

郑敏, 沈来宏, 高正平, 等. 2009 化学链燃烧中钙基载氧体 CaSO_4 再生的氧化反应机理 [J]. 环境科学学报, 29(2): 330– 338
Zheng M, Shen L H, Gao Z P, et al. 2009. Oxidation of CaS with O_2 for oxygen carrier regeneration in chemical-looping combustion[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(2): 330– 338

化学链燃烧中钙基载氧体 CaSO_4 再生的氧化反应机理

郑敏, 沈来宏*, 高正平, 肖军

东南大学热能工程研究所, 南京 210096
收稿日期: 2008-04-15 修回日期: 2008-05-30 录用日期: 2008-12-02

摘要: 在热重和红外联用进行等温实验的基础上, 探讨了氧体积分数为 10%、20%, 970~1150℃ 温度范围内化学链燃烧过程中钙基载氧体再生 (CaS) 的氧化特性. 结果显示, CaS 氧化的直接产物主要为 CaSO_4 , 只有在诱导期生成极少量 CaO 和 SO_2 ; 但 CaSO_4 与 CaS 还可进一步反应, 生成更多 CaO 和 SO_2 . 通过对氧气浓度和温度的实验条件改变, 研究了 CaSO_4 的转化率、转化速率, 并辅以 SO_2 析出速率分析, 获得了 CaSO_4 相对于 CaO 的瞬时选择性、 CaSO_4 的收率和反应选择率. 结果表明, 钙基载氧体 CaSO_4 再生过程氧化反应的适宜条件为温度 970~1000℃ 以及较高的氧气气氛, 这不仅可以抑制 SO_2 的排放量从而得到较高的反应选择率, 同时反应过程也具有较高的转化速率.
关键词: CO_2 分离; 化学链燃烧; CaSO_4 载氧体; 载氧体再生; CaS 氧化

文章编号: 0253-2468(2009)02-330-09 中图分类号: X706 文献标识码: A

Oxidation of CaS with O_2 for oxygen carrier regeneration in chemical-looping combustion

ZHENG Min, SHEN Laihong*, GAO Zhengping, XIAO Jun

Thermal Engineering Research Institute of Southeast University, Nanjing 210096
Received 15 April 2008 **received in revised form** 30 May 2008 **accepted** 2 December 2008

Abstract Oxygen carrier regeneration by CaS oxidation at different oxygen concentrations (10% and 20%) and at different temperatures (from 950℃ to 1150℃) was studied based on isothermal tests with thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. The results revealed that CaS was oxidized to CaSO_4 directly, with a small amount of CaO and SO_2 being formed during the induction period. However, the product CaSO_4 further reacted with the reactant CaS via a solid-solid reaction to form more CaO and SO_2 . The influences of oxygen concentration and temperature on the conversion ratio and the conversion rate of CaSO_4 are discussed. From the SO_2 evolution rate, the transient selectivity of CaSO_4 for CaS oxidation was also obtained, along with the CaSO_4 yield and the selectivity of regeneration reaction. The optimum conditions are as follows: the air reactor should be between 970℃ and 1000℃ and at a high oxygen concentration to prevent SO_2 emission. Thus, improved selectivity of the CaSO_4 regeneration reaction and a relatively high reaction rate could be obtained.

Keywords CO_2 capture; chemical-looping combustion; CaSO_4 oxygen carrier; oxygen carrier regeneration; CaS oxidation

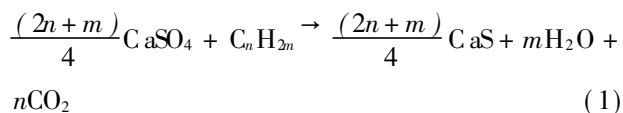
1 引言 (Introduction)

燃料燃烧排放的大量温室气体对地球环境已产生了十分有害的影响, 其中 CO_2 的直接排放导致温室效应. 现有的燃料利用方式主要以空气为氧化

剂, 生成的烟气中 CO_2 只占 10% ~ 14%, 从燃烧烟气中分离 CO_2 费用昂贵而且会消耗大量的能量. 基于 CaSO_4 载氧体的化学链燃烧 (Chemical-Looping Combustion) 是一种绿色的燃烧方式, 它能在没有能量损失的前提下, 在燃烧过程中将 CO_2 直接分离出

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 90610016); 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (No. 2006CB20030201, 2006CB705806); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2006AA05Z318)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (No. 90610016), the National Basic Research Program of China (No. 2006CB20030201, 2006CB705806) and the High-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA05Z318)
作者简介: 郑敏 (1980—), 女, 博士研究生, E-mail: mzheng_seu@yahoo.com.cn * 通讯作者 (责任作者), E-mail: lshen@seu.edu.cn
Biography: ZHENG Min (1980—), female Ph.D. candidate, E-mail: mzheng_seu@yahoo.com.cn * **Corresponding author**, E-mail: lshen@seu.edu.cn
©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

来;其原理是使用成本低廉,不存在重金属污染的 CaSO_4 作载氧体,通过 CaS - CaSO_4 化学循环交替反应来实现燃料的燃烧过程,如图 1所示.在一定的温度下, CaSO_4 与进入燃料反应器的燃料接触,进行还原反应(式(1)),气相反应产物只有 CO_2 和 H_2O (汽),凝结出水,得到高纯 CO_2 :



CaSO_4 被还原成 CaS 后,进入空气反应器,与空气中的氧气反应(式(2)),完成 CaSO_4 载氧体的再生过程(Richter *et al.*, 1983; 沈来宏等, 2007).

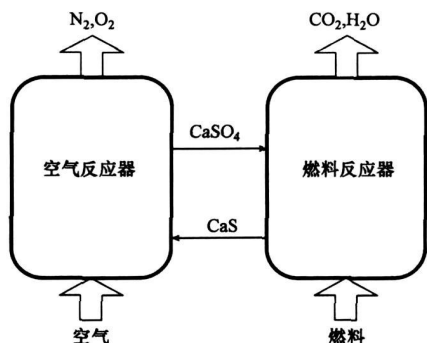


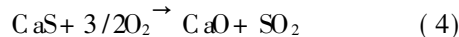
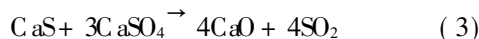
图 1 基于 CaSO_4 载氧体的化学链燃烧原理

Fig 1 Mechanism of chemical looping combustion with CaSO_4 as oxygen carrier

有研究表明,当空气反应器温度不低于 950°C 时, CaS 氧化生成的 CaSO_4 是氧和热量的有效载体.一方面是因为 CaS 的氧化反应速率较快,能有效地为燃料反应器提供所需的氧量;另一方面由于 CaSO_4 的生成反应是放热反应,空气反应器出口的 CaSO_4 载氧体颗粒温度比燃料反应器温度(不超过 950°C)高,有利于热量从空气反应器传递到燃料反应器以维持燃料氧化反应的进行(沈来宏等, 2007).而当到达一定温度后, CaSO_4 热分解,缓慢释放出 SO_2 和 O_2 ;随着温度的进一步升高,特别是超过 1200°C 后, CaSO_4 分解反应速率急剧加速,导致 SO_2 生成量显著增加(Fuertes *et al.*, 1995).因此,基于钙基载氧体的化学链燃烧反应空气反应器温度下限为 950°C ,上限为 1200°C .

当反应温度低于 CaSO_4 进行热分解的临界温度时,虽然不会发生 CaSO_4 的自身分解,但仍然可能发生其它反应,如 CaS - CaSO_4 的固-固反应(式(3))和

气-固反应(式(4)),释放出 SO_2 .



由于 CaS 氧化反应的机理非常复杂,目前对其还未完全研究清楚,没有形成一个公认的反应模型. Torres-Ordonez等(1992)认为, SO_2 的产生是由于气-固反应;而诸多研究者则认为,固-固反应是生成 SO_2 的原因(Anderson *et al.*, 1996; Davies *et al.*, 1994; 1996; Maibian *et al.*, 1999a; 1999b; 李文等, 2003; 肖海平等, 2006).此外, Madarasz等(1996)发现,样品制备和颗粒反应物的粒径对 CaS 氧化的最终转化率有较大的影响.

在空气反应器中,要保证一定的 CaS 氧化成 CaSO_4 ,以维持燃料反应器所需的氧量.在工业运用中,不仅要求抑制 SO_2 的排放量从而得到较高的反应选择率(生成 CaSO_4 所消耗的 CaS 物质的量与已转化的 CaS 物质的量之比),同时也希望反应具有高的转化速率.利用循环流化床和鼓泡流化床串联的技术(沈来宏, 2005)比较容易实现在空气反应器和燃料反应器之间连续输送大量载氧体,而且流态化操作方式所创造的良好传热、传质效果有利于维持反应器内较高反应速率.本研究中将围绕化学链燃烧的应用,针对氧浓度为 10%、20%,高温区域($970 \sim 1150^\circ\text{C}$)下 CaS 的氧化反应进行实验研究,并结合前人的研究对 CaS 氧化的反应历程和控制步骤进行分析,旨在获得实施化学链燃烧反应的适宜条件.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 实验原理

由于化学反应(3)和(4)都生成等摩尔的 CaO 和 SO_2 ,因此,在质量守恒的基础上,根据 SO_2 的析出量和固体试样的质量变化数据,可计算得到固体产物 CaO 和 CaSO_4 的转化率:

$$X_{\text{CaO}} = \int_0^t v_{\text{SO}_2} dt \quad (5)$$

$$X_{\text{CaSO}_4} = (\Delta m + 16X_{\text{CaO}}) / 64 \quad (6)$$

式中, v_{SO_2} 是每摩尔的 CaS 氧化过程中 SO_2 析出速率($\text{mol mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); Δm 是每摩尔固体颗粒试样在 t 时刻相对于初始时刻的质量变化量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). CaSO_4 的生成反应为增重反应,而 CaO 的生成反应为失重反应.当 $X_{\text{CaO}} / X_{\text{CaSO}_4} < 4$ 时, CaS 氧化的热重曲线呈增重状态,而当 $X_{\text{CaO}} / X_{\text{CaSO}_4} > 4$ 时,热重曲线呈失重状态.

2.2 实验仪器和样品分析

固体试样的质量变化量和 SO_2 的析出量在本研究中采用 Setaram TG-DTA 92热重分析仪和 Vector 22傅立叶红外光谱仪联用的方法进行分析。通过热重分析仪可得到固体试样质量随时间的变化;将反应析出气体通入红外光谱仪,实时检测气体成分及含量;反应结束后,红外鉴定残留固体成份。热重分析仪的热天平精度为 $0.1\mu\text{g}$,最大试样质量为 200mg 。傅立叶红外光谱仪对气体和固体的测量波数范围分别为 $600\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 和 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,背景谱图及样品谱图均采用 32次扫描,分辨率大于 1cm^{-1} 。

所用纯 CaS ($>99\%$) 样品来自 Alfa Aesar公司,平均粒径为 $40\mu\text{m}$,样品比表面积和比孔容通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法测量。用 NOVA 1000e型比表面积及孔隙度分析仪对样品进行分析,得到了其孔隙结构参数:样品比表面积为 $1.26\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,比孔容为 $1.37\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$,孔隙率为 0.33% ,平均孔径为 6.80nm 。

2.3 实验方法

为减小反应气体由颗粒外表面向内部扩散的阻力,将少量 ($10\sim 16\text{mg}$) 样品均匀平铺于石英坩锅底面,密封天平后用 N_2 吹扫 60min 除去反应器残留空气的干扰后再升温至设定温度,当温度稳定后通入氧气进行反应。实验反应温度分别设定为 970°C 、

1000°C 、 1050°C 、 1100°C 和 1150°C ,氧气浓度分别为 10% 和 20% ,其余为氮气,通入热重反应器的氮气流量恒为 $65\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (环境温度 20°C)。热重分析仪与红外光谱仪之间通过电加热保温管道连接,维持连接管与红外分析气体池温度 150°C 左右,避免发生气体冷凝而损失的现象,确保热解产物气全部进入红外光谱仪,实时检测气体成分。对产物气的吸光度曲线进行基线校正,利用 SO_2 的参比曲线确定反应过程中 SO_2 的析出速率。

2.3 数据处理方法

文中数据拟合分析使用 origin 7.5 软件进行。

3 结果 (Results)

3.1 载氧体再生的氧化反应固体样的傅立叶红外谱分析

采用溴化钾压片法进行固体残留物的傅立叶红外谱分析,结果如图 2 所示。可见,氧浓度为 10% 、 20% 下,反应温度分别为 1000°C 、 1050°C 、 1100°C 和 1150°C 时 CaS 氧化的固体产物不仅有 CaSO_4 ,而且还有 CaO ; 970°C 时气相中有 SO_2 ,而固态渣样中有 CaSO_4 ,无 CaO 检出,表明在压片中生成 CaO 反应量极少。由于固体残留物的量较少,不易做样品的定量分析。图 2 所示的某物质的透过率峰强只是代表某物质在该压片中含量的相对大小,并不反映待测样品中该物质的绝对含量。

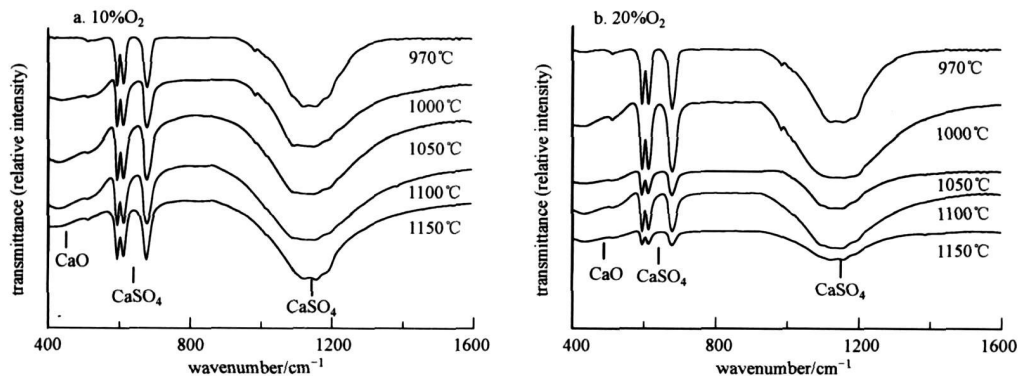


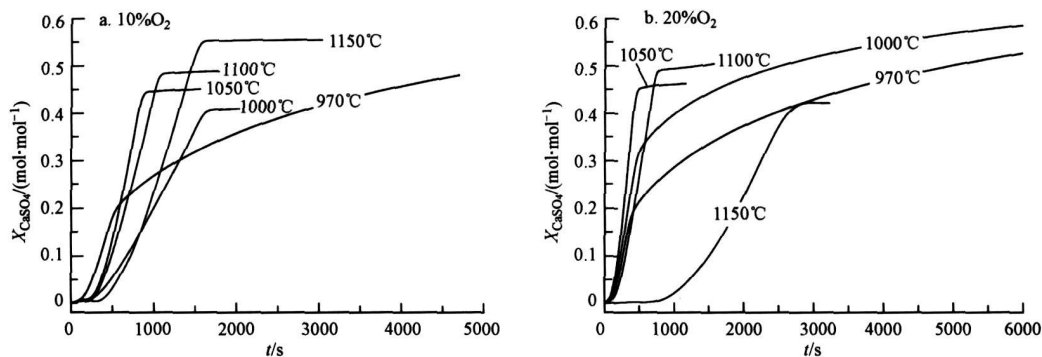
图 2 不同氧浓度下 CaS 氧化反应固体残留物的傅立叶红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the solid residue after CaS oxidation at different oxygen concentrations

3.2 载氧体再生的转化率分析

氧体积分数为 10% 、 20% 下,不同反应温度的 CaSO_4 转化率 X_{CaSO_4} 随时间的变化如图 3 所示。由图可知,在不同的氧体积分数和温度条件下,反应有诱导期,并且转化率曲线都是一根具有拐点的 S 形曲线,

拐点前后反应速率差别较大。但是,由于温度和氧体积分数变化对 CaS 氧化过程中各个反应 (式 (2) ~ 式 (4)) 的影响程度不同,拐点以后,高温下的转化率趋向于稳定,不再增加;而低温下的转化率仍然以较高的速率继续增加,但增幅相对拐点前有所减小。

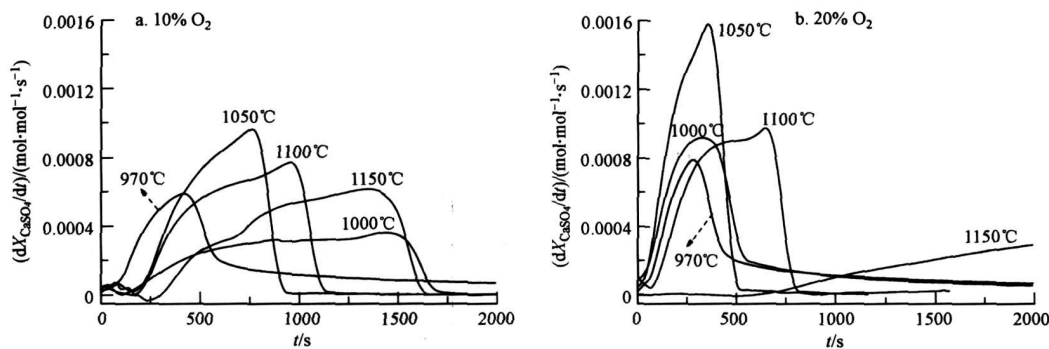
图 3 不同氧体积分数下每摩尔 CaS 氧化反应的 CaSO_4 转化率变化曲线Fig. 3 CaSO_4 conversion permole CaS oxidized at different oxygen concentrations and different temperatures

在较低的温度范围内 ($10\% \text{O}_2$, 970°C , $20\% \text{O}_2$, 970°C 和 $20\% \text{O}_2$, 1000°C), 经过诱导期以后, 转化率快速增加 (反应 500s 之前); 反应进行到拐点后, 转化率仍然保持增加的趋势, 但增幅有所降低, 反应进入衰减期, 即经过反应初期的化学反应控制阶段, CaS 氧化过程受到产物层的固态扩散控制. 相对于 $20\% \text{O}_2$, 970°C 条件下的转化率, $20\% \text{O}_2$, 1000°C 下的拐点较高, 在化学反应控制阶段所能达到的转化率也相应增加.

随着反应温度的增加, S形转化率曲线上高于拐点的部分会发生显著变化, 由持续增加转变为保持基本不变; 并且当氧体积分数从 10% 变化到 20% , 转变的起始温度从 1000°C 上升至 1050°C , 即氧体积分数越大, 转变的起始温度越高. 对于较高

温度下的反应, 诱导期过后, 转化率快速增加; 拐点以后, 转化率趋向于稳定, 不再增加, 反应无明显衰减期, 即整个过程均处于化学反应控制, 如图 3b 中 1050°C 时的曲线.

图 4 给出了 10% 和 $20\% \text{O}_2$ 下 CaS 氧化反应的 CaSO_4 转化速率 (dX_{CaSO_4}/dt)随时间的变化. 可见, 在相同温度下 $20\% \text{O}_2$ 时的转化速率较大. 10% 和 $20\% \text{O}_2$ 体积分数下, CaSO_4 转化速率在 1050°C 时都出现极大值, 偏离此温度以后均有不同程度的下降, 但在 $20\% \text{O}_2$ 体积分数下, 即使温度低于 1000°C , CaSO_4 的生成反应仍具有较高的化学反应性. 因此, 采用较高氧浓度有可能在较低温度 ($\leq 1000^\circ\text{C}$) 下达到较快的 CaSO_4 转化速率.

图 4 不同氧浓度下每摩尔 CaS 氧化反应的 CaSO_4 转化速率变化曲线Fig. 4 CaSO_4 conversion rate permole CaS oxidized at different oxygen concentrations

值得注意的是, $20\% \text{O}_2$, 1150°C 时 CaSO_4 转化率曲线不符合以上规律, 生成 CaSO_4 的反应有较长的诱导期, 而且转化率增幅较为平缓, CaSO_4 最终转化率 (收率) 也较低. 转化率曲线发生变化的原因将在

后面的部分讨论.

3.3 SO_2 析出

由于 CaS 氧化反应的复杂性, 生成 CaSO_4 和 $\text{CaO} + \text{SO}_2$ 的反应同时发生, 通过热重分析很难了解

真实的反应过程,还必须辅以 SO_2 析出速率曲线进行分析.图 5给出了氧体积分数为 10%、20%,反应温度在 970~1150℃范围内, CaS 氧化过程中 SO_2 的析出速率随时间的变化.由图可见,在反应起始阶段,有极少量 SO_2 析出(见图 5右上角局部放大图),随着反应的进行 SO_2 呈下降趋势,但降幅有限;反应 120s以后, SO_2 随时间快速上升达到最大值后再减小直至趋于零,变化较为显著.综合图 3和图 5可以看出,反应的诱导期, SO_2 析出减小并趋近于零, SO_2

析出都集中在 CaSO_4 转化率快速增加的化学反应控制阶段,而在 CaSO_4 转化率增加缓慢的扩散控制阶段, SO_2 析出变弱甚至消失.

另外,由图 5可见,当温度一定时,氧体积分数越高 SO_2 析出越快;在所有的氧体积分数下, 1050℃时 SO_2 的析出速率最快,这与 CaSO_4 生成反应速率随温度和氧体积分数的变化一致. 20% O_2 、1150℃时,不仅 CaSO_4 的转化速率和转化率较低,而且 SO_2 析出缓慢、释放量少,表明 CaS 氧化程度低、氧化反应受阻.

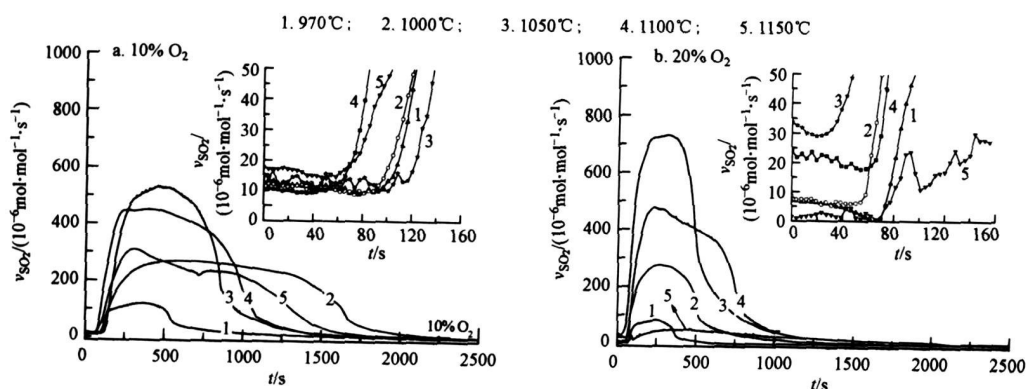


图 5 不同氧体积分数下每摩尔 CaS 氧化过程中 SO_2 的释放速率变化

Fig 5 Instantaneous release of SO_2 to the bulk gas phase per mole CaS oxidized at different oxygen concentrations

采用化学反应选择性指标 $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}$ 对 CaS 氧化体系中 CaSO_4 和 $\text{CaO} + \text{SO}_2$ 的生成过程进行量化研究. CaSO_4 相对于 CaO 的瞬时选择性 $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}$,指的是反应过程中 CaSO_4 与 CaO 的转化率之比.图 6给出了 10%、20% 氧体积分数下, 970~1150℃温度范围内 $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}$ 随时间的变化.可见, $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}$ 呈双峰

特性,通常在反应 15s以内即在诱导期出现了一个极弱的峰,随后在反应 500s以内达到最大值,表明生成 CaO 的反应(3)和(4)主要集中在 CaS 氧化反应初期.反应温度越低,氧体积分数越大, $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}$ 的极值越小,并且温度和氧浓度对极值的影响都较为敏感.

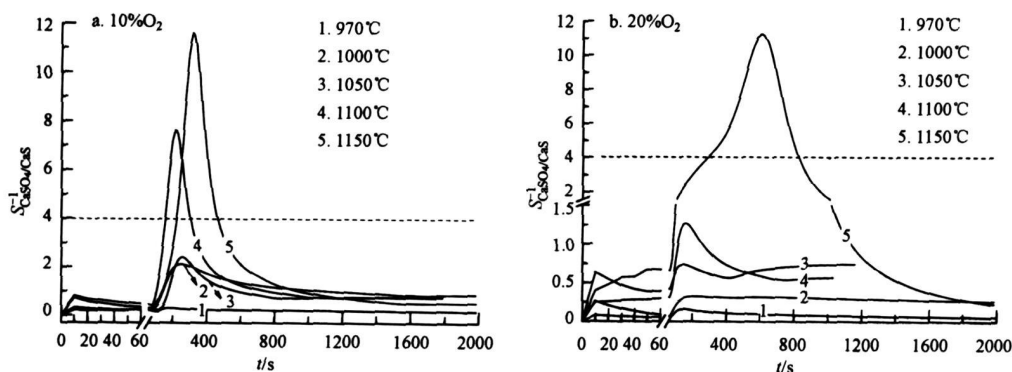


图 6 不同氧体积分数下每摩尔 CaS 氧化过程中 CaO 与 CaSO_4 的转化率之比随时间的变化

Fig 6 Conversion ratio of CaO to CaSO_4 with time during CaS oxidation at different oxygen concentrations

the horizontal dashed line shows that the mass of the sample remains constant when the conversion ratio of CaO is four times that of CaSO_4

3.4 SO_2 选择生成率

CaS 氧化的 SO_2 选择生成率等于生成 SO_2 所消

耗的 CaS 物质的量与已转化的 CaS 物质的量之比,

即 SO_2 选择生成率与 CaSO_4 的选择率之和为 1.图 7

给出了 10%、20% 氧体积分数下, CaS 氧化的 SO_2 选择生成率随温度的变化. 由图可见, 随反应温度升高, SO_2 选择生成率近似呈抛物线变化, 先增大再减小, 并且在 1050~1100℃范围有极大值. 另外, 当反应温度一定时, 相对于 10% 氧体积分数下的反应结果, 20% 氧体积分数时 SO_2 的选择生成率较小, 即增大氧气分压能有效地抑制 SO_2 的生成, 提高 CaSO_4 的选择率.

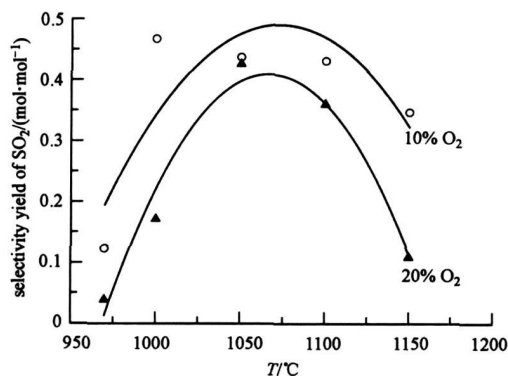


图 7 不同氧体积分数下 CaS 氧化过程中 SO_2 选择生成率随温度的变化

Fig 7 Selectivity of SO_2 yield as a function of temperature during CaS oxidation at different oxygen concentrations

把 SO_2 选择生成率达到极大值的温度称为 SO_2 选择生成率的最佳温度. 当反应温度偏离最佳温度时, SO_2 选择生成率均有不同程度的减小. 特别是当温度高于 SO_2 选择生成率的最佳温度以后, 同比 10% O_2 条件下, 20% O_2 条件下 SO_2 选择生成率的减幅略大.

3.5 固体产物成份分析

氧体积分数为 10%、20%, 反应温度在 970~1150℃时 CaS 氧化的固体产物成份如图 8所示. 可见, 氧体积分数为 10% 时, 随着反应温度的升高, 固体产物成份变化较大, 其中 CaO 和 CaSO_4 的含量呈现趋势相反的变化关系, 而 CaS 含量明显下降; 但当反应温度超过 1100℃以后, CaS 出现微量增加.

与 10% 氧体积分数的氧化结果相比较, 20% 氧体积分数时 CaO 和 CaS 的变化趋势大致相同, 但固体组分变化幅度有所差异. 在温度一定的条件下, 氧体积分数为 20% 时固体产物中 CaO 的含量下降, 降幅明显. 相比之下, 当反应温度不高于 1050℃, 氧体积分数为 20% 时 CaS 的含量变化不大; 但当反应温度超过 1050℃以后, CaS 的增幅较大, 其含量从 0.11 上升到 0.47. 然而, CaSO_4 的含量总体上呈下降趋势.

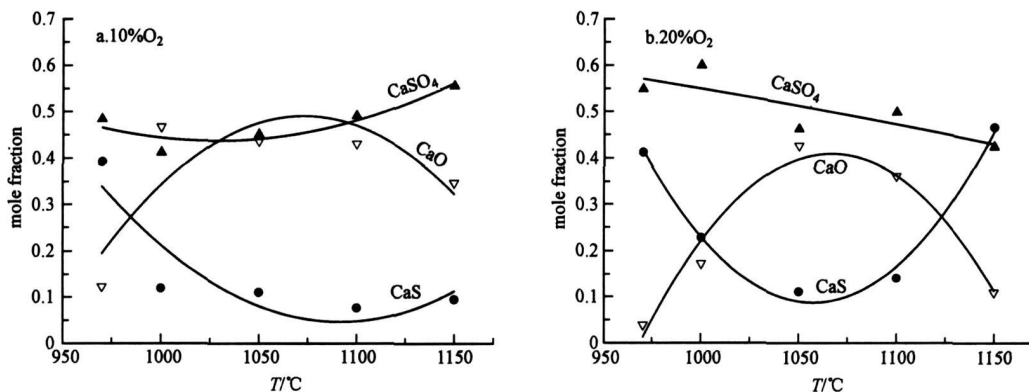


图 8 不同氧体积分数下 CaS 氧化的固体产物摩尔分率随温度的变化

Fig 8 Mole fraction of solid residues as a function of temperature during CaS oxidation at different oxygen concentrations

4 讨论 (Discussion)

氧体积分数为 10%、20%, 970~1150℃温度范围内化学链燃烧中钙基载氧体 CaSO_4 再生反应是复合反应, 反应过程中不仅生成了 CaSO_4 , 而且还伴随有 SO 释放. 生成 SO_2 的反应有 CaS - CaSO_4 的固-固反应 (式 (3)) 和 CaS - O 的气-固反应 (式 (4)). 在反应

时间 $t=0$ 时, SO_2 析出虽有极大值, 但该值极小; 在反应 120s 以前的诱导期, 随着反应的进行, SO_2 析出呈下降趋势, 表明 SO_2 的析出来自于气-固反应 (式 (4)), 并且该反应生成 SO_2 的作用极小. SO_2 析出主要集中在 CaSO_4 转化率快速增加的化学反应控制阶段, 而在 CaSO_4 转化率增加缓慢的扩散控制阶段, SO_2 析出变弱甚至消失, 表明 SO_2 的释放主要来自反

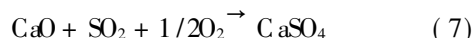
应 (2) 和反应 (3) 组成的连串反应; CaS 氧化生成的 CaSO_4 还与 CaS 起反应形成 CaO 和 SO_2 。

在反应 (2) 和反应 (3) 组成的连串反应中, 式 (3) 的活化能 (约为 $242 \sim 302 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比式 (2) (约为 $60 \sim 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的大 (Anderson *et al.*, 1996; Davies *et al.*, 1994; Marban *et al.*, 1999a, 1999b; 肖海平等, 2005), 因此, 温度升高主要加速了活化能较大的 CaS - CaSO_4 固-固反应 (3), 从而生成 SO_2 ; 由于式 (2) 的反应速率与氧气浓度成正比, 式 (3) 反应速率与氧浓度无关, 故氧浓度提高主要是有利于式 (2) 反应, 生成 CaSO_4 。因此, CaSO_4 和 $\text{CaO} + \text{SO}_2$ 的转化速率不仅决定于反应温度, 也取决于氧浓度, 并且随温度和氧浓度的变化, CaSO_4 和 CaO 的转化速率呈相同趋势的变化, 但变化幅度有所差异, 导致载氧体 CaSO_4 再生的化学反应性 (CaSO_4 与 CaO 的瞬时转化率之比 $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}$) 随反应温度的降低和氧体积分数的提高而增大。

由于固体反应物的结构特性, 影响 CaS 氧化反应的主要因素除了反应温度和氧浓度, 还有传质过程。 CaS - CaSO_4 固-固反应往往与 O_2 通过 CaSO_4 产物层向颗粒内部扩散的步骤结合在一起, 构成了 CaS 氧化反应的控制步骤。低温条件下, CaO 和 SO_2 的生成量较少, CaS 的氧化以载氧体的再生反应 (式 (2)) 为主。在诱导期以后, SO_2 析出很快, 而 CaSO_4 的生成更快, 反应处于固-固化学反应 (式 (3)) 控制阶段。本研究中观察到固体试样的质量呈单一增重趋势, 这与众多研究者的发现一致 (Anderson *et al.*, 1996; Davies *et al.*, 1994; Marban *et al.*, 1999 a)。随着反应的进行, CaSO_4 的生成速度减慢, 而固-固反应 (式 (3)) 消耗的 CaSO_4 几乎趋近于零, CaSO_4 产物层逐渐增厚, 致密的 CaSO_4 产物层不断覆盖在未反应的 CaS 表面, 不利于氧气向固体试样的扩散, 反应速率逐渐变慢, 甚至趋近于零, 反应处于固态扩散控制阶段。上述过程导致 CaSO_4 转化率曲线在拐点过后虽然仍持续上升, 但是增幅趋缓, 转化率曲线上拐点前后存在化学反应动力学控制步骤向扩散控制步骤的转换。因此, 在实际的化学链燃烧过程中, 需解决后期传质阻力过大的问题。

反应 (3) 具有比反应 (2) 更高的活化能, 因此, 温度升高主要是加速 CaS - CaSO_4 的固-固反应 (式 (3))。高温下, CaS 和 CaSO_4 首先形成液态共熔体, 液态共熔体中物质被离子化, 产生的 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 发生氧化还原反应释放出 SO_2 , 同时生成多孔性 CaO

(Kamphuis *et al.*, 1993)。随着反应温度的升高, 固-固反应 (式 (3)) 速率大大提高, 特别是当温度超过 1000°C 以后, 该反应速率高达约 $2\% \cdot \text{min}^{-1}$ (肖海平等, 2005)。式 (3) 反应速率的提高有利于生成多孔性产物层, 有利于 O_2 向未反应 CaS 内核的扩散, 使反应一直处于化学反应 (式 (2)) 控制阶段, 对应着 CaSO_4 转化率曲线持续快速上升。反应 (2) 生成的 CaSO_4 使到达颗粒反应物 CaS 表面的 O_2 减少, 但同时会发生固-固反应 (式 (3)) 消耗 CaSO_4 生成 CaO 和 SO_2 。当式 (3) 的反应速率比式 (2) 快时, 在一定的条件下会导致固体试样的质量呈短期失重, 如图 6 中 $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}^{-1}$ 大于 4 的那部分曲线所示。Davies (1994) 和 Marban 等 (1999 b) 认为, 这些反应都在颗粒反应物表面进行, 逐渐形成了内层为 CaS 中间为 CaSO_4 产物层, 外层为 CaO 的结构。随着反应界面不断向颗粒中心移动, 固-固反应 (3) 生成的 SO_2 必须通过 CaO 层扩散到外部气相主体, 而 O_2 则向颗粒内部扩散, 因此, 在 CaO 层将会发生硫酸盐化反应 (7)。



最终, 在颗粒最外面形成的 CaSO_4 层显著增大了 O_2 向颗粒内部扩散的阻力, 使得反应停止, 上述 CaS 氧化反应机理 (Davies *et al.*, 1994; Marban *et al.*, 1999 a; 1999 b) 可用图 9 描述。总体来看, 在化学链燃烧反应中, SO_2 的析出将会降低 CaSO_4 载氧体的利用率。

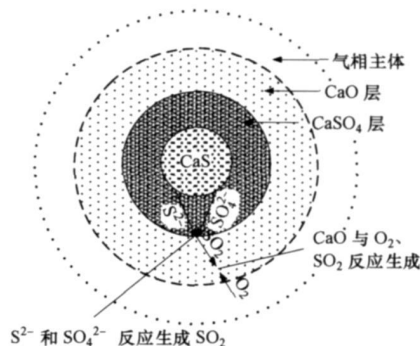


图 9 CaS 氧化反应可能机理示意图 (Davies *et al.*, 1994; Marban *et al.*, 1999 a; 1999 b)

Fig 9 Possible reaction mechanism of CaS oxidation (Davies *et al.*, 1994; Marban *et al.*, 1999 a; 1999 b)

另外, 在本研究中发现, CaSO_4 和 $\text{CaO} + \text{SO}_2$ 的转化速率在 1050°C 时出现了极大值, 这与目前的研究报道存在差别。某些研究结果显示, CaSO_4 和 CaO

+ SO_2 的转化速率随反应温度的升高而增大(肖海平等, 2006). 而 Marban等(1999 b)的实验检测有助于解释本文的实验结果: 采用 SEM-EDX 检测了 CaS 试样在氧体积分数为 21%、900℃下氧化 3h后的固体颗粒物, 发现 CaO 颗粒的硫酸盐化和结晶形成了呈立方形的 CaSO_4 相. 基于上述检测结果, 1050℃出现转化速率极大值的原因: 随着反应温度升高, CaO 的硫酸盐化及结晶加快, 固体产物比表面积和空隙率逐渐降低, 从而引起通过固体产物层向颗粒内部扩散的 O_2 减少, 进而导致了式(2)和式(3)组成的连串反应速率降低. 当反应温度超过某一温度以后, 因 CaO 的硫酸盐化及结晶引起连串反应速率降低的幅度大于因温度升高引起的速率提高幅度, 使得总的 CaSO_4 和 SO_2 转化速率有所降低.

反应温度、氧体积分数和传质过程共同决定了反应(2)和(3)组成的连串反应的化学反应速率和选择性, 从而决定了 CaS 的氧化反应结果. 在 10%和 20% O_2 体积分数下, 1000~1100℃温度范围是 SO_2 选择生成率的最佳温度. 当反应温度一定时, 相对于 10%氧体积分数下的反应结果, 20%氧体积分数时 SO_2 的选择生成率较小; 特别是当温度高于 SO_2 选择生成率的最佳温度以后, 同比 10% O_2 条件下, 20% O_2 条件下 SO_2 选择生成率的减幅略大. 主要原因是: SO_2 析出主要是固-固反应(式(3))生成的, 且当反应温度超过 1000℃以后, 式(3)反应生成 SO_2 的作用将增强, 气-固反应(式(4))的贡献可以忽略(图 7). 温度一定时, 提高氧体积分数会导致 CaS 氧化过程中反应(2)速率的增大和 CaS-CaSO_4 固-固反应(3)速率相对减小. 高温条件下, 氧体积分数越高, CaS 的氧化速率越快, 在反应早期就会生成更多的 CaSO_4 覆盖在颗粒反应物表面, 导致 CaS 氧化反应终止, CaS 残留量上升, SO_2 选择生成率减小, 此现象在热重反应器温度较高时更加明显. 采用流化床反应装置将有利于减少反应物表面的 CaSO_4 覆盖, 从而提高 CaSO_4 的转化速率与收率. 此外, SO_2 选择生成率随氧体积分数的提高而减小的实验数据也证实了在氧体积分数为 10%、20%、970~1150℃温度范围内, CaS 氧化过程中反应(4)进行的程度很低, SO_2 主要是式(2)和式(3)组成的连串反应生成的. 为抑制 SO_2 析出, 获得较高的 CaSO_4 选择率, 空气反应器中氧分压应尽量高, 并且空气反应器温度应避免选择 1050~1100℃范围.

在化学链燃烧中, 为获得较高的载氧体有效利

用率, 要求 CaSO_4 再生反应的选择率、转化率尽可能高, 并且转化速率尽可能快. 通常, 采用高氧体积分数进行反应可以获得较高的化学反应选择性和选择率, 但会导致高温时固体产物中 CaS 的残留量较高, 即 CaS 的氧化程度较低. 高氧体积分数下, 适当地降低反应温度, 仍能获得较高的 CaSO_4 转化速率. 鉴于上述分析, 化学链燃烧中钙基载氧体 CaSO_4 再生过程维持较高的氧体积分数, 温度保持在 970~1000℃.

5 结论 (Conclusions)

1) 在氧体积分数为 10%、20%、970~1150℃温度范围内, CaS 氧化的直接产物主要为 CaSO_4 , 只有在诱导期由于 CaS-O_2 气-固反应的进行, 生成了极少量 CaO 和 SO_2 . 产物 CaSO_4 与 CaS 还可进一步反应, 生成更多 CaO 和 SO_2 , 只有控制 CaS-CaSO_4 固-固反应的进行, 才能够实现载氧体的有效再生.

2) CaSO_4 和 $\text{CaO} + \text{SO}_2$ 的生成速率在 1050℃时均达到最大值, 且 CaSO_4 相对于 CaO 的瞬时选择性 $S_{\text{CaSO}_4/\text{CaO}}$ 随反应温度的降低和氧体积分数的提高而增加; 提高氧体积分数有利于增加 CaSO_4 再生反应的转化速率和选择率, 但会导致高温时 CaS 的转化率下降; 而在较高的氧体积分数下, 即使反应温度较低, 也能获得较高的反应速率; SO_2 的选择生成率随温度近似呈抛物线变化, 并且在 1050~1100℃左右达到最大值.

3) 钙基载氧体 CaSO_4 再生过程较适宜的氧化反应温度为 970~1000℃, 并且在较高的氧体积分数下进行氧化更为有利.

责任作者简介: 沈来宏(1965—), 男, 博士, 教授, 从事洁净煤燃烧、生物质能利用研究. E-mail: lshen@seu.edu.cn

参考文献 (References):

- Anderson D C, Galwey A K. 1996. A kinetic and mechanistic investigation of the formation of calcium sulphate in reactions that may be of use in flue-gas desulfurization (I). Oxidation of CaSO_3 or of CaS with O_2 and SO_2 [A]. // Proc R Soc Lond A 452[C]. Great Britain: The Royal Society, 585—602
- Davies N H, Laughlin K M, Hayhurst A N. 1994. The oxidation of calcium sulfide at the temperatures of fluidized bed combustion[A]. // Proceedings of the 25th Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh, USA: The Combustion Institute, 211—218

Davies N H, Hayhurst A N. 1996. On the formation of liquid melts of

- CaSO₄ and their importance in the absorption of SO₂ by CaO [J]. *Combustion and Flame* 106 359—362
- Fuertes A B, Fernandez M J 1995 Kinetics of calcium sulphate decomposition[J]. *Trans Inst Chem Eng* 73(3): 854—862
- Kamphuis B, Potma A W, Prins W, *et al* 1993 The reductive decomposition of calcium sulphate-I Kinetics of the apparent solid-solid reaction[J]. *Chem Eng Science* 48(1): 105—116
- 李文, 韩翔宇, 陈皓侃, 等. 2003 加压下硫化钙氧化反应动力学和模型 [J]. *化工学报*, 54(5): 625—632
- Li W, Han X Y, Chen H K, *et al* 2003. Kinetics and model of oxidation of CaS under pressure[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 54(5): 625—632(in Chinese)
- Madarasz J, Leskela T, Rautanen J *et al* 1996. Oxidation of alkaline-earth-metal sulfide powders and thin films[J]. *J Mater Chem*, 6 (5): 781—787
- Marban G, Garcia-Calzada M, Fuertes A B. 1999 a Kinetics of oxidation of CaS particles in the regime of low SO₂ release[J]. *Chem Eng Science* 54(1): 77—90
- Marban G, Garcia-Calzada M, Fuertes A B. 1999 b Kinetics of oxidation of CaS particles in the regime of high SO₂ release[J]. *Chem Eng Science* 54(4): 495—506
- Richter H J, Knoche K F. 1983 Reversibility of Combustion Process Efficiency and Costing Second Law Analysis of Processes[C]. *ACS Symposium Series 235*. Washington DC, 71—85
- 沈来宏, 肖军, 肖睿, 等. 2007 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*, 27(2): 69—74
- Shen L H, Xiao J X, Xiao R, *et al* 2007. Chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized beds of CaSO₄ oxygen carrier[J]. *Proceedings of the CSEE(China)*, 27(2): 69—74(in Chinese)
- 沈来宏. 2005. 基于硫酸钙的煤置换燃烧二氧化碳分离装置及分离方法 [P]. 中国, 发明专利, CN200510040519.3 2005-11-30
- Shen L H. 2005. Chemical looping combustion of coal based on CaSO₄ oxygen carrier with inherent separation of CO₂ [P]. *Chinese Invention Patent* CN200510040519.3, 2005-11-30(in Chinese)
- Tomes-Ordonez R J, Wall F T, Longwell J P, *et al* 1992 Sulphur retention as CaS(s) during coal combustion a modeling study to define mechanisms and possible technologies[J]. *Fuel* 72(5): 633—643
- 肖海平, 周俊虎, 刘建忠, 等. 2006 高温下 CaS氧化反应特性的实验研究 [J]. *高校化学工程学报*, 20(3): 494—498
- Xiao H P, Zhou J H, Liu J Z, *et al* 2006. Research on oxidation of CaS under high temperature[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* 20(3): 494—498(in Chinese)
- 肖海平, 周俊虎, 刘建忠, 等. 2005 CaSO₄与 CaS在 N₂气氛下反应动力学 [J]. *化工学报*, 56(7): 1322—1326
- Xiao H P, Zhou J H, Liu J Z, *et al* 2005 Kinetics of reaction between CaS and CaSO₄ under N₂ atmosphere pressure [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 56(7): 1322—1326 (in Chinese)