

添加剂影响 CaO 固硫反应活性的动力学分析

韩奎华, 赵建立, 路春美, 王永征, 赵改菊, 程世庆

(山东大学能源与动力工程学院, 济南 250061)

摘要: 采用热分析法研究了 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 MnCO_3 作为添加剂对 CaO 固硫反应过程的影响, 用等效粒子模型对固硫反应过程进行表征, 求得了其固硫反应动力学参数. 结果表明: MnCO_3 与 Fe_2O_3 对 CaO 固硫反应的作用机理相同, 能提高固硫反应速率常数、产物层有效扩散系数和钙的转化率. 通过计算等动力学温度、活化能大小可以判断添加剂对固硫反应活性影响的趋势, 但不能准确衡量添加剂对固硫反应活性的贡献; 对应温度下的反应速率常数和产物层有效扩散系数更能准确反映添加剂对固硫反应的影响大小. 非化学计量金属氧化物通过高温下氧离子、金属离子较强的扩散特性来催化固硫表面化学反应和促进产物层扩散反应. 根据不同添加剂的作用机理和对固硫反应的不同控制阶段的影响规律, 针对添加剂发挥作用的温度特性和化学反应计量关系复合掺入添加剂, 可进一步提高固硫剂转化率.

关键词: 添加剂; CaO; 固硫反应; 动力学

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0219-05

Kinetic Analysis of Additive Effect on Desulfurization Activity

HAN Kuí-hua, ZHAO Jian-li, LU Chun-mei, WANG Yong-zheng, ZHAO Gǎi-ju CHENG Shì-qing

(School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jí nan 250061, China)

Abstract: The additive effects of Al_2O_3 , Fe_2O_3 and MnCO_3 on CaO sulfation kinetics were investigated by thermogravimetric analysis method and modified grain model. The activation energy (E_a) and the pre-exponential factor (k_0) of surface reaction, the activation energy (E_p) and the pre-exponential factor (D_0) of product layer diffusion reaction were calculated according to the model. Additions of MnCO_3 can enhance the initial reaction rate, product layer diffusion and the final CaO conversion of sorbents, the effect mechanism of which is similar to that of Fe_2O_3 . The method based isokinetic temperature T_s and activation energy can not estimate the contribution of additive to the sulfation reactivity, the rate constant of the surface reaction (k), and the effective diffusivity of reactant in the product layer (D_s) under certain experimental conditions can reflect the effect of additives on the activation. Unstoichiometric metal oxide may catalyze the surface reaction and promote the diffusivity of reactant in the product layer by the crystal defect and distinct diffusion of cation and anion. According to the mechanism and effect of additive on the sulfation, the effective temperature and the stoichiometric relation of reaction, it is possible to improve the utilization of sorbent by compounding more additives to the calcium-based sorbent.

Key words: additive; CaO; desulfurization reaction; kinetics

钙基固硫剂与燃煤排放的 SO_x 的固硫反应为一典型气固反应, 它是由反应气体在固硫剂颗粒孔内扩散 SO_2 与 CaO 进行表面化学反应以及固体产物层内扩散等 3 个过程的耦合. 前人围绕改善钙基固硫剂微观结构特性^[1~7]、反应动力学特性^[8,10]、产物特性^[11,12]进行了大量研究. 其中, 固硫剂掺入添加剂成为改善固硫反应的有效途径. 添加剂作用固硫反应的机理复杂, 目前对添加剂影响固硫反应活性的依据研究较少, 在采用废弃物研制复合固硫剂时缺乏可行依据. 本文对几种添加剂影响 CaO 固硫反应的动力学特性进行试验研究, 期望为选择添加剂、评判添加剂改善固硫活性提供依据和方法.

1 材料与方法

试验用样品均为分析纯试剂, 添加剂 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 MnCO_3 在复合固硫剂中的质量分数为

2%, 采用机械混合方法制备复合固硫剂. 固硫反应动力学实验在北京光学仪器厂生产的 LCT-2 型差热天平中进行^[1], 实验用样品质量为 (10 ± 0.2) mg (以排除粒间内扩散影响), 平均粒径为 200 μm , 实验所用模拟烟气组分: $\varphi_{\text{CO}_2} = 15\%$, $\varphi_{\text{O}_2} = 5\%$, $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.296\%$, 氮气为平衡气. 气体流速 $0.93 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \sim 1.19 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (以排除气膜扩散影响), 实验温度 $800 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

固硫剂中氧化钙的转化率, 计算公式为:

$$x = \frac{\Delta m \cdot M_{\text{CaO}}}{m_0 \cdot W_{\text{CaO}} \cdot (M_{\text{CaSO}_4} - M_{\text{CaO}})} \quad (1)$$

式中, m_0 , 固硫剂的初始质量; Δm , 反应后固硫剂增

收稿日期: 2005-03-03; 修订日期: 2005-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(59976019), 山东省自然科学基金项目(Y2003F07)

作者简介: 韩奎华(1978~), 男, 博士研究生, 主要从事燃烧与污染物控制研究, E-mail: hkh@mail.sdu.edu.cn

重; M_{CaSO_4} , CaSO_4 摩尔质量; M_{CaO} , CaO 摩尔质量; W_{CaO} , 固硫剂中 CaO 的质量分数.

2 结果与讨论

2.1 添加剂对钙转化率的影响

不同添加剂对氧化钙固硫的主要作用机理不同, 根据前人研究^[13]主要表现在 3 个方面: 对钙基固硫剂煅烧微观特性的影响, 如孔隙率、比表面积、孔分布和结构特性; 对固硫本征反应的催化作用和对固硫产物层扩散的促进作用, 如对反应活化能和产物层有效扩散系数的改变; 改变固硫产物形式, 高温下生成难分解的含钙硫的复盐. 尽管作用机理不同, 但作用结果可采用最终固硫剂利用率、反应速率常数、产物层扩散系数等评判. 图 1(a)、(b) 和 (c) 分别示出了在 800 °C、900 °C 和 1000 °C 下 3 种添加剂对 CaO 固硫的影响. Fe_2O_3 、 MnCO_3 对 CaO 固硫有较大的促进作用, 而 Al_2O_3 作用微弱. 在 1000 °C 下, 掺入铁、锰、铝化合物的固硫剂的最终钙转化率分别为 66.5%、67.8% 和 57.6%, 前两者比无添加剂的 CaO 的转化率分别提高了 6.5% 和 8%, 后者降低了约 3%.

2.2 固硫反应动力学模型

CaO 的固硫过程可采用等效粒子模型^[9, 10, 14, 15]表述, 颗粒由许多实心小粒子组成, 气体通过颗粒空隙扩散至粒子表面, 粒子反应符合未反应收缩核模型. 收缩核模型认为气固反应是在产物与反应物之间的界面上进行, 固体产物层厚度随时间延长而增加, 反应初期, 粒子表面产物层较薄, 反应处于化学反应控制阶段; 随时间增长, 产物层厚度增加, 反应处于扩散控制阶段. 模型的积分表达式:

表面化学反应控制阶段:

$$t = A_1 + AG_{\text{fp}}(x) \quad (2)$$

产物层固体扩散控制阶段:

$$t = B_1 + BP_{\text{fp}}(x) \quad (3)$$

$$\text{其中, } A = \frac{c_{\text{SO}_2} R_p}{k c_{\text{AO}}} \quad (4)$$

$$B = \frac{c_{\text{SO}_2} R_p^2}{6bD_s c_{\text{AO}}} \quad (5)$$

$$G_{\text{fp}}(x) = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (6)$$

$$P_{\text{fp}}(x) = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \quad (7)$$

其中动力学参数分别用 Arrhenius 方程表示为:

$$k = k_0 e^{-E_a/R_g T} \quad (8)$$

$$D_s = D_0 e^{-E_p/R_g T} \quad (9)$$

式中, t , 反应时间, min; c_{AO} , SO_2 气体浓度, $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$; c_{SO_2} , 固硫剂中 CaO 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$; R_p , 颗粒原始半径, cm; $G_{\text{fp}}(x)$, 表面反应控制阶段转化率对应函数; $P_{\text{fp}}(x)$, 产物层固体扩散控制阶段转化率对应函数; k , 表面反应速率常数, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$; k_0 , 指前因子, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$; x , 固硫剂中 CaO 的转化率; E_a , 反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A_1 、 B_1 , 时间校正因子, min; b , 反应计量系数; D_s , 有效扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$; D_0 , 与 D_s 对应的指前因子, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$; E_p , 扩散活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R_g , 气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

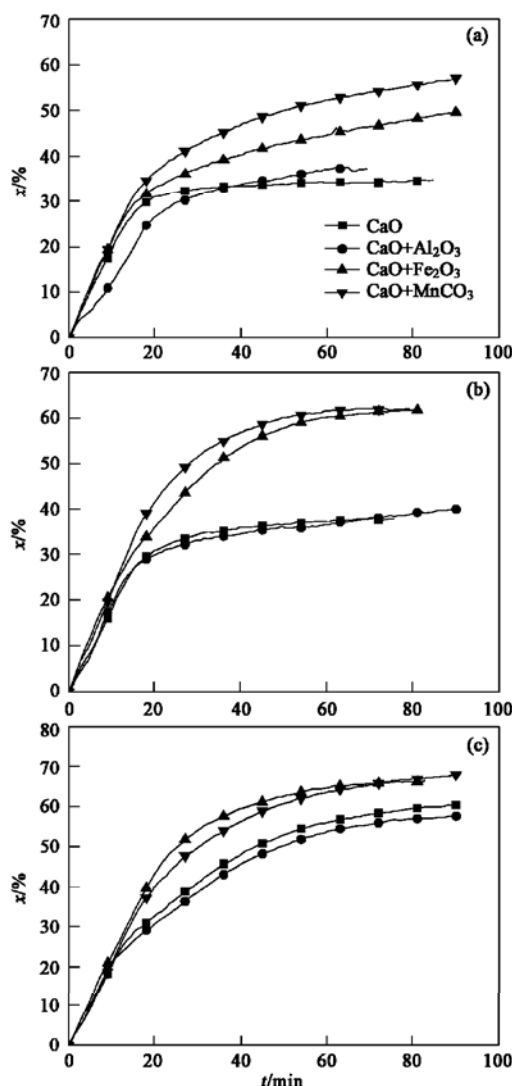


图 1 添加剂对 CaO 固硫的影响

Fig. 1 Effect of additives on the sulfation of CaO

2.3 动力学参数与固硫活性评判

按 (6)、(7) 分别计算不同温度下 $G_{\text{fp}}(x)$ 、 $P_{\text{fp}}(x)$, 根据 (2)、(3) 式对 $G_{\text{fp}}(x)-t$ 、 $P_{\text{fp}}(x)-t$ 关系

进行线性拟合, 拟合常数 $R > 0.951$, 得到直线斜率 $1/A$, 再根据 (4)、(5) 式对 $\ln(1/A)-1/T$ 、 $\ln(1/B)-1/T$ 关系进行线性拟合 (拟合常数

$R > 0.986$), 如图 2. 由直线的斜率和截距分别求得表面化学反应活化能 E_a 及其指前因子 k_0 、产物层固体扩散反应活化能 E_p 及其指前因子 D_0 , 见表 1.

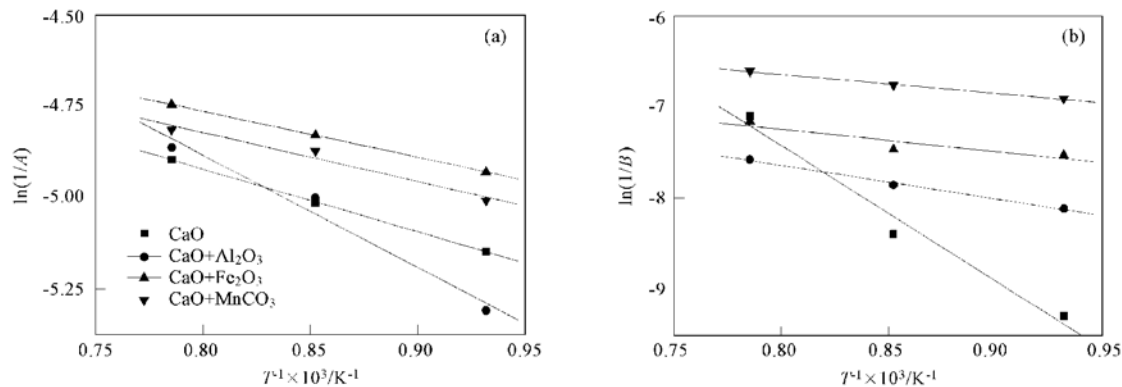


图 2 不同固硫反应的 $\ln(1/A)-1/T$ 、 $\ln(1/B)-1/T$ 相关性
Fig. 2 $\ln(1/A)-1/T$, $\ln(1/B)-1/T$ of different sulfation

分析表 1, 在表面化学反应阶段, Al₂O₃ 提高了 E_a 、 k_0 , 铁、锰化合物不同程度降低了 E_a 、 k_0 ; 在产物层扩散反应阶段 3 种添加剂都不同程度的降低了 E_p 、 D_0 . 由于动力学中补偿效应, 仅根据活化能难以准确评判添加剂对固硫活性的影响. 为了准确评判固硫活性, 计算具体温度下固硫反应的表面化学反应速率常数 k 和产物层扩散反应 D_s , 见表 2.

表 1 固硫反应不同控制区的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of sulfation in different control regions				
样品	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	k_0 / $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	E_p / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D_0 / $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
CaO	14.24	156.96	123.08	1 543.36
CaO+ Al ₂ O ₃	25.52	408.87	30.50	0.14
CaO+ Fe ₂ O ₃	10.45	115.97	20.29	0.085
CaO+ MnCO ₃	11.10	120.31	17.05	0.12

表 2 不同反应温度的 k 和 D_s

Table 2 k and D_s at different temperatures			
样品	温度/K	$k / \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	$10^4 D_s / \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
CaO	1 073	31.81	15.73
	1 173	36.45	50.98
	1 273	40.88	137.39
CaO+ Al ₂ O ₃	1 073	23.39	46.56
	1 173	29.85	62.32
	1 273	36.66	79.67
CaO+ Fe ₂ O ₃	1 073	35.95	87.10
	1 173	39.73	105.74
	1 273	43.21	124.52
CaO+ MnCO ₃	1 073	34.67	178.06
	1 173	38.55	209.57
	1 273	42.15	240.43

对比表 2 中数据与图 1 固硫曲线, 可以看出, 表面化学反应速率常数 k 和产物层有效扩散系数 D_s 应与固硫剂不同时刻钙转化率相吻合. Al₂O₃ 在对 CaO 固硫表面化学反应有一定的抑制作用, 而在 800 ℃~ 900 ℃时, 能促进产物层的扩散, 这可能由于改变了 CaO 孔隙特性, 而在 1 000 ℃下, 削弱了产物层扩散反应, 主要由于抑制了 Ca²⁺ 通过产物层 CaSO₄ 向外扩散. 铁、锰化合物对 CaO 固硫表面化学反应有一定催化作用. 碳酸锰在高温下分解生成 MnO 和 Mn₂O₃^[16]. 在扩散反应阶段, MnO、Mn₂O₃ 与 Fe₂O₃ 的作用相似, 锰化合物对产物层扩散反应有明显促进作用, 说明锰的氧化物是一种较好的固硫添加剂.

除了直接计算 k 、 D_s 来判定固硫反应活性或评判添加剂的作用, 郭汉贤提出了根据等动力学温度判别活性的方法^[17], 即反应温度 $T < T_s$ 时, 活化能 E 越小, 速率常数 k 越大; 温度 $T > T_s$ 时, 活化能 E 越大, 速率常数 k 越大. 根据表 1 中动力学参数对 $\ln k_0-E_a$ 和 $\ln D_0-E_p$ 作图, 见图 3. 表面化学反应阶段和产物层固体扩散反应阶段, 指前因子的对数值与其对应的活化能成线性关系, 线性回归结果:

$$\ln k_0 = 3.8626 + 0.0842 E_a \quad (R = 0.9999) \quad (10)$$

$$\ln D_0 = -4.2769 + 0.0938 E_p \quad (R = 0.9955) \quad (11)$$

根据上式斜率 h 和 $T_s = 1/hR_g$, 分别求得表面化学反应控制区与产物层扩散控制区的等动力学温

度 T_s 分别为 1 155 ℃、1 009 ℃, 而实验温度 800 ℃~1 000 ℃, 无论化学反应控制阶段, 还是产物层固体扩散控制阶段, 实验温度均小于 T_s , 则应有 E_a 、 E_p 越小, 反应速率常数 k 、有效扩散系数 D_s 越大, 这与实际计算的 k 、 D_s 值变化趋势(表 2)相吻合。

2.4 添加剂对固硫动力学的影响

添加剂对固硫反应动力学参数影响规律较复杂。前人研究^[9, 10]掺入碱金属盐可降低表面反应活化能 E_a , 增加产物层扩散反应活化能 E_p , 提高了表面反应速率常数 k 和产物层反应扩散系数 D_s 。本研究中 Fe_2O_3 能显著降低固硫反应活化能, 增大固硫反应速率常数和产物层有效扩散系数, 这与人研究相符^[18, 19]。 $MnCO_3$ 能降低 E_a 、 E_p , 也都使 k 、 D_s

增大, 说明与 Fe_2O_3 促进固硫反应的机理相同。前人研究^[8, 10]得出非化学计量氧化物 ZnO 、 V_2O_5 掺入 CaO 也能增大固硫反应的 k 、 D_s 。在本研究中, Al_2O_3 在 1 000 ℃以下对 CaO 固硫影响较小, 对表面化学反应速率有微弱的抑制作用。根据郭锋^[20]对复合硅钙固硫剂的研究, 以机械混合法、沉淀法、溶胶-凝胶法添加 SiO_2 也都不同程度降低了固硫表面反应速率常数 k , 而增加了产物层有效扩散反应系数 D_s , 说明不同掺入方法对固硫剂微观结构改变也能影响到表面反应速率常数, 异种离子掺入有利于产物层固体离子扩散。从改变固硫产物形态角度分析^[11, 12], 如固硫产物 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 、 $CaFe_3(SiO_4)_2OH$ 等, Al_2O_3 、 SiO_2 也是可取的高温固硫添加剂。

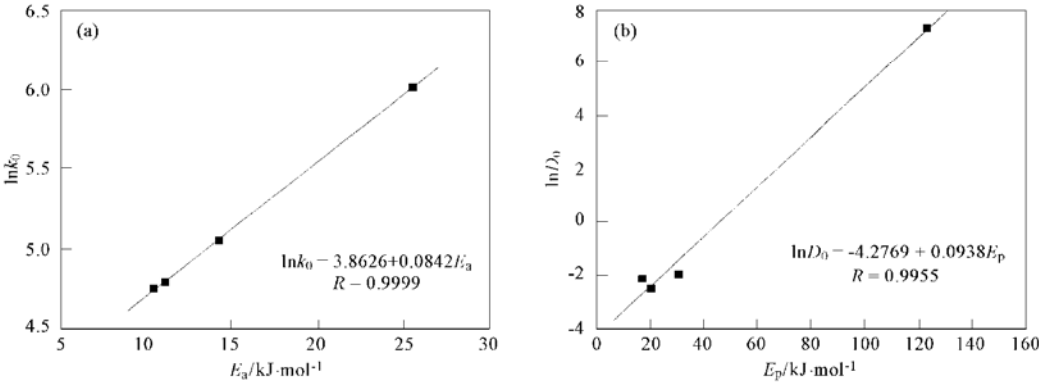


图 3 固硫反应的 $\ln k_0$ E_a 和 $\ln D_0$ E_p 相关性

Fig. 3 $\ln k_0$ E_a and $\ln D_0$ E_p of sulfation reaction

结合添加剂、固硫产物的物化特性分析表明, 碱金属化合物不仅对表面化学反应有较强的催化作用, 还有通过自身低温熔融特性改变固硫剂孔结构特性^[21]、增加晶格缺陷促进产物层扩散、促进形成新的稳定固硫物相的作用^[22]。另外, 阴离子不同的碱金属盐对产物层扩散反应活化能、产物层扩散反应系数影响差异较大^[23], 说明阴离子结构对产物层扩散也有一定的影响, 尚需深入研究。

产物层的扩散反应与离子扩散密切相关。几类金属氧化物中成分离子的自扩散系数如表 3 所示^[24]。分析表中数据, 对固硫反应有利的 Fe_2O_3 、 ZnO 在 1 000 ℃左右就有较好的离子扩散特性, 而 Al_2O_3 、 MgO 在更高的温度下的离子扩散特性仍较弱。说明非化学计量金属氧化物通过高温下氧离子、金属离子较强的扩散特性对催化表面化学反应和促进产物层扩散反应起重要作用。

表 3 金属氧化物的自扩散系数¹⁾

Table 3 Self-diffusion coefficient of metal oxide

物质	扩散离子	扩散系数 $D / cm^2 \cdot s^{-1}$	对应温度 T / K
CaO	$Ca(s, p)$	3.13×10^{13}	1 273
Al_2O_3	$Al(p)$	5.46×10^{14}	1 873
	$O(s)$	1.00×10^{21}	
Fe_2O_3	$Fe(p)$	2.00×10^{23}	1 273
	$O(p)$	4.39×10^{32}	
ZnO	$Zn(s)$	1.59×10^{13}	1 273
	$O(s)$	1.13×10^{38}	1 373
Fe_3O_4	$Fe(s)$	1.53×10^{20}	1 273
MgO	$Mg(s)$	5.09×10^{10}	1 673
	$O(s)$	3.48×10^2	

1) 表中 s: 单晶体; p: 多晶体

另外, 添加剂掺入量、添加剂发挥作用的温度对固硫反应也有较大影响, 如碱金属在贝壳中含量对其煅烧固硫性能就有明显的影响, 碱金属质量分数大的贝壳煅烧后平均孔径较大, 比表面积较小, 相比

初始表面反应速率较小^[1]。Wang 等^[25]采用 Na_2CO_3 溶液改良固硫剂特性时,从改变孔结构、比表面积和晶格畸变度等角度分析,添加剂也存在最佳掺入量。可见,根据不同添加剂的作用机理和对固硫反应的不同控制阶段的影响规律,针对添加剂发挥作用的温度特性和化学反应计量关系复合掺入添加剂,有望进一步提高固硫剂转化率。

3 结论

(1) MnCO_3 与 Fe_2O_3 对 CaO 固硫反应的作用机理相同,能提高固硫反应速率常数、产物层有效扩散系数和最终钙转化率,可作为添加剂用以改善钙基固硫剂的固硫反应。

(2) 根据等动力学温度、活化能大小可以判断添加剂对固硫反应活性影响的趋势,但不能准确衡量添加剂的对固硫反应活性的贡献,对应温度下的反应速率常数和产物层有效扩散系数更能准确反映添加剂对固硫反应活性的影响大小。

(3) 非化学计量金属氧化物借助高温下氧离子、金属离子较强的扩散特性来催化固硫表面化学反应和促进产物层扩散反应。

(4) 根据不同添加剂的作用机理和对固硫反应的不同控制阶段的影响规律,针对添加剂发挥作用的温度特性和化学反应计量关系复合掺入添加剂,可进一步提高固硫剂转化率。

参考文献:

- [1] 程世庆, 骆仲决, 施正伦, 等. 脱硫剂微观结构对脱硫性能的影响[J]. 环境科学, 2003, **24**(4): 131~ 135.
- [2] Gullett B K, Bruce K R. Pore distribution changes of calcium based sorbents reacting with sulfur dioxide[J]. *AIChE J.*, 1987, **33** (10): 1719~ 1726.
- [3] Wei S H, Mahuli S K, Agnihotri R, Fan L S. High surface area calcium carbonate: Pore structural properties and sulfation characteristics[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**: 2141~ 2148.
- [4] Laursen K, Duo W, Grace J R, Lim J. Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones[J]. *Fuel*, 2000, **79**: 153~ 163.
- [5] 湛伦建, 张佳丽, 李小军, 等. 固硫剂微观结构的研究[J]. 煤炭学报, 2003, **28**(4): 428~ 432.
- [6] 刘妮, 程乐鸣, 骆仲决, 等. 钙基吸收剂微观结构特性及其反应性能[J]. 化工学报, 2004, **55**(4): 635~ 639.
- [7] 马奕, 曹欣玉, 程军, 等. 高温燃煤脱硫添加剂的煅烧特性及孔隙特性研究[J]. 煤炭学报, 2003, **28**(2): 173~ 177.
- [8] Kocaefe D, Karman D, Steward F R. Interpretation of the sulfation rate of CaO , MgO , and ZnO with SO_2 and SO_3 [J]. *AIChE J.*, 1987, **33**: 1835~ 1843.
- [9] 武增华, 寇鹏, 邱新平, 等. 催化剂对 CaO 固硫反应动力学的影响[J]. 化学学报, 2000, **58**(11): 1316~ 1321.
- [10] 武增华, 许玲, 王立新. 催化剂对 CaO 固硫反应活性的影响研究[J]. 化学学报, 2001, **59**(11): 1914~ 1918.
- [11] 林国珍, 肖佩林, 王庆广, 等. 型煤高温固硫终产物 Ca-Fe-S-Si-O 体系的表征[J]. 环境科学, 1994, **15**(3): 15~ 17.
- [12] 武增华, 姚绍军, 等. 氧化物添加剂对 CaSO_4 高温稳定性的影响[J]. 煤炭转化, 2002, **25**(2): 71~ 73.
- [13] 武增华, 许玲, 陈昌和. 添加剂对氧化钙固硫催化作用的机理探讨[J]. 煤炭转化, 2000, **23**(3): 72~ 76.
- [14] Ramachandran P A, Doraiwamy L K. Modeling of noncatalytic gas-solid reactions[J]. *AIChE J.*, 1982, **28**: 881~ 900.
- [15] 郭汉贤. 应用化工动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 472~ 479.
- [16] 陆昌伟, 奚同庚. 热分析质谱法[M]. 上海: 上海科技文献出版社, 2002. 57~ 58.
- [17] 郭汉贤, 樊惠玲, 李彦旭. 金属氧化物脱硫/固硫反应动力学中的补偿效应[J]. 化学学报, 2002, **60**(10): 1806~ 1810.
- [18] 张良全, 成思危, 严瑞. Fe_2O_3 对型煤固硫作用的机理探讨[J]. 环境科学, 1997, **18**(1): 65~ 68.
- [19] 陈亚非, 高翔, 骆仲决, 等. 金属氧化物对 Ca(OH)_2 脱硫影响的研究[J]. 工程热物理学报, 1997, **18**(4): 517~ 520.
- [20] 郭峰, 武增华, 崔爱莉, 等. 复合钙硅固硫剂的固硫反应动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, **24**(1): 100~ 104.
- [21] 周俊虎, 范浩杰, 姚强, 等. 氧化钙燃烧固硫添加剂的研究[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(3): 284~ 288.
- [22] 傅勇, 林国珍, 庄亚辉. 型煤燃烧固硫的钠离子效应[J]. 环境化学, 1994, **12**(4): 492~ 497.
- [23] 邱新平, 刘金权, 武增华. 氧化钙固硫反应动力学中的计算机模拟碱金属离子效应[J]. 计算机与应用化学, 2002, **19**(5): 535~ 539.
- [24] 董万堂, 董绍俊. 无机固态反应[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 42~ 48.
- [25] Wang C B, Shen X L, Xu Y Q. Investigation on sulfation of modified Ca -based sorbent[J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, **79**: 121~ 133.