

[1]李炜光,丁宁,林德顺,等.贵州六枝煤与 CuFeMnO₄ 复合氧载体化学链燃烧时硫演化特性研究[J/OL].洁净煤技术,1-9[2024-11-19].<https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.23081201>.

贵州六枝煤与 CuFeMnO₄ 复合氧载体化学链燃烧时硫演化特性研究

李炜光¹ 丁宁² 林德顺¹ 王梦家¹ 屈鑫鑫¹ 姚丹毅¹ 郝 帅¹ 王保文¹

(1. 华北水利水电大学 能源与动力工程学院, 河南 郑州 450045; 2. 河北建投储能技术有限公司, 河北 石家庄 050001)

摘要: 煤中黄铁矿硫含量较高, 直接用于煤化学链燃烧, 迁移复杂、造成诸多不利影响, 需予以重点关注。选取贵州六枝煤 (LZ), 对其进行酸洗脱灰及定向去除黄铁矿硫后、再添加定量黄铁矿模型化合物作为燃料 (LZ-DP+FeS₂), 自制 CuFeMnO₄ 复合氧载体, 在双温管式炉中, 对二者在不同温度下反应时氧的传递、硫的演化及交互作用加以系统研究。结果显示, Mn 的掺杂有效增强 CuFeMnO₄ 中 Fe³⁺ 的还原、氧的传递及其反应活性; LZ-DP+FeS₂ 煤单独热解时其中黄铁矿硫演化复杂并产生 H₂S、SO₂、COS 和 CS₂ 等不同气相硫组分, 而加入定量 CuFeMnO₄ 时先后分解释放 O₂ 并传递其中晶格氧, 使各类气相硫在高温下被充分氧化形成更多的 SO₂。多次循环实验显示, CuFeMnO₄ 在保持良好再生能力的同时, 定向固硫能力增强, 在煤化学链燃烧中具有极大的应用潜力。

关键词: 六枝煤; 化学链燃烧; CuFeMnO₄ 氧载体; 黄铁矿; 硫演化

中图分类号: TK16

文献标志码: A

Sulfur evolution characteristics during chemical looping combustion of Liuzhi Coal in Guizhou Province and CuFeMnO₄ composite oxygen carrier

LI Weiguang¹, DING Ning², LIN Deshun¹, WANG Mengjia¹, QU Xinxin¹, YAO Danyi¹, HAO Shuai¹,
WANG Baowen¹

(1. school of Energy and Power, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China,

2. Hebei Construction Investment Energy Storage Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050001, China)

Abstract: The sulfur content of pyrite in coal is high, and it is directly used for coal chemical looping combustion, and its migration is complicated, causing many adverse effects, which needs to be paid attention to. Select Liuzhi Coal (LZ) in Guizhou Province, deash it by pickling and remove pyrite sulfur directionally, then add quantitative pyrite model compound as fuel (LZ-DP+FeS₂), self-made CuFeMnO₄ composite oxygen carrier, in the double-temperature tube furnace, the transfer of oxygen, the evolution of sulfur and the interaction between the two reacted at different temperatures were systematically studied. The results show that the doping of Mn effectively enhances the reduction of Fe³⁺ in CuFeMnO₄, the transfer of oxygen and its reactivity; When LZ-DP+FeS₂ coal is pyrolyzed alone, pyrite sulfur evolves complexly and produces different gaseous sulfur components such as H₂S, SO₂, COS and CS₂, but when a certain amount of CuFeMnO₄ is added, it decomposes and releases O₂ successively and transfers the lattice oxygen in it, so that all kinds of gaseous sulfur are fully oxidized at high temperature to form more SO₂. Multiple cycle experiments show that CuFeMnO₄ has enhanced directional sulfur fixation ability while maintaining good regenerative ability, and has great application potential in coal chemical looping combustion.

收稿日期: 2023-08-XX 责任编辑:

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51776073); 河南省科技攻关项目(162102210233); 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室(2021-KF 42)

作者简介: 李伟光(1998-), 男, 山西长治人, 硕士研究生, 从事煤燃烧污染物控制研究。E-mail: liweiguang1201@163.com

通讯作者: 王保文(1975-), 男, 陕西宝鸡人, 教授, 从事煤燃烧污染物控制研究。E-mail: david-wn@163.com

Key words: Liuzhi coal; chemical looping combustion; CuFeMnO_4 oxygen carrier; pyrite; sulfur evolution

0 引言

CO_2 作为主要的温室气体, 伴随化石燃料使用需求的增加, 持续不断地排放到大气环境中, 导致了全球变暖、海平面上升等诸多问题^[1]。中国作为碳排放大国, 开发清洁高效的 CO_2 捕集技术, 确保双碳目标的实施, 具有重大的社会意义和应用价值。化学链燃烧 (CLC) 技术作为创新的煤燃烧技术, 在实现煤的高效转化和清洁利用的同时, 低成本的实现 CO_2 的原位捕集, 具有极大的应用潜力和发展前景^[2]。

氧载体作为氧的传递及能量的运移和优化分布的载体, 对于 CLC 系统的发展和應用非常重要^[3]。 CuFe_2O_4 作为由 Fe_2O_3 和 CuO 结合形成的复合氧载体, 既具有 Fe_2O_3 价格低廉、环境友好、抗烧结能力强及 CuO 反应活性高、氧容量较大、与煤反应为释热反应的优点, 又有效地避免了两种单一组分氧

载体的缺点, 用于煤 CLC, 具体如下图 1 所示, CuFe_2O_4 首先直接分解释放 O_2 并与挥发分及煤焦反应 (R1-R3); 随后氧载体中残余晶格氧与剩余挥发分及煤焦化产物充分反应, 生成高纯度 CO_2 (R4-R5), 从而具有灵活的氧传递特性, 是煤 CLC 技术与氧解耦化学链燃烧技术 (CLOU) 的有机结合。诸多学者对 CuFe_2O_4 的相关研究证明了其具有较高的反应活性、一定的抗烧结能力及广泛的燃料适应性^[4,5]。为了进一步提高 CuFe_2O_4 的氧传递速率和反应活性、提升其抗积碳能力并改进其与煤反应时的产物选择性, Fan 等^[6]以及 Benincosa W 等^[7-9]采用 Mn 掺杂改性 CuFe_2O_4 氧载体, 并通过与 CH_4 、 CO 等不同气体燃料的实验研究证实, Mn 掺杂会显著增强 Fe^{3+} 的还原性能, 可进一步提高 CuFe_2O_4 的氧传递速率及氧载体反应活性。然而, 目前对于 CuFeMnO_4 与煤的 CLC 研究还较为欠缺, 其反应规律有待深入探究。

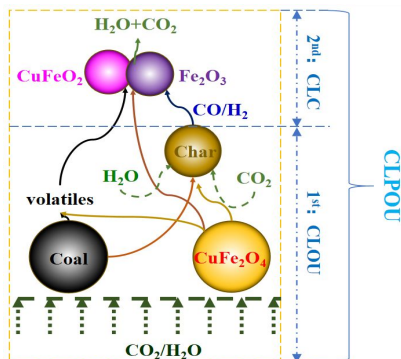


图 1 基于 CuFe_2O_4 煤化学链燃烧原理示意图

Fig 1 Schematic diagram of coal chemical looping combustion with CuFe_2O_4 OC

硫作为煤中的主要元素之一, 赋存复杂, 形态多变。尤其是中国煤, 硫含量偏高, 其中黄铁矿占有较高的份额。当煤直接作为燃料用于 CLC 时, 在复杂的气氛和不同运行条件下, 煤中硫组分会迁移、转化并与煤中所包含的碱性矿物质、煤释放的气相产物及氧载体交互作用, 不仅会引起氧载体反应活性衰减、抗烧结能力减小、易于脱流态化, 而释放的气相硫组分会使后续 CO_2 捕集困难, 并造成潜在环境污染。因此, 需要对煤中硫组分, 特别是煤中黄铁矿硫的迁移及其与氧载体间的交互作用予以重点研究^[10]。就煤中黄铁矿 (FeS_2) 而言, 伴随着煤热解, 主要在约 $350\text{-}650^\circ\text{C}$ 之间分解, 且在较低反应温度下, 煤中固有的氢对 FeS_2 的分解具有重要影响^[11]。Lv 等^[12]选取 $948\text{-}1073\text{K}$ 温度区间对 FeS_2 进行等温实验发现, N_2 气氛下固相产物中以磁黄铁矿和硫团簇形式存在。当前围绕 FeS_2 研究还是主要集中在热解研究^[13-15], 煤 CLC 相关研究较少^[16], 且

第 1 阶段: CLOU 阶段
(CuFe_2O_4 分解释放 O_2)

第 2 阶段: CLC 阶段
(CuFe_2O_4 、 Fe_2O_3 继续传递剩余晶格氧)

不同氧载体对 FeS_2 影响各不相同。而对于 CLC 过程中 CuFeMnO_4 与煤中 FeS_2 硫的反应迁移尚待研究。

因此, 为了探究以 Mn 掺杂的高性能 CuFeMnO_4 作为氧载体用于 CLC 中时不同温度下硫的迁移变化以及煤中 FeS_2 硫的演化机制, 本文首先通过溶胶-凝胶燃烧合成法 (SGCS) 制备高性能 CuFeMnO_4 氧载体, 对其物相组成、改性后氧载体性能的氧传递机理进行分析, 然后在双温管式炉中分别对煤等温热解及加入定量自制 CuFeMnO_4 并与煤 CLC 实验时黄铁矿硫的演化和分布加以系统研究。最后, 在 N_2 和空气交替切换下, 进行了煤与 CuFeMnO_4 氧载体的五次还原和氧化反应, 探究不同循环次数下氧载体性能和硫的迁移转化特性, 为该氧载体的进一步应用提供了有益的参考。

1 实验部分

1.1 实验材料制备及表征

为了重点研究煤中黄铁矿硫在煤 CLC 中的迁移转化特性并避免煤中矿物质等杂质组分的干扰和不利影响, 实验煤种采用贵州六枝煤 (LZ), 首先对其采用 HCl-HF-HCl 法脱除灰分, 相应干燥的脱灰固相产物命名为 LZ-DA; 进一步采用 CrCl₂ 还原法定向脱除其中的 FeS₂, 处理后干燥煤样命名为 LZ-DP, 具体脱矿及脱除 FeS₂ 的操作步骤参见我们前期研究^[17]。最后, LZ 原煤样 (LZ) 及预处理产物 (包括 LZ-DA 和 LZ-DP) 的工业与元素分析见表 1。可见, LZ 煤为高灰、低挥发分的贫煤, 经过多步酸洗脱矿后矿物质由原煤中的 37.81wt% 降低到 3.73wt%, 而进一步定向脱除其中的 FeS₂ 后总硫含量由原煤中的 1.91wt% 显著降低到 1.01wt%。

鉴于煤结构的复杂性和煤中硫含量及形态组分的差异, 目前很多学者采用含硫模型化合物进行热解时形态硫迁移行为的研究。因此, 为了研究重点研究中化学链燃烧时煤中黄铁矿硫的演化和分布, 本文采用机械混合法, 把 FeS₂ 模型化合物与 LZ-DP 按质量比 1:9 混合研磨均匀^[13, 16], 记为 LZ-DP+FeS₂, 取粒径 105-300 μ m 煤样收集备用。FeS₂ 模型化合物的 X 射线荧光 (岛津 XRF1800, 日本) 测试结果见表 2, 可见除了 FeS₂ 这一主要组分外, 还存在微量 Al₂O₃ 和 SiO₂ 等杂质。

对于 CuFeMnO₄ 三元复合氧载体, 采用课题组改进的溶胶凝胶燃烧合成法 (SGCS) 加以制备^[18]。以国药三水硝酸铜 (AR, >99%)、九水硝酸铁 (AR, >98.5%)、四水乙酸锰 (AR, >99%) 为氧化剂, 尿素和聚乙烯醇溶液为还原剂和络合剂, 分别经过定量前置物组分的配置和混合、湿凝胶的制备及分步干燥、点火处理及高温烧结, 详细制备过程可参考文献^[18]。制备完成, 研磨处理, 选择粒径 105-300 μ m 的颗粒装瓶备用。关于煤与

氧载体的添加量, 根据文献^[19], 基于质量平衡法予以确定, 确保煤恰好能被充分氧化而无氧载体过量时的氧载体过量系数 $\Phi=1$ 。

最后, 对于所制备的 CuFeMnO₄ 复合氧载体及其与煤在不同条件反应后的固相产物, 采用日本理学 -Rigaku/SmartLab SE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对反应前后氧载体晶相组成进行测定。氧载体还原性能和氧传递特性, 采用北京彼奥德 PC-1200 化学吸附仪, 进行了 10vol%H₂ 的程序升温还原 (H₂-TPR) 实验。最后, 对其微观形貌特征采用美国 Thermo Fisher Scientific Apreo2C 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 加以表征。

1.2 实验装置和过程

煤与自制 CuFeMnO₄ 反应时气相硫组分演化实验在实验室定制反应系统中进行, 主要包括双温管式炉反应器、供气单元、气体分析仪及数据收集和处理单元共四个部分, 具体参见课题组前期文献详细介绍^[20]。实验时, 首先连接实验装置各个单元并确保系统连接气密性, 再打开供气单元及在线气体分析仪, 以 N₂ 作为载气, 流率设定为 1.25L/min, 吹扫反应器内残余空气直到烟气分析仪 O₂ 示数显示为 0%; 然后再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温速率将双温管式炉升至所需实验温度, 分别取 0.5g 煤样以及 $\Phi=1$ 时所需的氧载体与煤样混合均匀, 平铺于刚玉瓷舟中, 推入反应器内反应, 使用气袋离线每隔 0.5min 收集反应后气体, 通入微量硫分析色谱仪 (HC-9, 武汉华轶科技有限公司) 中测试气体中各气相硫 (H₂S、SO₂、COS 和 CS₂) 组分含量。CuFeMnO₄ 与 LZ-DP+FeS₂ 煤样的循环实验是在上述还原实验完成后, 在纯 N₂ 气氛下吹扫 3min 后再切换为 1.25L/min 空气进行氧化再生实验并多次循环进行。实验后, 在 N₂ 气氛下吹扫下待固相产物充分冷却后, 分别采用 XRD 和 SEM 予以分析。

表 1 煤样的元素分析及工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of coal samples

sample	Ultimate analysis (wt.%,ad)					Proximate analysis (wt.%,ad)			
	C	H	N	S _t	O*	M	A	V	FC
LZ	51.14	2.98	0.97	1.91	3.77	1.38	37.81	17.27	43.54
LZ-DA	81.49	4.32	2.63	2.58	4.16	1.31	3.73	19.65	75.31
LZ-DA-DP	85.31	3.26	2.79	1.01	4.64	1.43	0.82	18.3	79.45

*: by difference.

表 2 FeS₂ 的 XRF 分析

Table 2 XRF analysis of FeS₂

element	Fe	S	O	Si	Al
content /%	47.46	48.85	2.2	1.1	0.39

1.3 数据处理

本实验以 N₂ 为载气，依据其进出口流量平衡计算出口气体总流量 (mol/min)，即

式中为入口的 N₂ 流量；(i 为 CO、CO₂、H₂、CH₄、O₂) 为气相产物中各气体组份浓度。

对出口各气相硫释放量进行积分，计算煤中各种不同气相硫的释放量 (mol) [21]：

式中 t₀ 为反应初始时间；(j 为 H₂S、COS、SO₂、CS₂) 为 t 时刻气相产物中含硫气体的浓度。

煤中硫转化为气相的份额：

式中为燃料中总硫量 (mol)。

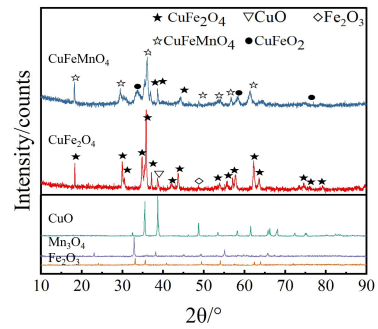
2 结果与讨论

2.1 CuFeMnO₄ 三元复合氧载体描述

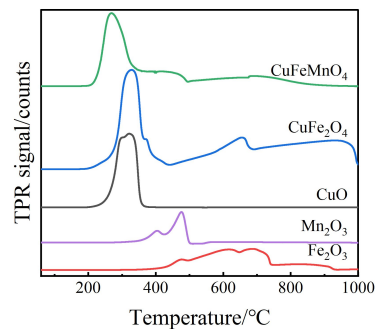
首先，采用 XRD 对 SGCS 法制备的 CuFeMnO₄ 复合氧载体及其单、双金属参考氧化物物相组成加以研究，如图 2 (a) 所示。CuFeMnO₄ 主要衍射峰与其标准卡片 (JCPDS # 20-0358) 基本一致，Cu、Fe 和 Mn 三金属很好的结合形成稳定的尖晶石结构。同时，与单金属及双金属参考氧化物 XRD 图谱对比，可以看出所制备的 CuFeMnO₄ 中无明显的 CuO、Mn₃O₄ 和 Fe₂O₃ 离散组分，至于其中所包含的微弱的 CuFe₂O₄ 杂峰，主要源于 CuFeMnO₄ 氧载体制备过程中 Cu、Fe 组分的偏析。

采用 H₂-TPR 对三金属氧载体及其单、双金属组分的还原及氧传递特性加以研究，如图 2 (b) 所示。CuFeMnO₄ 出现了三个明显的还原峰，分别位于 267、417.9 和 683.1℃。CuFeMnO₄ 首个反应峰温度相较 CuFe₂O₄ 的 326.7℃ 明显前移，且其反应峰面积明显增大，掺杂 Mn 后氧载体低温反应活性增加，内在氧转移性能更加突出。而参考 CuO 反应峰 (CuO→Cu₂O, Cu₂O→Cu) 位于 296.3℃ 和 319.4℃，在较低温度下就反应完全，由此推断 CuFeMnO₄ 结构中结合在 Cu 上的氧会与 H₂ 优先发生反应。而 Mn₃O₄ 参考氧化物反应峰

(Mn₃O₄→MnO) 位于 450℃ 左右，与 CuFeMnO₄ 第二个峰接近，推断第二个峰可能为 H₂ 与 Mn 释放氧发生反应。至于 CuFeMnO₄ 中的 Fe³⁺ 组分，它的释氧峰明显低于 Fe₂O₃ 参考氧化物的三个释氧峰 (Fe₂O₃→Fe₃O₄, Fe₃O₄→FeO, FeO→Fe)，可见 Mn 的掺杂显著增强了 CuFeMnO₄ 为 Fe³⁺ 的还原特性，有助于 CuFeMnO₄ 反应活性的显著提高 [7]。总之，与单一金属和双金属参考氧化物的 TPR 图谱相比，CuFeMnO₄ 与 H₂ 反应主要峰值向低温方向移动，反应起始温度降低，反应速率加快，证明 Mn 掺杂后 Cu、Fe、Mn 具有良好协同作用 [6]，相对于 CuFe₂O₄，Mn 掺杂改性的 CuFeMnO₄ 具有更高的反应活性和氧传递速率，用于煤化学链燃烧更有利于煤与氧的结合及充分氧化。



(a) XRD 图谱



(b) TPR 图谱

图 2 CuFeMnO₄ 氧载体描述. (a) XRD 分析；(b) H₂-TPR 研究

Fig 2 CuFeMnO₄ OC characterization. (a) XRD analysis; (b) H₂-TPR research

2.2 热解温度对煤中黄铁矿硫演化的影响

鉴于煤化学链燃烧中复杂的气氛和不同运行条件下，煤中硫的迁移并与煤中矿物质及氧载体交互

作用非常复杂。因此，为了澄清化学链燃烧时煤中黄铁矿硫在不同反应温度下的演化和分布，首先，不加氧载体，对酸洗脱灰、定向脱除黄铁矿并加入定量模型黄铁矿硫的 LZ-DP+FeS₂ 煤在高纯 N₂ 气氛和 800-950℃ 下气相硫的演化加以详细研究，具体如图 3 所示。由图可见，在不同温度下 LZ-DP+FeS₂ 煤热解时主要产生并释放 H₂S、SO₂、COS 和 CS₂ 这四种气相硫组分，而且这些气相硫均为单峰分布，主要集中在反应开始的几分钟内，说明在较高温度下，煤中黄铁矿硫可以迅速反应生成气相硫并释放^[18]。

由图 3 (a)，高纯 N₂ 气氛下煤热解时主要产生 H₂S。800℃ 时，H₂S 在 1.5min 处达到释放峰值 682ppm，且随着反应温度的增加，鉴于高温对 FeS₂ 歧化热解反应 (R6-R7) 及与煤部分热解气相产物比如 H₂、H₂O 和 CH₄ (R8-R10) 的作用，H₂S 的释放量急剧减小，到 950℃，H₂S 释放峰值减小为 210ppm，但随着热解温度的升高，H₂S 释放峰值提前，且释放时间缩短。

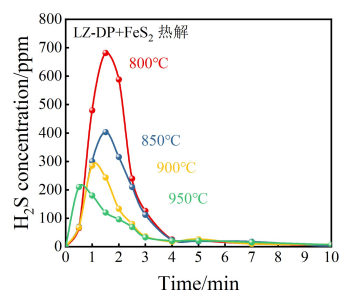
煤热解时，除了 H₂S 这一主要气相硫组分，还会产生一定的 SO₂ 气体，具体如图 3 (b)，主要源于黄铁矿与煤部分氧化性热解气体比如 H₂O、CO₂ 等反应 (R11-R14)。

进一步，煤高温热解时还会产生一定的 COS，具体如图 3 (c)，主要源于 FeS₂ 及其热解时残余 S₂ 与煤气相热解产物比如 CO 的反应 (R15-R16)。与 H₂S 和 SO₂ 类似，随着反应温度的增加，COS 释放量减小且释放峰值前移，这可能是由于温度增加抑制了 FeS₂ 向这三种气相硫的转化。

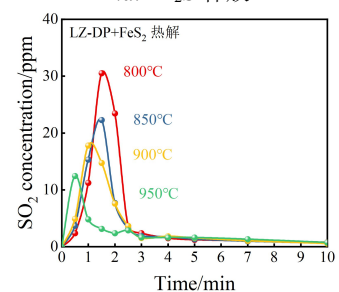
当然，煤热解时还会产生一定的 CS₂ 气体，具体如图 3 (d)，主要源于 FeS₂ 与煤的部分热解气体比如 CH₄ (R10)、残焦 (R17) 的反应，SO₂ 与煤热解时部分气相产物比如 CO (R18) 以及不同气相硫组分之间的二次反应 (R19) 等。800℃ 时，CS₂ 在 1min 处达到释放峰值，在 850-950℃ 释放峰提前至 0.5min，相较其余 3 种气相硫，释放时间更早，说明 FeS₂ 在反应初期更易向 CS₂ 转化。CS₂ 释放随温度增加而增加，与其余三种气相硫释放趋势相反，说明温度增加可能会促进 FeS₂ 及其余气相硫组分向 CS₂ 的转化 (R17-R19)。

最后，基于煤热解时不同温度下上述四种气相含硫产物的分布，采用公式 (1-3)，对煤高温热解时各类气相硫的产量及气相份额加以定量评估，

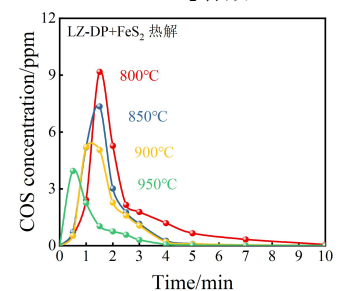
具体如图 3 (e) 所示。由图可见，鉴于 800℃，H₂S、SO₂ 和 COS 的峰值都最高，相应的产量最大，因此这四种气相硫的总份额也最高，达到了 6.28%；当反应温度进一步增加时，由于上述主要气相硫组分随反应温度的增大而减小，导致气相硫份额急剧降低，在 950℃ 时，只有 3.13%。



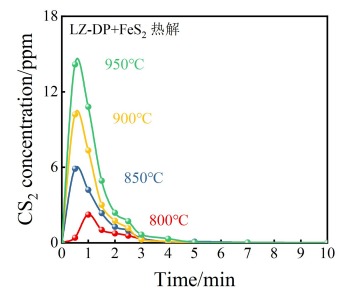
(a) H₂S 释放



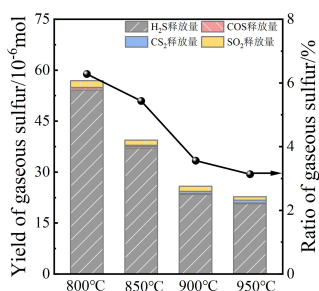
(b) SO₂ 释放



(c) COS 释放



(d) CS₂ 释放



(e) 气相硫产量及份额

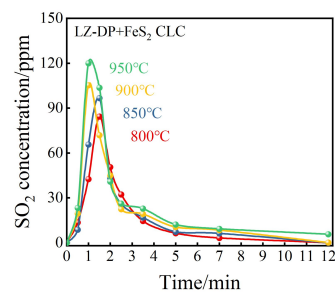
图3 反应温度对热解过程中气相硫释放影响

Fig 3 Effect of pyrolysis temperature on gaseous sulfur release

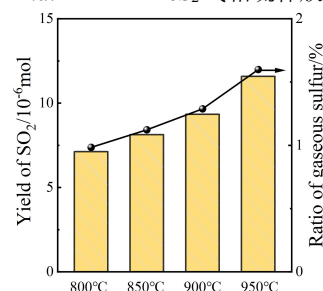
2.3 反应温度对煤化学链燃烧时黄铁矿硫演化的影响

基于上述研究, 进一步对 LZ-DP+FeS₂ 煤样加上定量 CuFeMnO₄ 复合氧载体时, 在 Φ=1、100%N₂ 气氛和 800-950°C 反应时, 气相硫组分的演化和分布加以研究, 具体如图 4 所示。

由图 4 (a) 可见, 与图 3 煤高温热解时气相硫的演化和释放特性不同, 鉴于 Mn 掺杂改性的 CuFeMnO₄ 在高温下的分解释放 O₂ 并进一步传递其中残余晶格氧的释氧特性^[22], 煤热解时 H₂S、COS 及 CS₂ 都进一步氧化形成 SO₂。而且随着反应温度的增加, SO₂ 浓度明显提高, 800°C 下气相硫峰值浓度为 84.38ppm, 950°C 时达到 103.65ppm, 说明氧载体的释氧能力随温度升高而增加, 在氧载体存在时高温促进了固相硫化物的分解^[23], 使得煤中硫组分向含硫气体的转化量增加, 并分别通过如下三个路径最终氧化形成 SO₂:
 1) FeS₂ 反应生成 SO₂ (R11-14)。2) 反应生成的气相硫组分向 SO₂ 的转化^[24] (R20-22)。3) 煤中不稳定有机硫的反应。



(a) LZ-DP+FeS₂ 气相硫释放



(b) 气相硫释产量及份额

图4 反应温度对 CLC 过程中气相硫释放影响

Fig 4 Effect of CLC reaction temperatures on gaseous sulfur release

进一步, 基于图 4 (a), 采用公式 (1-3) 对煤与 CuFeMnO₄ 不同温度反应时气相 SO₂ 的总产量及气相硫的总份额加以计算, 具体如图 4 (b)。可见, 随着反应温度的增加, SO₂ 产量和气相硫份额明显提高, 800°C 下气相硫产量及份额仅为 7.12μmol、0.98% 快速增加到 950°C 时达到 11.58μmol、1.6%, 可见, 反应温度的增加促进更多 SO₂ 的产生, 相应的 SO₂ 的产量和气相份额显著增加。因此, 过高的反应温度对于煤化学链燃烧时气相硫的释放和控制是不利的。

最后, 对比图 3 (e) 及图 4 (b), 发现未添加氧载体前气相硫释放量及转化率最低为 950°C 时的 22.69μmol、3.13%; 而添加 CuFeMnO₄ 后, 气相硫释放量及转化率最高为 950°C 的 11.58μmol、1.6%, 气相硫总产量及份额明显下降, 这主要源于氧载体本身的协同固硫作用。因此, 选取 800°C、900°C 下 LZ-DP+FeS₂ 与氧载体反应后固相产物进行 XRD 分析, 详见图 5。由图, 反应后固相产还原物主要以 MnO、FeO、Cu 为主, 说明 CuFeMnO₄ 释氧充分, Mn 的掺杂有效增强 CuFeMnO₄ 中 Fe³⁺ 的还原及其反应活性。而产物中存在少量 CuFeO₂ 及 Cu_{0.5}Mn_{1.5}FeO₄ 中间产物, 推

测 CuFeMnO_4 释氧反应式为 R23-R24^[7]。此外还有少量 FeS 、 Cu_2S 及 MnS ，主要源于氧载体固相还原产物与煤反应各类硫演化产物的交互作用。 FeS 主要源于黄铁矿硫热分解固相残余 (R6、R8、R12、R15、R17)， Cu_2S 主要来源于氧载体释氧后生成 Cu 及 Cu_2O 与含硫气体的反应 (R25-R26)；至于 MnS ，则主要源于还原形成的 MnO 与气相 H_2S 的反应 (R27)。而当还原温度从 800°C 增加到 900°C 时，随着反应温度增加， Fe^{3+} 组分深度还原并生成更多 FeO ， CuFeMnO_4 残余相进一步减少，有助于更多氧的传递和释放。由此，反应温度的增加造成气相更多硫的形成和释放、促使更多气相硫份额的增加，与课题组此前对 CuFe_2O_4 与高硫煤反应的结果一致^[18]。

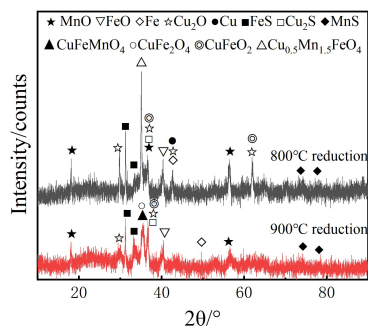
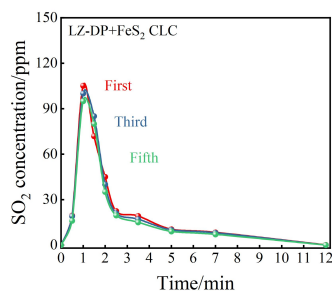


图 5 不同温度下 CuFeMnO_4 反应后 XRD 图谱

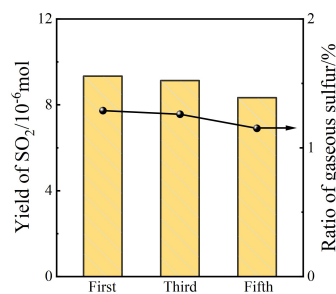
Fig 5 XRD patterns of CuFeMnO_4 after reaction at different temperatures

2.4 循环次数对黄铁矿硫演化特性的影响

为了分析 FeS_2 硫对氧载体循环性能的影响，选取 LZ-DP+ FeS_2 为燃料、在 900°C 下进行了 5 次连续循环实验，循环过程中含硫气体浓度、总产量及气相硫的份额如图 6 所示。



(a) 不同循环下气相硫释放



(b) 气相硫释产量及份额

图 6 循环次数对 CLC 过程中气相硫释放影响

Fig 6 Effect of CLC cycle numbers on gaseous sulfur release

由图 6(a) 可见，随着循环次数的增加，煤与 CuFeMnO_4 反应后所产生的 SO_2 的浓度稍有减小，峰值由第一次循环时的 105ppm 下降到第五次循环时的 95ppm。相应的，由图 6(b)，第 1 次反应后气相硫产量及份额为 $9.33\mu\text{mol}$ 、1.29%，经过五次还原循环后分别降低为 $8.33\mu\text{mol}$ 、1.15%。可见在 5 次循环反应后，与反应温度的影响不同，气相硫的总量和体积份额都减小了，说明在 5 次循环后， CuFeMnO_4 氧载体与煤反应时其固硫能力增强了，有更多的 SO_2 最终转化形成固相硫化物（比如 Cu_2S 、 MnS 等），这一点也在后续对固相产物 XRD 分析中予以证实（参见图 7）。

进一步，对不同循环次数反应后固相产物进行 XRD 物相分析，探究循环反应下 CuFeMnO_4 再生性能及循环次数对 CuFeMnO_4 固定煤中硫为固相含硫物质的能力的影响。如图 7 所示，在 1 次氧化反应后，还原 CuFeMnO_4 重新氧化再生，主要生成 CuFeMnO_4 ，另外还存在少量 CuFe_2O_4 及 Mn_3O_4 分离相。5 次还原后，固相产物还是主要以 MnO 、 FeO 、 Cu 为主，释氧能力仍处于较高水平，且在 5 次氧化后还能保持高 CuFeMnO_4 含量，说明其循环稳定性强、再生性能优越。随循环次数增加，还原反应后产物中金属硫化物增多， CuFeMnO_4 固定煤中硫为固相含硫物质的能力增强。而在 5 次氧化后出现 MnSO_4 峰，说明 MnS 在氧化过程中会形成 MnSO_4 ，而 FeS 、 Cu_2S 则更倾向于向 SO_2 转化，为了避免这部分气相硫的不良影响，在进入空气反应器前，通过磁性、密度等物理特性对金属硫化物予以分离，可以有效解决气相硫直接排放到空气中的问题。

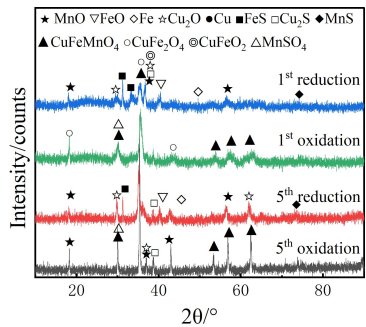
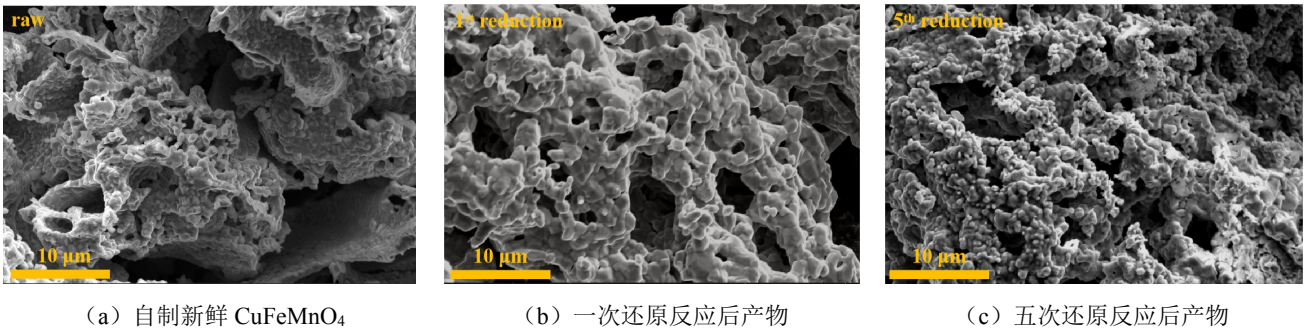


图 7 不同循环次数下 CuFeMnO_4 反应后 XRD 图谱

Fig 7 XRD patterns of CuFeMnO_4 after reaction in different



(a) 自制新鲜 CuFeMnO_4

(b) 一次还原反应后产物

(c) 五次还原反应后产物

图 8 不同循环次数下固相产物的 SEM 图像

Fig 8 SEM images of solid products at different cycle numbers

3 结 论

煤化学链燃烧技术对于煤的高效转化、在我国的持续使用及碳的低成本捕集大有裨益，但较高的硫含量、尤其是其中较高份额黄铁矿硫的迁移、转化及其不利影响需予以重点关注。本文采用预处理并加入定量 FeS_2 模型化合物的 LZ 煤与自制 CuFeMnO_4 复合氧载体在不同温度下反应时硫的演化和分布加以研究，主要结论如下：

1) 自制高性能 CuFeMnO_4 复合氧载体，对其初步描述发现 Mn 掺杂有助于 Fe^{3+} 的还原及 CuFe_2O_4 氧传递特性的强化和反应活性的改进。

2) 不加氧载体时，纯 N_2 气氛下高温热解时，煤中黄铁矿与煤热解的气相产物、残焦以及不同气相硫组分之间交互作用，主要形成 H_2S 、 COS 、 SO_2 和 CS_2 ，且与 CS_2 相反，随温度增加 H_2S 、 COS 和 SO_2 放浓度减小但快速释放，峰值迁移，总气相硫份额减小。

3) 煤 CLC 过程中，鉴于煤中硫的演化及释放出的各类气相硫与 CuFeMnO_4 分解释放的 O_2 及残余晶格氧的作用，主要形成气相 SO_2 ，且随着反应温度的增加而快速释出，导致气相硫份额快速增加，但仍旧远低于固相硫份额。

4) 最后，随着循环次数的增加， CuFeMnO_4

cycle numbers

最后，对循环反应后固相产物的形貌特征进行了 SEM 研究，如图 8 所示。与新鲜氧载体对比，一次还原后氧载体孔隙丰富，没有出现晶粒的熔融烧结，氧载体释氧充分，反应性能优越。经过五次还原循环后，氧载体表面孔隙数量明显增加且表面晶粒变得更加细密，说明 Mn 的掺杂促进了氧载体的反应活性的提高的同时，使得氧载体结构稳定性和抗烧结能力进一步增强，从而不仅促进了煤的充分转化，也有效地促进了硫的定向转化和脱除。

氧载体在保持良好的反应活性及再生性能的同时，与煤反应时气相硫浓度减少，相应的固相硫份额增加，有助于煤的高效转化和硫的定向转化和脱除。

参考文献 (References) :

[1] KUMAR S, MUHURI P K. A novel GDP prediction technique based on transfer learning using CO_2 emission dataset [J]. Applied Energy, 2019, 253:113476.

[2] ADANEZ J, ABAD A, MENDIARA T, et al. Chemical looping combustion of solid fuels [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 65:6-66.

[3] LYNDFELT A, BRINK A, LANGØRGEN Ø, et al. 11,000 h of chemical-looping combustion operation—Where are we and where do we want to go? [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 88: 38-56.

[4] SIRIWARDANE R, TIAN H, SIMONYI T, et al. Synergetic effects of mixed copper-iron oxides oxygen carriers in chemical looping combustion [J]. Fuel, 2013, 108: 319-333.

[5] WANG B, GUO C, XU B, et al. Effects of pressure on the chemical looping combustion of coal with CuFe_2O_4 combined oxygen carrier [J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 100: 22-32.

- [6] FAN Y, SIRIWARDANE R, TIAN H. Trimetallic oxygen carriers CuFeMnO_4 , $\text{CuFeMn}_2\text{O}_4$, and $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for chemical looping combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(10): 6616-6624.
- [7] BENINCOSA W, RILEY J, SIRIWARDANE R, et al. Particle-scale reduction analysis of CuFeMnO_4 with hydrogen for chemical looping combustion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 60(1): 140-153.
- [8] BENINCOSA W, SIRIWARDANE R, TIAN H, et al. Unique phase identification of trimetallic copper iron manganese oxygen carrier using simultaneous differential scanning calorimetry/thermogravimetric analysis during chemical looping combustion reactions with methane [J]. *Applied Energy*, 2017, 203: 522-534.
- [9] BENINCOSA W, SIRIWARDANE R, TIAN H, et al. A particle-scale reduction model of copper iron manganese oxide with CO for chemical looping combustion [J]. *Applied Energy*, 2020, 262: 114407.
- [10] 胡东海, 黄戒介, 李春玉, 等. 固体化学链燃烧技术及污染物释放研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(04): 1-10.
- HU Donghai, HUANG Jiejie, Li Chunyu, et al. Research progress on chemical looping combustion and pollutant release for solid fuels [J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(4): 1-10.
- [11] ZHAO H, BAI Z, GUO Z, et al. In situ study of the decomposition of pyrite in coal during hydrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 154: 105024.
- [12] LV W, YU D, WU J, et al. The chemical role of CO_2 in pyrite thermal decomposition [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(3): 3637-3644.
- [13] HUANG F, XIN S, MI T, et al. Study of pyrite transformation during coal samples heated in CO_2 atmosphere [J]. *Fuel*, 2021, 292: 120269.
- [14] HUANG F, ZHANG L Q, YI B J, et al. Transformation pathway of excluded mineral pyrite decomposition in CO_2 atmosphere [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 814-824.
- [15] HUANG F, ZHANG L, YI B, et al. Effect of H_2O on pyrite transformation behavior during oxy-fuel combustion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 458-465.
- [16] WANG C, LUO M, ZHOU L, et al. Sulfur transformation behavior of inorganic sulfur-containing compounds in chemical looping combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 3969-3975.
- [17] WANG B, GUO C, ZHANG G, et al. Sulfur migration and distribution during pyrolysis of a typical Chinese pyrite-enriched coal [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2023, 45(3): 9432-9449.
- [18] WANG B, CAO Y, LI J, et al. Migration and redistribution of sulfur species during chemical looping combustion of coal with CuFe_2O_4 combined oxygen carrier [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8499-8510.
- [19] WANG B, YAN R, ZHAO H, et al. Investigation of chemical looping combustion of coal with CuFe_2O_4 oxygen carrier [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 3344-3354.
- [20] 李旭刚, 王维, 李君, 等. 脱硫渣- CuFe_2O_4 混合载氧体煤化学链燃烧性能 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(06): 105-114.
- LI Xugang, WANG Wei, LI Jun, et al. Combustion performance of desulfurized slag - CuFe_2O_4 mixed oxygen carrier in coal chemical chain [J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(6): 105-114.
- [21] 王保文, 刘同庆, 张港, 等. CuFe_2O_4 改性脱硫渣氧载体与褐煤的反应特性 [J]. *化工进展*, 2023, 42(6): 2884-2894.
- WANG Baowen, LIU Tongqing, ZHANG Gang, et al. Reaction characteristics of CuFe_2O_4 modified desulfurization slag oxygen carrier with lignite [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*. 2023.42(6): 2884-2894.
- [22] LUO M, QIN Y, CAI J, et al. Sulfur release and migration characteristics in chemical looping combustion of high-sulfur coal [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 151: 1-9.
- [23] LIU L, LI Z, LI Z, et al. Perovskite oxygen carrier with chemical memory under reversible chemical looping conditions with and without SO_2 during reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130417.
- [24] CHEN C, TANG Y, GUO X. Comparison of structural characteristics of high-organic-sulfur and low-organic-sulfur coal of various ranks based on FTIR and Raman spectroscopy [J]. *Fuel*, 2022, 310: 122362.

