^[16~18];但是,由于实验采用分批式操作,且煤加入量少,煤渣与 CaSO₄ 氧载体颗粒和 CaO 颗粒之间接触效率低、反应程度也低,因此,在固体残留物颗粒中无硫铝酸钙或硫硅酸钙等检出。

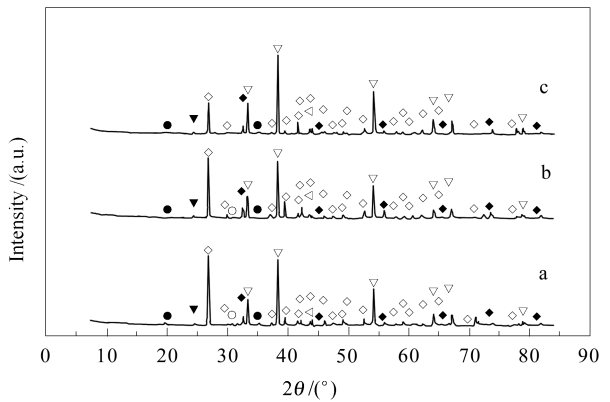


图 8 固体产物的 XRD 谱图
Figure 8 XRD patterns of the solid residues
a: 850 ℃; b: 900 ℃; c: 950 ℃
◇: CaSO₄; ◆: CaS; ▽: CaO; ▼: SiO₂; ○: CaCO₃;
●: Ca(OH)₂; ◊: MgO

由图 8 可知,在三个反应温度下的固体残留物都包含了 CaSO₄、CaO、CaS 和 MgO,其中,MgO 是天然石膏矿石颗粒所引入的杂质。随着反应温度的升高,CaO 与 CaSO₄ 的衍射主峰比也随之增加,这与高温有利于气态硫化物释放的原理相对应。850 和 900 ℃时,固体产物中还有 CaCO₃,但无 CaSO₃。并且,CaCO₃ 的 XRD 衍射峰主峰(29.37°)在 850 ℃工况下的峰值比 900 ℃下的高,这可能是因为 850 ℃时 CaCO₃ 更不容易分解造成的。另外,850 ℃下还检测到对煤裂解和气化有催化作用的 Ca(OH)₂。因此,900 ℃添加 42 g CaO,不仅改善了煤的气化反应性能,而且显著地抑制了气体硫化物释放,维系了氧载体反应活性,900 ℃是较理想的反应温度。然而,由于 CaO 加入量较多,固化了 CO₂,如果反应需要在此温度下进行,面临减少 CaO 加入量的问题。下面的实验将反应温度固定在 900 ℃,通过改

变 CaO 加入量来揭示更多的关系。
2.3 CaO 加入量对 CO₂、SO₂ 和 H₂S 释放的影响
热力学平衡研究表明,900 ℃时 CaCO₃ 不能稳定存在,具体见图 9。但是,在实际反应过程中,还需考虑 CaCO₃ 的分解速率。当煤气化—CaSO₄ 还原反应结束时,若 CaCO₃ 不能完全分解,将造成部分 CO₂ 被 CaO 所吸收。为了评估 CaO 固化 CO₂ 程度,假设 900 ℃不同 CaO 加入量工况下,反应 30 min 后,煤气化—CaSO₄ 还原反应的 CO₂ 释放量相等。

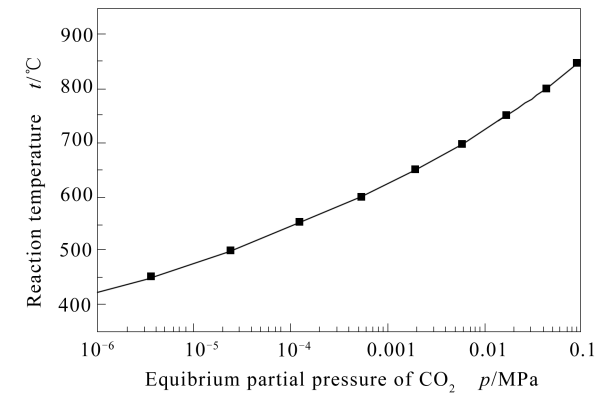


图 9 CaCO₃ 理论分解温度与 CO₂ 平衡分压的关系
Figure 9 Relationship between the theoretical temperature of CaCO₃ decomposition and the equilibrium partial pressure of CO₂

图 10 和图 11 为反应器出口 CO₂ 释放速率和释放量随煅烧石灰石 CaO 加入量的变化。

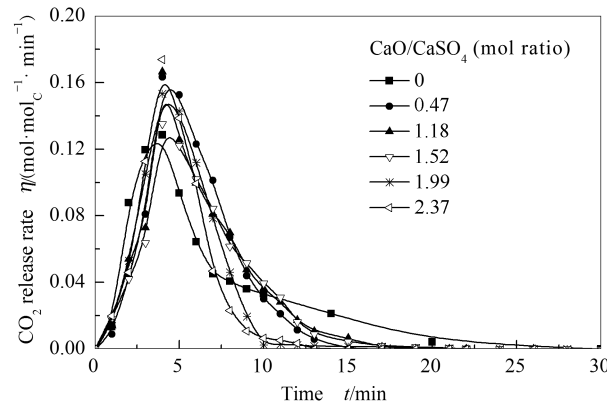


图 10 CO₂ 释放速率随 CaO 加入量的变化
Figure 10 CO₂ release rates at different amounts of CaO additive

由图 10 和图 11 可知,由于 CaO 对煤气化—CaSO₄ 还原反应的催化作用,当 CaO/CaSO₄ 的物质的量比从 0 提高到 2.37,CO₂ 释放速率峰值增大,但峰值所对应的时间基本不变。同时,CO₂ 释放时间从 27 min 缩短至 13 min。CO₂ 的释放特性表明,添加

CaO 对煤气化—CaSO₄ 还原反应有明显的催化作用,总反应时间显著缩短。并且,CaO/CaSO₄ 物质的量比 0 和 0.47 工况下 CO₂ 释放量约为 0.850 mol/mol_C;CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.18 条件下,CO₂ 释放量为 0.843 mol/mol_C, 因此, CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.18 工况下 CaO 所固化的 CO₂ 总量约为 0.007 mol/mol_C, CO₂ 吸收比例低于 2%。当 CaO/CaSO₄ 的物质的量比超过 1.18 后, CaO 对 CO₂ 的吸收显著,且吸收量随 CaO 加入量单调增加。因此,虽然 900 ℃ 时 CaCO₃ 不能稳定存在,但是 CaO 加入量不宜太大,否则会导致部分 CO₂ 被 CaO 固化成 CaCO₃。为了分离 CaCO₃ 中的 CO₂,还需额外的设备和能量。

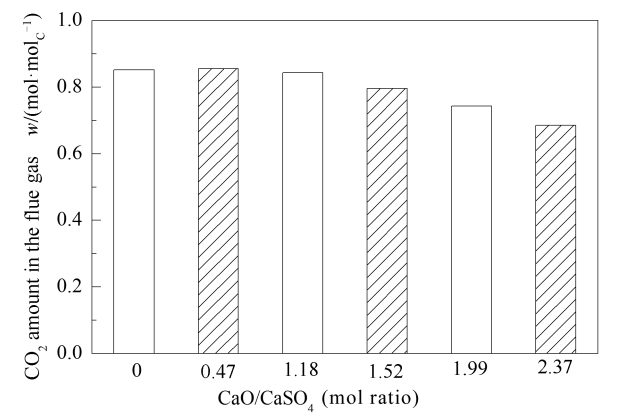


图 11 CO₂ 释放量随 CaO 加入量的变化
Figure 11 CO₂ amounts in the flue gases at different amounts of CaO additive

另外,图 12 ~ 图 15 为 900 ℃ 时 CaO 加入量对 SO₂ 和 H₂S 释放的影响。

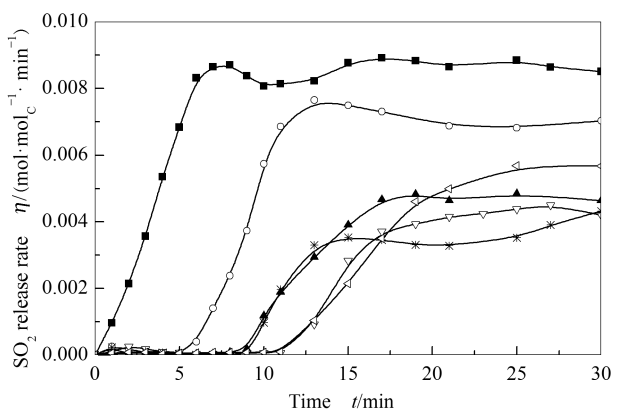


图 12 SO₂ 释放速率随 CaO 加入量的变化
Figure 12 SO₂ release rates at different amounts of CaO additive
CaO/CaSO₄ mol ratio: ■: 0; ○: 0.47; ▲: 1.18; ▽: 1.52; *: 1.99; △: 2.37

由图 12 ~ 图 15 可见,SO₂ 是最主要的气体硫化物,加入 CaO 显著地抑制了气体硫化物释放。当 CaO/CaSO₄ 的物质的量比不超过 1.18 时,增加 CaO 加入量,SO₂ 和 H₂S 释放单调减少,且降幅显著。然而,进一步增大 CaO 加入量,SO₂ 降幅不大,而 H₂S 呈单调减少。由于 H₂S 释放量约为 SO₂ 释放量的七分之一,H₂S 降幅对总硫释放量降幅的贡献度不大,即增加 CaO/CaSO₄ 物质的量比对气体硫化物的抑制作用不显著。另外,添加 CaO 后,SO₂ 释放延迟;并随着 CaO 加入量增加,其迟滞时间增加,但当 CaO/CaSO₄ 的物质的量比超过 1.18 后,迟滞时间基本维持在 10 min 左右。另外,相比前期研究结果^[13],实验中 SO₂ 生成量较少,这延续了无 CaO 添加时水蒸气气化介质条件下的 SO₂ 生成量比较少的规律^[19]。

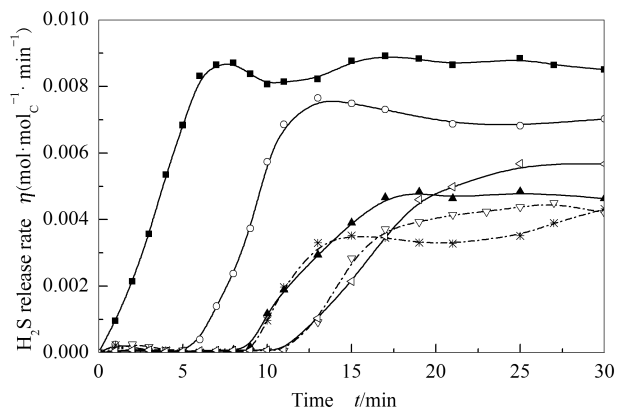


图 13 H₂S 释放速率随 CaO 加入量的变化
Figure 13 H₂S release rates at different amounts of CaO additive
CaO/CaSO₄ mol ratio: ■: 0; ○: 0.47; ▲: 1.18; ▽: 1.52; *: 1.99; △: 2.37

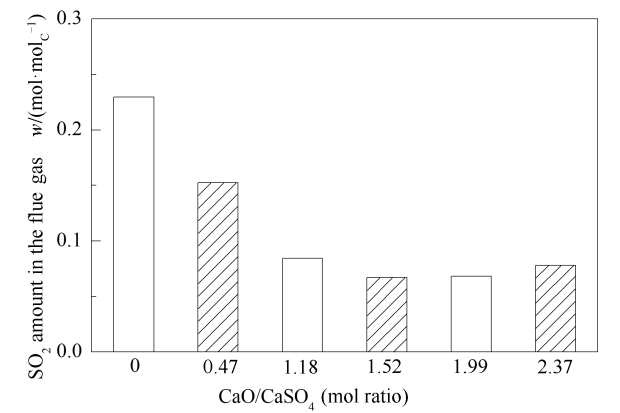


图 14 SO₂ 释放量随 CaO 加入量的变化
Figure 14 SO₂ amounts in the flue gases at different amounts of CaO additive

研究中 CaO 固化 SO₂ 以及 H₂S 的过程,不同于

煤气化过程中的 CaO 脱硫反应。在煤气化过程中, 气体硫化物主要是 H₂S, 脱硫反应为 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$ 。并且, 实验也不同于以空气作为助燃剂的传统燃烧过程中的 CaO 脱硫反应。在传统的燃烧过程中, 气体硫化物主要是 SO₂, 而 CaO 的脱硫反应是有 O₂ 参与的过程 ($\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$)。实验研究的是无氧气、还原性气氛下, CaO 固化 SO₂ 以及 H₂S 的过程。

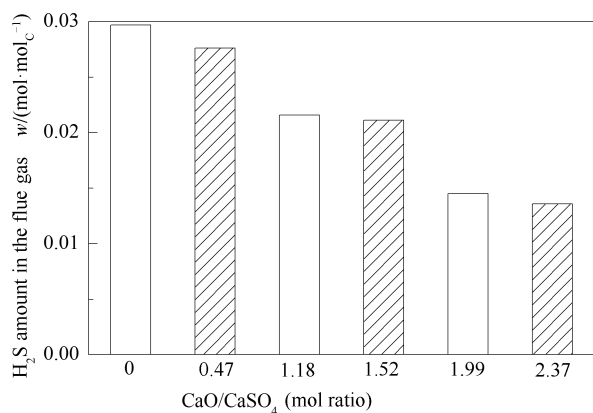


图 15 H₂S 释放量随 CaO 加入量的变化

Figure 15 H₂S amounts in the flue gases at different amounts of CaO additive

对于 SO₂ 的脱除反应, 由于没有 O₂ 参与时, CaO 与 SO₂ 发生反应, 生成亚硫酸钙 CaSO₃ ($\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3$)。然而 CaSO₃ 不稳定, 在 400 ~ 800 °C 下又进一步发生分解转化成 CaSO₄ 和 CaS^[20] ($4\text{CaSO}_3 = 3\text{CaSO}_4 + \text{CaS}$, $\text{CaS} + 2\text{SO}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{S}_2$)。另外, 在 CO 和 H₂ 存在条件下, CaO 还会与 SO₂ 反应, 生成了 CaS、CO₂ 和 H₂O ($\text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO} = \text{CaS} + 2\text{CO}_2$ 、 $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CaS} + 3\text{H}_2\text{O}$)^[20, 21]。因此, 在研究的温度下 (850 ~ 950 °C), 固体产物分析无 CaSO₃ 检出, CaO 脱除 SO₂ 反应的固体产物为 CaS 和 CaSO₄。

对于 H₂S 的脱除反应, CaO 会直接与 H₂S 反应, 生成 CaS 和 H₂O ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$)。另外, 即使 CaO 固化 CO₂ 后, 生成的 CaCO₃ 也会进一步与 H₂S 反应, 生成 CaS、CO₂ 和 H₂O ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)^[20]。因此, 增加 CaO 添加量, CaO 碳酸化程度有所增加, 生成的 CaCO₃ 不能直接脱除 SO₂, 但是能脱除 H₂S, 最终导致 SO₂ 降幅不大, 而 H₂S 呈单调减少。

根据前期研究^[22], 煤气化—CaSO₄ 氧载体还原反应过程中, CO₂ 既是煤气化反应的产物, 也是煤气化产物 CO 还原 CaSO₄ 氧载体反应的产物。另外, 在煤气化过程中, 水煤气变换反应影响煤气化后的

最终气体成分。前期对 CO₂ 和 H₂O 气化介质配比为 1:3 (物质的量比) 条件下 CaO 加入对煤气化和煤气化—CaSO₄ 氧载体还原反应研究^[13], 发现添加 CaO 使得煤气化反应在相对较低的温度下也能达到较多的产气率和较快的产气速率, 改善了煤的气化性能, 特别是有利于 H₂ 生成。相比 CO 气体, 水煤气变换反应所生成的 H₂ 具有较强的还原性, 随后与氧载体 CaSO₄ 发生反应, 转化成 H₂O。由于水煤气变换反应非常容易达到平衡, 水煤气变换反应和 H₂ 还原氧载体 CaSO₄ 的反应联合, 不断地将 CO 和 H₂ 转化成 CO₂ 和 H₂O, 从而提高了煤气化—CaSO₄ 还原反应速率和 CO₂ 生成速率。因此, 结合研究实验现象和分析认为, 在 H₂O 气化介质条件下, 水煤气变换反应、CaO 固化 CO₂ 反应和 H₂ 还原氧载体 CaSO₄ 的反应联合, 将不断地将 CO 和 H₂ 转化成 CO₂ 和 H₂O。因此, 水蒸气气氛下添加 CaO 可能改善了煤的气化反应性能, 从而改善了煤气化—CaSO₄ 还原反应性能, 最终提高了煤气化—CaSO₄ 还原反应速率和 CO₂ 生成速率, 但是这一课题的研究与分析还有待进一步深入。

结合图 14、图 15 和图 11 可知, 当 CaO/CaSO₄ 物质的量比不超过 1.18, CaO 添加剂改善了煤气化—CaSO₄ 还原反应性能, 同时固化煤气化—CaSO₄ 还原反应过程中释放的气态硫化物; 进一步提高 CaO 的加入量, SO₂ 降幅不大, 而 H₂S 呈单调减少, 但是气体硫化物释放总量变化不大, 所增加的 CaO 主要是起到加速煤气化—CaSO₄ 还原反应和固化 CO₂ 的作用。

综合考虑 CaO 对气体硫化物 (SO₂ 和 H₂S) 的抑制和对 CO₂ 的固化, 900 °C 且 CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.18 是合适的反应工况, 此工况下 CO₂ 被吸收的比例低于 2%。与不添加 CaO 工况相比, CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.18 工况下, SO₂ 和 H₂S 的释放量分别减少了 63.19% 和 27.37%, 实现了在获得较高 CO₂ 生成的同时, 还能保证有较少的气体硫化物释放, 维系了 CaSO₄ 氧载体的载氧功能。

3 结 论

添加 CaO 改善了煤气化—CaSO₄ 还原反应性能, 从而提高了煤气化—CaSO₄ 还原反应速率和 CO₂ 生成速率。但是, CaO 添加剂的催化作用随反应温度的提高而减弱。

SO₂ 是最主要的气相硫化物。固定 CaO/CaSO₄ 物质的量比 1.99, 900 °C 时 SO₂ 和 H₂S 的释放量分

别为 0.068 2 mol/mol_C 和 0.014 5 mol/mol_C; 相对无 CaO 加入工况, 降幅达到 70.06% 和 50.09%。而 950 °C 时 SO₂ 和 H₂S 释放量分别为 0.528 mol/mol_C 和 0.026 8 mol/mol_C; 相对无 CaO 加入条件, SO₂ 和 H₂S 释放量降幅分别为 23.46% 和 63.43%, 但是气体硫化物的释放仍较显著。

900 °C 且 CaO/CaSO₄ 物质的量比低于 1.18, CaO 添加剂主要是起到加速煤气化—CaSO₄ 还原反

应和固硫的作用。与不加 CaO 的反应结果相比较, SO₂ 和 H₂S 的降幅分别达到 63.19% 和 27.37%, 同时, 还能保证 CaO 对 CO₂ 的吸收量低于 2%。继续提高 CaO 加入量, SO₂ 降幅不大, 而 H₂S 呈单调减少, 但是总气体硫化物的释放量变化不大, 所增加的 CaO 主要是起到加速煤气化—CaSO₄ 还原反应和固化 CO₂ 的作用。

参考文献

- [1] RICHTER H J, KNOCH K F. Reversibility of combustion processes, efficiency and costing[C]//ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 1983, **235**: 71-85.
- [2] SCOTT S A, DENNIS J S, HAYHURST A N, BROWN T. In situ gasification of a solid fuel and CO₂ separation using chemical looping[J]. *AIChE J*, 2006, **52**(9): 3325-3328.
- [3] SHEN L, ZHENG M, XIAO J, ZHANG H, XIAO R. Chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized beds[J]. *Sci China Ser E*, 2007, **50**(2): 230-240.
- [4] XIANG W, CHENG Y. Carbon-free Co-production of hydrogen and electricity from coal using chemical looping reactors[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, **27**: 45-49.
- [5] JUUKOLA G, LILJEDAHN G, NSAKALA N Y, MORIN J X, ANDRUS H. An Alstom vision of future CFB technology based power plant concepts[C]//18th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Toronto: ASME Press, 2005: 109-120.
- [6] WANG J, ANTHONY E J. Clean combustion of solid fuels[J]. *Appl Energy*, 2008, **85**(2/3): 73-79.
- [7] 郑瑛, 王保文, 宋侃, 郑楚光. 化学链燃烧技术中新型氧载体 CaSO₄ 的特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2006, **27**(3): 531-533. (ZHENG Ying, WANG Bao-wen, SONG Kai, ZHENG Chu-guang. The performance research on new oxygen carrier CaSO₄ used in chemical-looping combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2006, **27**(3): 531-533.)
- [8] 丁宁, 郑瑛, 罗聪, 郑楚光. 助剂对 CaSO₄ 载氧体化学链燃烧的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2011, **31**(5): 40-47. (DING Ning, ZHENG Ying, LUO Cong, ZHENG Chu-guang. Effect of additives on CaSO₄ oxygen carrier in chemical-looping combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2011, **31**(5): 40-47.)
- [9] 沈来宏, 肖军, 肖睿, 张辉. 基于 CaSO₄ 载氧体的煤化学链燃烧分离 CO₂ 研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, **27**(2): 69-74. (SHEN Lai-hong, XIAO Jun, XIAO Rui, ZHANG Hui. Chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized beds of CaSO₄ oxygen carrier[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, **27**(2): 69-74.)
- [10] 田红景, 郭庆杰. 基于 CaSO₄ 的复合型载氧体在化学链燃烧系统中的应用[C]//中国颗粒学会第六届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会论文集. 上海: 中国学术期刊(光盘版)电子杂志社, 2008: 142-146. (TIAN Hong-jing, GUO Qing-jie. Investigation into compound oxygen carrier based on CaSO₄ for chemical looping combustion of solid fuels[C]//6th annual conference of Chinese society of particulology cum symposium on particle technology across Taiwan straits. Shanghai: China Academic Journal (CD) E-Magazine, 2008: 142-146.)
- [11] SONG Q, XIAO R, DENG Z, SHEN L, XIAO J, ZHANG M. Effect of temperature on reduction of CaSO₄ oxygen carrier in chemical-looping combustion of simulated coal gas in a fluidized bed reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**(21): 8148-8159.
- [12] SONG Q, XIAO R, DENG Z, ZHENG W, SHEN L, XIAO J. Multicycle study on chemical-looping combustion of simulated coal gas with a CaSO₄ oxygen carrier in a fluidized bed reactor[J]. *Energy Fuels*, 2008, **22**(6): 3661-3672.
- [13] 郑敏, 沈来宏, 肖军, 秦翠娟. 煤化学链燃烧还原阶段的污染物抑制[J]. *工程热物理学报*, 2010, **31**(10): 1780-1784. (ZHENG Min, SHEN Lai-hong, XIAO Jun, QIN Cui-juan. Pollutant control on reductions of CaSO₄ oxygen carrier with coal in chemical looping combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2010, **31**(10): 1780-1784.)
- [14] 屈利娟. 流化床煤气化技术的研究进展[J]. *煤炭转化*, 2007, **30**(2): 81-85. (QU Li-juan. Progress of research in the fluidized bed coal gasification technology[J]. *Coal Conversion*, 2007, **30**(2): 81-85.)
- [15] 张荣光. 常压循环流化床煤气化试验与模型研究[D]. 北京: 中国科学院工程热物理研究所, 2005. (ZHANG Rong-guang. Experiment study and modelling on coal gasification in atmosphere circulating fluidized bed[D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 2005.)
- [16] 刘豪, 邱建荣, 熊全军, 孔凡海, 张小平, 王泉海, 肖贤云. 燃煤固体产物中含钙矿物的迁移与多相反应[J]. *中国电机工程学报*, 2005, **25**(11): 72-77. (LIU Hao, QIU Jian-rong, XIONG Quan-jun, KONG Fan-hai, ZHANG Xiao-ping, WANG Quan-hai, XIAO Xian-yun. Transportation and heterogeneous reactions of calcium containing minerals in coal combustion solid residues[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, **25**(11): 72-77.)
- [17] 刘豪, 邱建荣, 徐朝芬, 成斌, 谢长生. 煤灰氧化物与钙基固硫产物的高温多相反应机理[J]. *中国电机工程学报*, 2007, **27**(32): 29-33. (LIU Hao, QIU Jian-rong, XU Chao-fen, CHENG Bin, XIE Chang-sheng. Heterogeneous reactions mechanism of oxides in coal ash and calcium-based desulfurization residues at high temperature[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, **27**(32): 29-33.)
- [18] 李宁, 周俊虎, 岑可法. 高温固硫物相的研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2003, **37**(5): 612-616.

(LI Ning, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa. Research on behavior of sulfation product at high temperature[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2003, 37(5): 612-616.)

[19] 秦翠娟, 沈来宏, 郑敏, 肖军. 不同气化介质下 CaSO₄ 载氧体的煤化学链燃烧实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(26): 48-55.

(QIN Cui-juan, SHEN Lai-hong, ZHENG Min, XIAO Jun. Experimental study on the effect of gasification medium on chemical looping combustion of coal with CaSO₄ oxygen carrier[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(26): 48-55.)

[20] 新井纪男. 燃烧生成物的发生与抑制技术[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

(ARAI Norio. The generation of outgrowth during the combustion and depression technology[M]. Beijing: Science Press, 2001.)

[21] SHEN L, ZHENG M, XIAO J, XIAO R. A mechanistic investigation of a calcium-based oxygen carrier for chemical looping combustion[J]. Combust Flame, 2008, 154(3): 489-506.

[22] ZHENG M, SHEN L, XIAO J. Reduction of CaSO₄ oxygen carrier with coal in chemical-looping combustion: Effects of temperature and gasification intermediate[J]. Int J Greenh Gas Control, 2010, 4(5): 716-728.

《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展, 涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质, 以及与此相关的环境保护和应用催化等方面的内容。

栏目设置

- 研究论文 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果, 全文一般不超过 6000 字;
- 研究快报 迅速报道学术价值显著的最新进展, 全文一般不超过 4000 字;
- 研究简报 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果, 全文一般不超过 4000 字;
- 综合评述 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

投 稿

- 1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿, 中英文稿件均可, 请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
- 2. 来稿请邮寄单位推荐信, 说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者, 对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬, 并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版, 均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者, 请投稿时说明。

联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001
联系电话: 0351- 2025214 4066044 传真: 0351- 2025214
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn