

# 氧载体 $\text{CaSO}_4$ 与 $\text{CO}$ 的化学链循环试验研究

张 璐<sup>1</sup>, 朱义成<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074 2 山东建筑大学 热能工程学院, 山东 济南 250101)

**摘 要:** 以非金属  $\text{CaSO}_4$  作为氧载体, 在固定床反应器上, 研究了  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  空气在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下的循环反应性。在反应过程中记录分析反应后生成的尾气成分, 收集反应后的固体并进行了 XRD、FSEM 等表征分析, 得出结论:  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  还原反应阶段主要生成  $\text{CaS}$  只生成极少量的  $\text{CaO}$  并且没有出现碳沉积现象;  $\text{SO}_2$  气体主要是在氧化反应初始阶段生成的, 当氧气体积浓度为 4% 时,  $\text{SO}_2$  体积浓度最高可达到 0.5%。表征分析表明,  $\text{CaSO}_4$  具有很好的机械性能、抗团聚和抗烧结能力, 但持续循环能力不强。

**关 键 词:** 化学链燃烧; 固定床反应器;  $\text{CaSO}_4$ ; 碳沉积;  $\text{SO}_2$  释放

中图分类号: O643.2 文献标识码: A

## 引 言

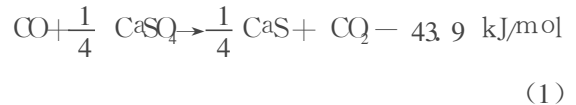
目前, 对化学链燃烧技术中氧载体的研究大都集中在金属氧化物上, 与金属氧载体相比, 每个  $\text{CaSO}_4$  分子含有 4 个氧原子, 具有更高的氧交换效率。同时, 在还原反应过程中将会形成更为丰富的孔隙结构, 这样的孔隙结构无疑对还原产物  $\text{CaS}$  的氧化过程是极为有利的。而非金属氧载体价格便宜, 不会发生二次污染, 更适合化学链燃烧技术的工业推广。因此, 本研究以非金属  $\text{CaSO}_4$  作为氧载体, 对其性能进行机理研究。

宋启磊等人以  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  等气体的混合气为燃料在串行流化床反应器上对  $\text{CaSO}_4$  氧载体的性能进行了一系列试验研究<sup>[1~2]</sup>。在试验条件的设定上, 从获得较高浓度  $\text{CO}_2$  的角度出发, 还原反应阶段以  $\text{CO}_2$  浓度达到最大值时便认为反应结束, 停止通入燃气, 开始进行氧化反应。

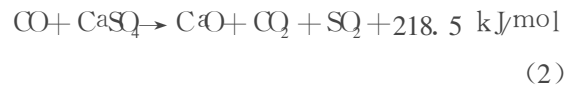
本研究主要在固定床反应器中, 研究  $\text{CaSO}_4$  氧载体与  $\text{CO}$  在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下的反应性能。试验研究从氧

载体的性能的角度出发, 还原过程以不再有  $\text{CO}_2$  生成作为结束标志, 保证氧载体  $\text{CaSO}_4$  能够完全反应。

$\text{CaSO}_4$  氧载体与  $\text{CO}$  的反应在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下是平行竞争反应<sup>[3]</sup>, 在燃料反应器中主要反应为:



除了以上主要反应外, 在一定的反应条件下  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  还可能发生式 (2) 反应, 产生  $\text{SO}_2$ :



## 1 试验方法

### 1.1 试验设备

$\text{CaSO}_4$  氧载体与  $\text{CO}$  的反应是在固定床反应器中进行, 试验设备主要包括: 卧式固定床反应器、煤气—烟气体积分析仪、质量流量控制器、钢气瓶 ( $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$  合成空气)、镍铬—镍铝热电偶等, 反应系统如图 1 所示。

### 1.2 试验条件

试验在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下进行反应性研究。惰性气体采用体积浓度 99.9% 的  $\text{N}_2$ , 流量为  $0.8\text{ L/min}$ ; 氧化气体为合成空气, 为了防止因氧气浓度过高, 反应过于剧烈, 引起温度急剧升高, 用  $\text{N}_2$  做平衡气, 将氧气体积浓度控制在 4%。总流量为  $1.0\text{ L/min}$ ; 其中,  $\text{N}_2$  为  $0.8\text{ L/min}$ ; 合成空气为  $0.2\text{ L/min}$ ; 燃气为 20% (体积比)  $\text{CO}$ ;  $\text{N}_2$  作为平衡气, 它们的体积比为  $\text{N}_2:\text{CO}=4:1$ ; 合成燃气的总流量为  $1.0\text{ L/min}$ 。

氧载体  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  反应的试验条件如表 1 所示。

收稿日期: 2009-09-24; 修订日期: 2010-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50676038)

作者简介: 张 璐 (1982-), 女, 山东临沂人, 山东凯文科技职业学院助教。

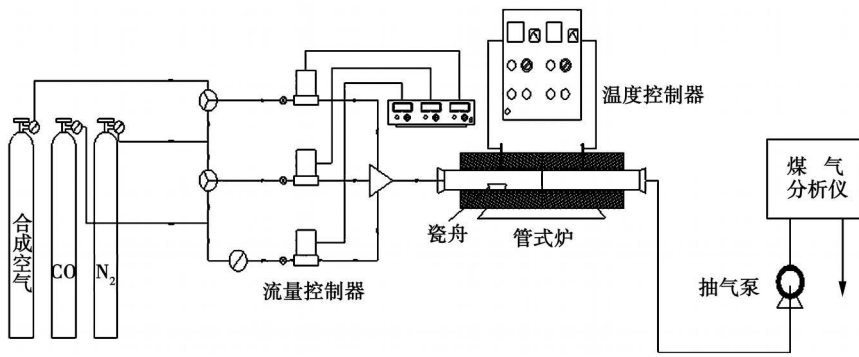


图 1 固定床反应器示意图

表 1 氧载体  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  反应的实验条件

硫酸钙晶体 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	
取样质量 /g	1.0 ± 0.000 1
反应压力 /Pa	101 325
还原反应温度 /°C	950
还原反应气体体积浓度 (CO) /%	20
还原气体流速 /L·min <sup>-1</sup>	0.2
还原反应持续时间 /min	30~40
氧化反应温度 /°C	950
氧化反应气体	合成空气
空气流速 /L·min <sup>-1</sup>	0.2
氧化反应持续时间 /min	20~30
惰性气体体积浓度 ( $\text{N}_2$ ) /%	99.9
惰性气体流速 /L·min <sup>-1</sup>	0.8

的通气时间为 5 min, 空气的通气时间为 25 min (氧载体氧化阶段)。图中分别标示了  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$  的浓度变化。

表 2 气体分析仪的测量范围和分辨率

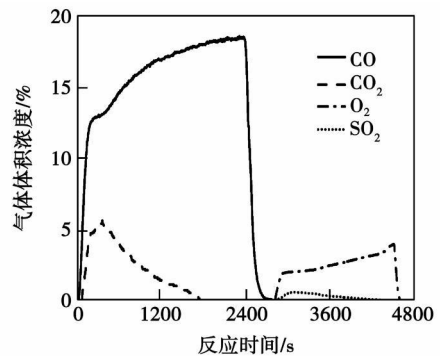
组分	测量范围 /%	分辨率 /%
$\text{SO}_2$	0~0.5	0.000 1
$\text{CO}_2$	0~100	1
$\text{CO}$	0~100	1
$\text{CH}_4$	0~100	1
$\text{O}_2$	0~25	1

## 2 氧载体 $\text{CaSO}_4$ 循环反应后机理分析

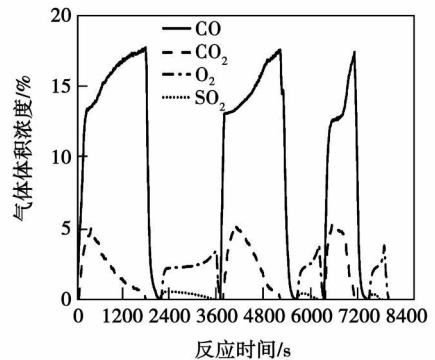
### 2.1 循环反应后尾气分析

$\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  反应后的尾气成分由武汉四方光电科技有限公司生产的 GASBOARD 系列煤气成分分析仪和烟气分析仪进行数据记录、分析。然后再利用软件 Origin 7.5 对记录的数据进行处理, 绘制成图。GASBOARD 系列煤气成分分析仪可以分析  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  5 种气体的浓度变化, 烟气分析仪可以分析  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  的浓度变化。试验过程中, 只需关注  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$  以及  $\text{SO}_2$  的浓度随反应时间的变化。气体分析仪有 30 s 左右的延迟时间, 已计算在内。煤气成分分析仪和烟气分析仪的测量范围和分辨率如表 2 所示。

图 2(a) 和 (b) 分别表示了氧载体  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  1 次和 3 次循环反应后的尾气情况。其中  $\text{CO}$  的通气时间为 30 min (氧载体还原阶段), 中间惰性气体



(a) 1 次循环反应后

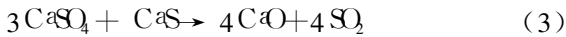


(b) 3 次循环反应后

图 2 氧载体  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CO}$  循环反应后尾气中主要气体体积浓度

从图 2 (a)可以看出,在还原反应初始阶段, CO<sub>2</sub> 浓度迅速增加,在反应 6 min 后 CO<sub>2</sub> 达到最高峰,在随后的 25 min 内缓慢减少。说明 CaSO<sub>4</sub> 在反应初始阶段具有较高的反应活性,然后由于生成的 CaS 附着在 CaSO<sub>4</sub> 颗粒表面,阻碍了 CO 燃料气体与 CaSO<sub>4</sub> 氧载体颗粒的接触,反应受到抑制,反应进程及反应速率都有不同程度的降低;在氧化反应阶段,没有检测到 CO<sub>2</sub> 气体,说明还原反应阶段没有碳沉积现象, SO<sub>2</sub> 的浓度也是在 5 min 内就达到顶峰,随后缓慢减少。从图 2 (b)中还可以发现,随着循环次数的增加,每次循环反应持续的时间逐渐减少,到第三次循环时还原反应只持续了 10 min 左右的时间,氧化反应更是在 5 min 内就结束了。可见,随着循环次数的增加,氧载体的活性逐渐降低, CaSO<sub>4</sub> 已经逐渐转变成 CaO。

通过对氧载体循环反应后尾气成分分析可以发现, CaSO<sub>4</sub> 与 CO 还原反应阶段主要生成 CO<sub>2</sub> 气体,而且无碳沉积现象。SO<sub>2</sub> 气体是在氧化反应阶段生成的,浓度最高可达到 0.5% 左右。因此,可以推断出 SO<sub>2</sub> 的释放主要是由于固-固反应和在氧化初始阶段 CaS 部分氧化反应:



可见,以 CaSO<sub>4</sub> 作为氧载体的化学链燃烧反应过程中 SO<sub>2</sub> 的释放主要在氧化反应阶段。

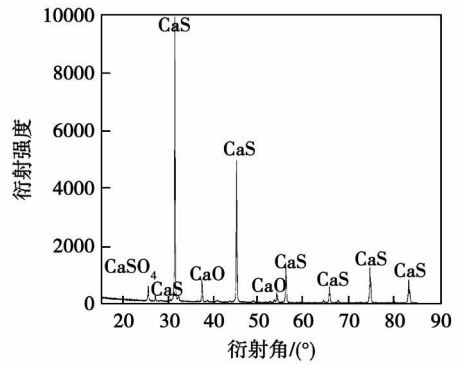
### 2.2 氧载体 CaSO<sub>4</sub> 反应后表征分析

#### 2.2.1 循环反应的物相组成测定 (XRD)

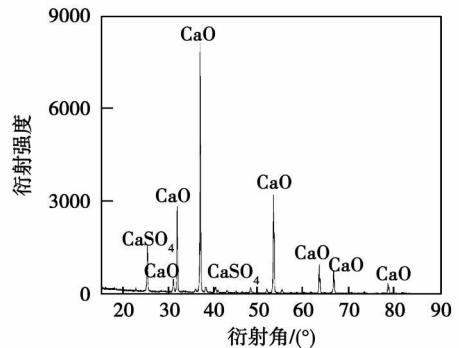
氧载体的物相组成由荷兰帕纳科公司 PANalytical BV 生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定,扫描范围是 2θ = 10 ~ 85°。然后再用 MDI Jade 5.0 软件处理 X 衍射分析得到的数据。通过 XRD 分析以及 Jade 5.0 软件绘图,氧载体 CaSO<sub>4</sub> 与 CO 循环反应后的物相组成如图 3 所示。

由图 3 (a) 可得, CaSO<sub>4</sub> 与 CO 发生一次还原反应后,固相中主要是 CaS 相,同时出现少量的 CaO 相,还有少量未反应的 CaSO<sub>4</sub>; CaSO<sub>4</sub> 与 CO 发生 3 次循环反应后,由图 3 (b) 可以发现,固体产物中主要是 CaO 相,还存在极少量的 CaSO<sub>4</sub> 相。CaSO<sub>4</sub> 在多次循环反应后由于反应式 (3) 和式 (4) 的发生大部分转化成 CaO 样品已基本不具备再循环能力。

通过氧载体循环反应后的 XRD 分析可以得出, CaSO<sub>4</sub> 作为化学链燃烧的氧载体虽然具有很好的反应性,但持续循环性能不是很好。在氧化温度为 950 °C 情况下,只坚持了 3 次还原-氧化循环。



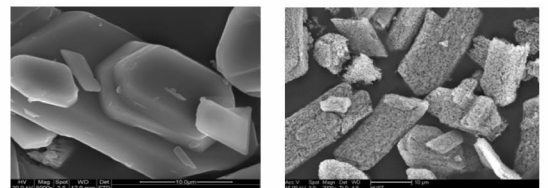
(a) 1次还原反应后



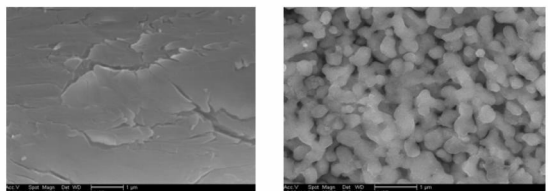
(b) 3次循环反应后

图 3 氧载体 CaSO<sub>4</sub> 与 CO 循环反应后的物相组成 XRD 分析

#### 2.2.2 循环反应前后的形貌分析 (FSEM)



(a) 反应前(mag=5 000 x) (b) 3次循环反应后(mag=5 000 x)



(c) 反应前(mag=16 000 x) (d) 3次循环反应后(mag=16 000 x)

图 4 CaSO<sub>4</sub> 与 CO/空气进行 3 次循环反应前后的 FSEM 照片

氧载体的微观形貌由荷兰 FEI 公司生产的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜进行观测分析。图 4 为氧载体 CaSO<sub>4</sub> 循环反应前后的微观形貌,其中图

(a)、(c)为样品 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 反应前的微观形貌,图 (b)、(d)为氧载体 CaSO<sub>4</sub> 与 CO 进行 3 次循环反应后的微观形貌。由图 (a)和 (b)的比较可以发现,反应前的氧载体颗粒为长条状,表面平滑致密;3 次循环反应后颗粒依然为长条状,少量出现断裂,颗粒间没有出现团聚现象。由图 (c)与 (d)的比较可以明显发现,3 次循环反应后,颗粒表面由反应前的平整致密变得疏松多孔,这有助于 CO 扩散到颗粒内部进行反应,有利于循环反应的进行,但却容易让氧载体颗粒发生断裂,影响氧载体的寿命。

从氧载体循环反应后的表征分析,可以发现,

CaSO<sub>4</sub> 氧载体具有很好的抗团聚和抗烧结能力。

### 2.3 循环过程中转化率计算

根据测得的 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 气体的浓度,还可以计算循环反应还原过程中 CaSO<sub>4</sub> 的转化率和氧化过程中 CaS 的氧化率。根据 Cho 和 Mattisson 等人给出氧载体还原反应、氧化反应的转化率计算式<sup>[4]</sup>,为了简化计算,假设还原反应中 CaSO<sub>4</sub> 完全转化成 CaS 生成的气体只有 CO<sub>2</sub>, 反应为式 (1); 氧化反应中, SO<sub>2</sub> 是由于 CaS 的部分氧化所产生, 反应为式 (4)。转化率计算式为:

$$X_{CaSO_4} = \frac{1}{4} \frac{\int_0^t \delta \nu_{CO_2} P dt}{RT n_{CaSO_4, i-1}} \quad (5)$$

$$X_{CaO} = \frac{\int_0^t \delta \nu_{SO_2} P dt}{RT n_{CaSO_4, i-1} \times X_{CaSO_4}} \quad (6)$$

式中:  $X_{CaSO_4}$ —氧载体在  $t$  时的还原转化率, %;  $X_{CaO}$ —氧化过程中 CaO 在  $t$  时的生成率, %;  $\delta$ —试验过程中使用的质量流量控制器的气体质量流量转换系数;  $P$ —反应压力, Pa;  $t_0, t_1$ —反应开始和结束的时间, s;  $\nu_{CO_2}, \nu_{SO_2}$ —气体分析仪所记录的 CO<sub>2</sub> 气体和 SO<sub>2</sub> 气体在  $t$  时刻的体积浓度, %;  $n_{CaSO_4, i-1}$ —第  $i-1$  个循环结束时 CaSO<sub>4</sub> 的摩尔量, mol。根据质量流量控制器的说明,  $\delta_{CO_2} = 0.737, \delta_{SO_2} = 0.687$  温度  $T = 273.15 K$  压力  $P = 101.325 Pa, R = 8.314$

根据计算,得到 3 次循环反应中 CaSO<sub>4</sub> 的转化率和氧化过程中 CaS 的氧化率分别如图 5 和图 6 所示。

从图 5 和图 6 可以看出,随着循环次数的增加,氧载体的还原转化率不断降低, CaS 的氧化率不断升高。说明随着循环反应的进行,氧载体的反应活性迅速下降。

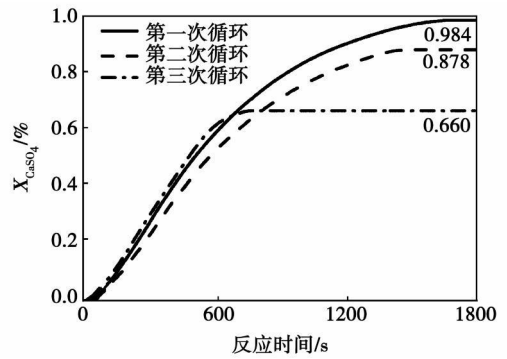


图 5 循环反应中 CaSO<sub>4</sub> 的转化率

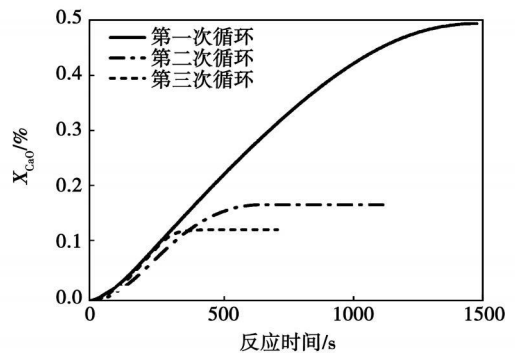


图 6 循环反应中 CaO 的转化率

### 3 结 论

在固定床反应器上,研究了氧载体 CaSO<sub>4</sub> 与 CO 空气的循环反应性,在反应过程中用气体分析仪在线分析记录了反应后生成的尾气成分,收集反应后的固体并进行了 XRD、FSEM 等分析,得出结论:

(1) 950 °C 时 CaSO<sub>4</sub> 与 CO 在还原反应阶段主要生成 CaS 只生成极少量的 CaO 并且没有出现碳沉积现象。初始循环过程中, CaSO<sub>4</sub> 的转化率都较高,随着循环次数的增加,氧载体逐渐失去活性。

(2) SO<sub>2</sub> 气体主要在氧化反应初始阶段生成,当氧气体积浓度为 4% 时, SO<sub>2</sub> 最高浓度可达到 0.5% 左右。因此,可以推断出 SO<sub>2</sub> 的生成主要是由于 CaSO<sub>4</sub> 与 CaS 的固固反应和在氧化初始阶段 CaS 部分氧化反应。氧化反应阶段 SO<sub>2</sub> 的生成是导致 CaSO<sub>4</sub> 氧载体在循环反应过程中逐渐失活的主要原因。

(3) CaSO<sub>4</sub> 与 CO 空气多次循环反应过程中,氧载体颗粒的表面变得疏松多孔,在多次循环反应

后,氧载体颗粒之间并没有出现明显的团聚和烧结现象。说明  $\text{CaSO}_4$  具有很好的机械性能、抗团聚和抗烧结能力,但持续循环能力不好。

$\text{CaSO}_4$  氧载体与  $\text{CO}$  空气循环反应过程中显示出良好的反应性能,但氧化反应过程中  $\text{SO}_2$  的生成导致氧载体逐渐失去活性,不利于循环反应的进行,因此,如何控制氧化阶段  $\text{SO}_2$  的生成将成为进一步工作的重点。

参考文献:

[ 1 ] SONG QILEI XIAO RUJ DENG ZHONGYI et al Multicycle study on chemical looping combustion of simulated coal gas with a

$\text{CaSO}_4$  oxygen carrier in a fluidized bed reactor J. Fuels 2008 22(6): 3661-3672  
 [ 2 ] SONG QILEI XIAO RUJ DENG ZHONGYI et al Effect of temperature on reduction of  $\text{CaSO}_4$  oxygen carrier in chemical looping combustion of simulated coal gas in a fluidized bed reactor J. Ind Eng Chem Res 2008 47: 8148-8159.  
 [ 3 ] 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  
 [ 4 ] CHO P MATTISSON T LYNGFELT A Comparison of iron, nickel, copper and manganese based oxygen carriers for chemical looping combustion J. Fuel 2004 83(9): 1215-1225

新技术、新工艺

## 65 MW功率燃气轮机装置用于热电站的改造

《Электрические станции》2009年7月号分析了基于 ГТЭ-65 发电用燃气轮机装置和 ПТ60-12.7/1.27型汽轮机结合具有单压、双压或三压余热锅炉的冷凝式蒸燃联合装置的热力系统方案。

分析表明:在 ТЭЦ-9 Мосэнерго (“莫斯科动力”9号热电站)的现有热力系统内,利用已退役的 P-50-12.7/1.27型汽轮机和 ПТВМ-100 热水锅炉的场地,用 ГТЭ-65 型发电用燃气轮机和 ПР-86-13.72-535 型单压余热锅炉组成的新发电机组是可行的和有效的。

考虑到“莫斯科动力”9号热电站现有的一些限制和用于布置燃气轮机装置和余热锅炉场地的局限性,选择的具有单压余热锅炉的蒸燃联合循环机组的上部结构方案将是行之有效的,且较易结合进已有的热力系统中。

在 ТЭЦ-9 装置中选定的蒸燃联合循环装置在冷凝工况下达到的净效率为 50%,在外部空气温度整个变化范围内比该热电站现有蒸汽动力循环的效率 16%~18%。

这样在开发其它新蒸燃联合循环装置时,在 ТЭЦ-9 蒸燃上部结构组成中使用 ГТЭ-65 燃气轮机装置可以得到广泛的应用。

如果在今后改造阶段中,应用更有效的具有双压、三压余热锅炉的蒸燃上部结构的系统,可使净效率提高 2%~2.5%,但是余热锅炉的占地将随之增加。

(吉桂明 摘译)

sional combustion furnace coal for use in power plants

碳化氨水中碳/氨含量快速测定方法 = A Method for Quickly Determining the Carbon/Ammonia Content in Carbonized Ammonia [刊, 汉] / ZHAO Qing WANG Shujuan CHEN Canghe et al (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering Thermal Energy Engineering Department Tsinghua University Beijing China Post Code 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25 (5). — 529 ~ 533

The ammonium carbonate and bicarbonate at an analytic purity were used to prepare carbonized ammonia with different total ammonia concentrations  $[A]$  and  $CO_2$  load-carrying degrees  $[C]/[A]$ .  $[A]$  was determined as 0.55, 0.88, 1.10, 1.32, 1.65 and 2.20 mol/L respectively and  $[C]/[A]$ , 0.46, 0.55, 0.65, 0.76, 0.88 and 1.00 respectively. When the solutions under discussion were 15, 18, 21, 24, 27 and 30 °C respectively, their pH values and electrical conductivities were measured simultaneously. The test results show that the pH value of the carbonized ammonia mainly reflects  $[C]/[A]$  while the electrical conductivity mirrors  $[A]$ . Through an analysis of the test data, the relationships between the pH value and electrical conductivity as well as between  $[C]/[A]$  and  $[A]$  were obtained. To this end, a method for quickly obtaining  $[A]$  and  $[C]/[A]$  by measuring the pH value and electrical conductivity of the carbonized ammonia at the sampling temperature was proposed. The method under discussion is applicable for carbonized ammonia at a temperature from 15 to 30 °C of which  $[A]$  is 0.55 to 2.20 mol/L and  $[C]/[A]$  is 0.46 to 1.00. The foregoing can provide a convenient and quick measurement and monitoring means for a test of  $CO_2$  absorption by using ammonia at a low concentration. Key words: carbonized ammonia,  $CO_2$  load-carrying degree, pH value, electrical conductivity

氧载体  $CaSO_4$  与 CO 的化学链循环试验研究 = Experimental Study on the Chemical Chain Cycle of Oxygen Carrier  $CaSO_4$  and CO [刊, 汉] / ZHANG Lu (National Key Laboratory on Coal Combustion, Central China University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code 430074), ZHU Yicheng (College of Thermal Energy Engineering, Shandong Architectural University, Jinan, China, Post Code 250101) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25 (5). — 534 ~ 538

With a nonmetal  $CaSO_4$  serving as an oxygen carrier, studied on a fixed bed reactor was the circulation reactivity of  $CaSO_4$  and  $CO/air$  at 950 °C. During the reaction, the constituents of the exhaust gas produced were recorded and analyzed. The solids remained after the reaction were collected and a characteristic analysis was performed by using XRD (X-ray diffraction) and FSEM (fast scanning electron microscope) etc. The authors concluded that at 950 °C, the reaction of  $CaSO_4$  and CO mainly produces CaS in its reduction reaction stage and an extremely small quantity of CaO. Furthermore, no carbon deposition phenomenon emerges. Gas  $SO_2$  is mainly generated in the initial stage of the oxidation reaction. When the oxygen volumetric concentration reaches 4%, the maximum  $SO_2$  volumetric concentration can hit 5%. The characteristic analysis shows that  $CaSO_4$  boasts very good mechanical properties and the capability to resist agglomeration and sintering but a poor continuous cycling capacity. Key words: chemical chain combustion, fixed bed reactor,  $CaSO_4$ , carbon deposition,  $SO_2$  release