

CO₂ 煅烧气氛下合成钙基吸收剂的循环反应特性试验

王 琴, 唐 强

(重庆大学 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘 要: 在热重分析仪内研究了 CO₂ 煅烧气氛对新型 CaO/MgO (75 wt% /25 wt%) 和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ (75 wt% /25 wt%) 吸收剂循环反应特性的影响。结果表明: 两种新型合成吸收剂在 CO₂ 气氛下的循环转化率和循环稳定性均明显高于常见的吸收剂。在 3 种不同煅烧温度下, CO₂ 煅烧气氛下的两种吸收剂的循环转化率均明显高于 N₂ 气氛: 对于吸收剂 CaO/MgO, 当煅烧温度为 900 °C 时, CO₂ 气氛下 12 次循环中的最大循环转化率比 N₂ 气氛下高 7%; 对于吸收剂 CaO/Ca₉Al₆O₁₈, 当煅烧温度为 900 °C 时, CO₂ 气氛下 12 次循环中的最大循环转化率比 N₂ 气氛下高 25%。在 CO₂ 煅烧气氛下, 煅烧温度对 CaO/MgO 吸收剂循环稳定性的影响不大。CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂的循环稳定性和循环转化率都随着煅烧温度的升高而降低。CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂在 N₂ 煅烧气氛下发生了自活化。CO₂ 煅烧气氛对两种合成吸收剂循环转化率的影响主要体现在化学反应控制阶段。

关 键 词: 钙基吸收剂; 自活化; CO₂; 循环转化率

中图分类号: TK16 文献标识码: A

引 言

对于常规的钙基吸收剂来说, 由于反应过程中的烧结和磨损, 导致吸收剂的循环转化率随循环次数的增加而迅速降低, 甚至降到初始值的 8%^[1]。CO₂ 煅烧气氛是影响吸收剂碳酸化反应的重要因素^[2-3]。在高浓度 CO₂ 煅烧气氛中, 煅烧反应速率很慢^[4-6], 且对应的煅烧温度升高, 吸收剂烧结加剧^[7-9]。为了减少烧结对钙基吸收剂的影响, 可以在 CaO 中添加稳定性物质作为载体^[10]。不同载体对吸收剂吸收效果的影响不同, 其中以 Al₂O₃ 和 MgO 为载体的吸收剂效果最佳^[11]。

在煅烧气氛为 N₂ 条件下, 新型 CaO/MgO (75wt% / 25wt%) 和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ (75wt% / 25wt%) 吸收剂在循环转换率和循环稳定性要好于其它吸收剂^[12]。在利用钙基吸收剂捕集 CO₂ 的过程中, 为了得到较

高纯度的 CO₂, CaCO₃ 分解需要在 CO₂ 气氛下进行。目前, 对这两种合成吸收剂在 CO₂ 煅烧气氛下循环反应特性的研究还不够全面, 因此本研究主要考察 CO₂ 对合成吸收剂循环反应特性的影响。

1 实验介绍

1.1 实验系统与实验条件

热重分析实验选用德国耐驰公司生产的 STA 409 PC 热分析仪。实验反应条件: 碳酸化温度 650 °C, 煅烧反应温度分别为 850、900 和 950 °C; 碳酸化反应和煅烧反应的气体总流量都为 100 mL/min, 其中碳酸化反应通入体积分数为 20% 的 CO₂ 和 80% 的 N₂; 煅烧气氛分比为 100% N₂ 和 100% CO₂。反应压力为常压, 升温速率为 20 °C/min; 碳酸化时间为 30 min, 煅烧时间为 10 min。循环次数为 12。

1.2 实验样品制取

合成吸收剂 CaO/MgO (75% /25%) 和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ (75% /25%): 将葡萄糖酸钙和葡萄糖酸镁 (或 L-乳酸铝) 分别放入蒸馏水中溶解, 边加热边搅拌, 以提高其溶解速率。将溶解后的两种溶液混合, 在 45 °C 温度下搅拌 60 min。随后将溶液放入温度设定为 110 °C 的干燥箱内进行干燥, 直到水分完全蒸发。再将干燥后的含钙及金属盐的固体放入马弗炉中, 在 900 °C 下煅烧 30 min。

1.3 实验数据处理

第 n 次循环在 t 时刻吸收剂的循环转化率定义为:

$$x(n, t) = \frac{m_t^n - m_0}{0.5893 \times m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 —吸收剂第 1 次吸收反应前吸收剂的质量; m_t^n —第 n 次循环在 t 时刻吸收剂的质量。

收稿日期: 2013 - 03 - 08; 修订日期: 2013 - 05 - 23

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(2009BA6067)

作者简介: 王 琴(1987 -), 女, 重庆铜梁人, 重庆大学硕士研究生。

2 实验结果与分析

2.1 吸收剂种类对循环反应特性的影响

图1 是不同吸收剂在 CO₂煅烧气氛下的循环转化率。进行每个循环时,先在 650 °C 下通入体积分数为 20% CO₂ 进行 30 min 碳酸化反应,然后通入 100% CO₂ 在 850 °C 下煅烧 10 min。

各种吸收剂在 CO₂煅烧气氛下,随着循环反应次数的增加,其循环转化率都随着循环次数的增加而迅速下降。从图1可见,CaO/MgO 吸收剂和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂的循环转化率和循环稳定性都高于常见钙基吸收剂;两种合成吸收剂经历 12 个循环后仍拥有较高的循环转化率。图2 是 CaO/MgO 和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂在煅烧温度为 900 °C,煅烧气氛分别在 N₂ 和 CO₂ 气氛煅烧条件下的循环吸收特性。两种吸收剂在 CO₂煅烧气氛下的循环转化率高干在 N₂ 气氛下的循环转化率。其中 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂在 N₂ 气氛下发生了自活化,在开始几个循环内其循环转化率随着循环反应次数的增加而有小幅度的提高。

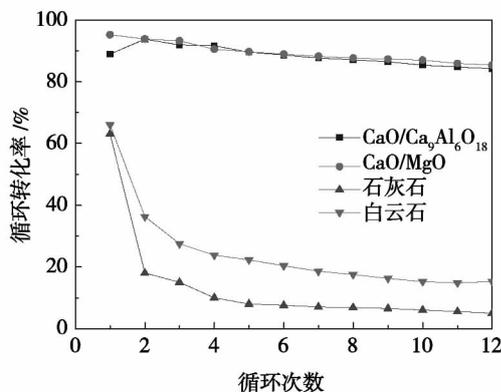


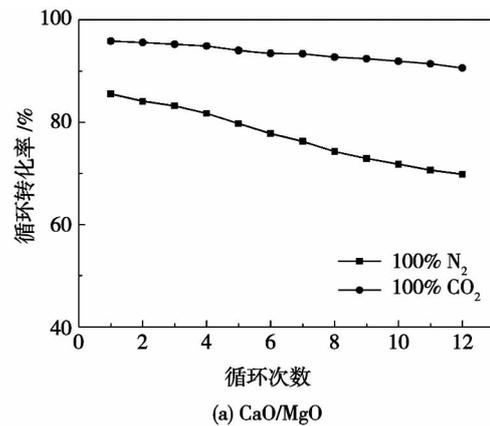
图1 自制吸收剂与常见钙基吸收剂循环吸收特性的比较

Fig. 1 Comparison of the cyclic absorption characteristics of a self-prepared absorbent and commonly-seen Ca-based absorbents

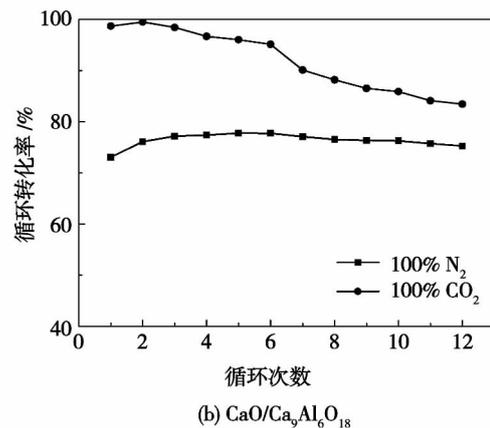
2.2 煅烧气氛和煅烧温度对循环反应特性的影响

煅烧气氛和煅烧温度对 CaO/MgO 吸收剂循环转化率的影响如图3所示。在 N₂ 气氛下,CaO/MgO 吸收剂的循环转化率随循环反应次数的增加而降低,且煅烧温度越高,转化率下降的速度越快,循环稳定性越差。煅烧温度为 850 °C 时,循环转化率下

降的幅度较小,煅烧温度为 900 °C 时次之,煅烧温度升高到 950 °C 时,吸收剂的循环转化率下降速度最大,12 个循环后循环转化率从初始值的 93% 下降到 76%。在 CO₂ 气氛煅烧条件下,煅烧温度对循环稳定性的影响不大,但随着煅烧温度升高,CaO/MgO 吸收剂的循环转化率有小幅度提高,当煅烧温度由 850 °C 升高到 950 °C 时,经历 12 个循环后,CaO/MgO 吸收剂的循环转化率由 88% 提高到 92%。



(a) CaO/MgO



(b) CaO/Ca₉Al₆O₁₈

图2 自制合成吸收剂的循环反应特性

Fig. 2 Cyclic reaction characteristics of the self-prepared absorbent

比较图3(a)和图3(b)可以发现,煅烧气氛为 CO₂ 与煅烧气氛为 N₂ 时相比,CaO/MgO 的循环转化率和循环稳定性均有所提高。

煅烧气氛和煅烧温度对 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂循环反应特性的影响如图4所示。在 N₂ 气氛下,煅烧温度对吸收剂循环稳定性的影响不大,其循环转化率随着煅烧温度的升高而降低。煅烧温度由 850 °C 升高到 950 °C 时,经历 12 个循环后,CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂的循环转化率由 77% 下降到 68%。当煅烧气氛为 CO₂ 时,吸收剂的循环转化率随循环反应

次数的增加而迅速降低,且温度越高,下降的速度越快,吸收剂的循环稳定性越差。当煅烧温度为 850 °C 时,循环转化率下降的幅度较小,煅烧温度为 900 °C 时次之,当煅烧温度升高到 950 °C 时,吸收剂的循环转化率下降速度最大,经历 12 个循环后,循环转化率从初始值的 95% 下降到 68%。

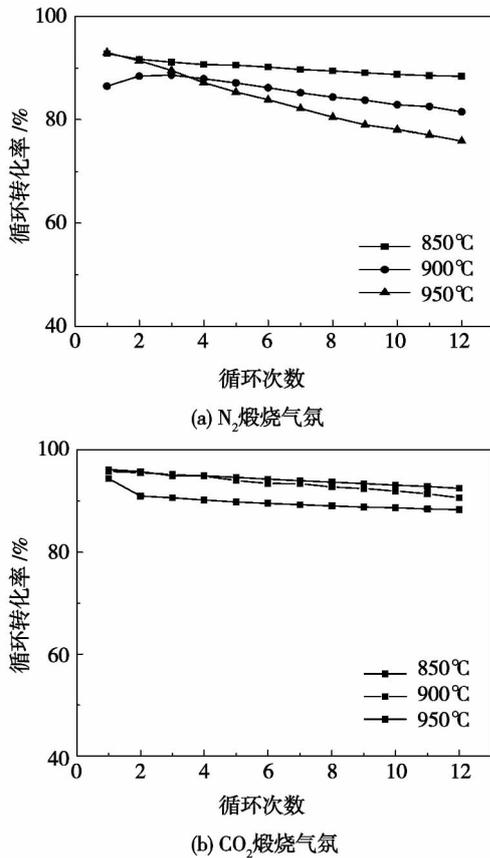


图 3 煅烧温度对 CaO/MgO 吸收剂的影响
Fig. 3 Influence of the incineration temperature on the CaO/MgO absorbent

CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂在 CO₂ 煅烧气氛下的循环转化率明显高于吸收剂在 N₂ 气氛下的循环转化率,但循环稳定性较差。

从图 4 (a) 可以看到, CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂在 N₂ 气氛下的前 4、5 个循环内,转化率随循环反应次数的增加而提高,发生了自活化。其中,当煅烧温度为 900 °C 时,在前 5 个循环内,吸收剂转化率由 73% 提高到 78%,在随后的 7 个循环中,转化率一直维持在 75% 左右;在 850 和 950 °C 煅烧温度下,吸收剂在前 4 个循环内转化率也分别有小幅提高。自活化产生的原因主要是吸收剂制备过程中在颗粒内部形成了一种比较稳定的骨架结构,这种骨架结

构可以保护吸收剂不被烧结。但是这种骨架结构在循环吸收和煅烧过程中很容易发生改变。在初始几个循环吸收剂转化率不高,是因为离子扩散形成的坚硬的骨架结构活性不高。随着吸收剂吸收和煅烧反应的不断进行,体积扩散增强,导致这种稳定的骨架结构活性从外到内逐渐增强,循环转化率也就逐渐提高了。随后的循环中,由于产物层的形成和烧结导致吸收剂活性逐渐降低。

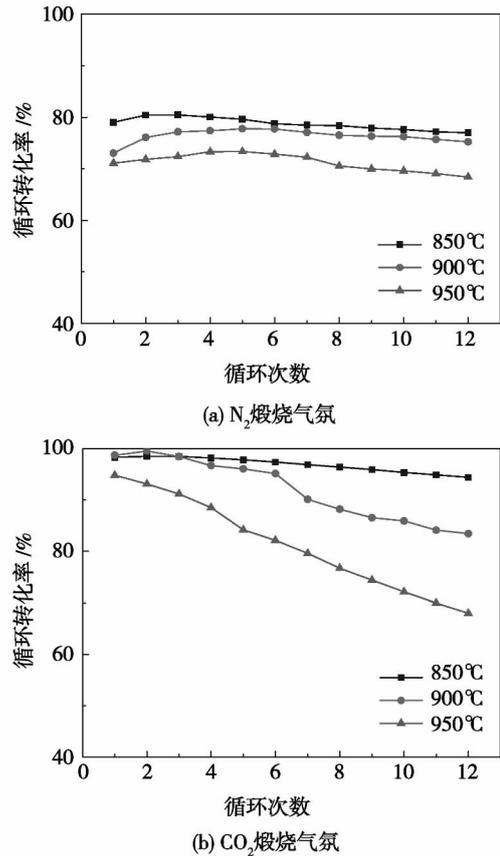
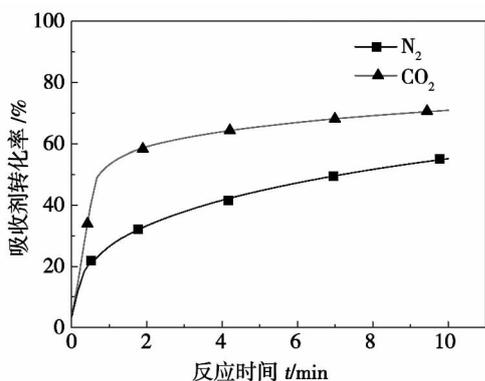


图 4 煅烧温度对 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂的影响
Fig. 4 Influence of the incineration temperature on the CaO/Ca₉Al₆O₁₈ absorbent

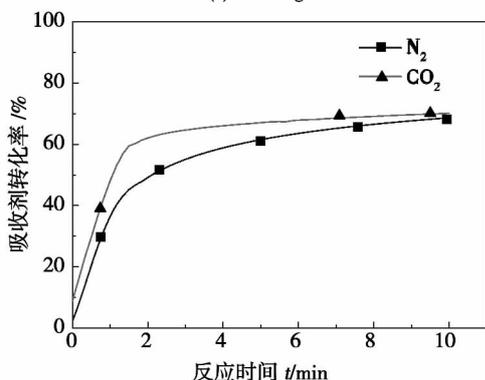
2.3 吸收剂转化率随时间的变化

图 5 是 CaO/MgO 和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 两种吸收剂在煅烧温度为 950 °C 时转化率随时间的变化情况。吸收剂在 CO₂ 煅烧气氛下的转化率高干在 N₂ 气氛下的转化率。高浓度 CO₂ 对吸收剂转化率的影响主要表现在化学反应控制阶段。在产物层扩散控制阶段, CO₂ 煅烧气氛对吸收剂的转化率的影响较小。这主要是因为,在高浓度 CO₂ 煅烧气氛下,相比于 N₂ 气氛,吸收剂颗粒不容易发生烧结,而烧结致使吸收剂颗粒微观孔隙结构发生变化以及比表面积减

小。如图 6 和图 7 所示,当煅烧温度为 950 °C 时两种吸收剂在 N₂ 气氛下的烧结程度要明显比 CO₂ 煅烧气氛下严重。特别是 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 在 N₂ 气氛下循环煅烧后已经烧结成块,表面较为平整;而在 CO₂ 气氛下循环煅烧后吸收剂颗粒还存在一定量的孔隙结构,颗粒表面还很粗糙。吸收剂微观特性的变化主要对化学反应控制阶段吸收剂吸收 CO₂ 起作用。在产物层控制阶段,CO₂ 通过吸收剂颗粒表面的 Ca-CO₃ 产物层向内部扩散,吸收剂颗粒微观结构变化对 CO₂ 的产物层扩散影响很小,所以产物层扩散控制阶段 CO₂ 对吸收剂的转化率的影响较小。



(a) CaO/MgO



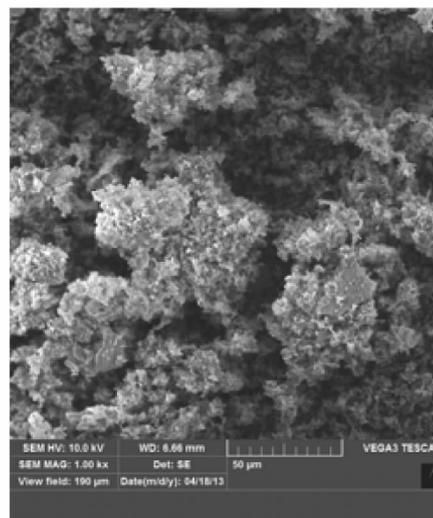
(b) CaO/Ca₉Al₆O₁₈

图 5 吸收剂转化率随时间的变化关系

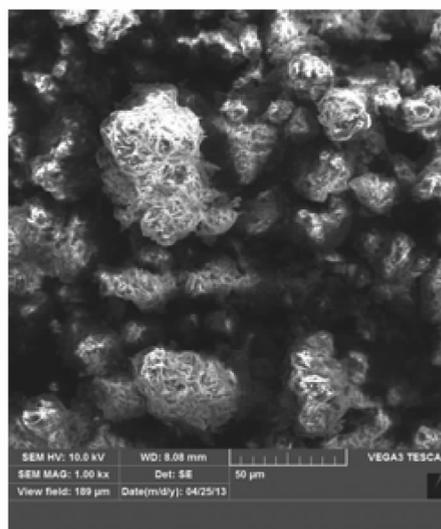
Fig. 5 Changes of the conversion rate of the absorbent with time

3 结 论

(1) 采用葡萄糖酸钙与葡萄糖酸镁(或 L-乳酸铝)制备的钙基 CO₂ 吸收剂在 N₂ 煅烧气氛和 CO₂ 煅烧气氛下的循环转化率和循环稳定性均明显高于常见的吸收剂。



(a) N₂煅烧气氛



(b) CO₂煅烧气氛

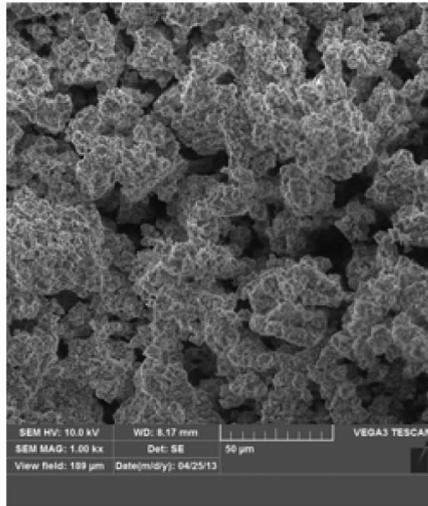
图 6 CaO/MgO 在不同煅烧气氛下的 SEM 表面结构图

Fig. 6 Chart showing the SEM-based surface structure of CaO/MgO under different incineration atmospheres

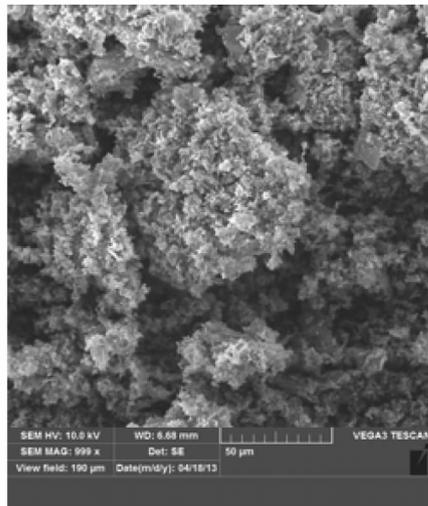
(2) 对于 CaO/MgO 吸收剂,在 CO₂ 煅烧气氛时的循环转化率和循环稳定性均高于在煅烧气氛为 N₂ 时的循环转化率和循环稳定性;对于吸收剂 CaO/MgO,当煅烧温度为 900 °C 时,CO₂ 气氛下 12 次循环中的最大循环转化率比 N₂ 气氛下高 7%;对于吸收剂 CaO/Ca₉Al₆O₁₈,当煅烧温度为 900 °C 时,CO₂ 气氛下 12 次循环中的最大循环转化率比 N₂ 气氛下高 25%。

(3) CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收剂在 N₂ 煅烧气氛下发生了自活化现象。在 CO₂ 煅烧气氛下,CaO/Ca₉Al₆O₁₈

O₁₈吸收剂的循环转化率与煅烧气氛为 N₂时相比有所提高,但循环稳定性降低了。



(a) N₂煅烧气氛



(b) CO₂煅烧气氛

图 7 CaO/Ca₉Al₆O₁₈在不同煅烧气氛下的 SEM 表面结构图

Fig. 7 Chart showing the SEM-based surface structure of CaO/Ca₉Al₆O₁₈ under different incineration atmospheres

(4) 通过研究吸收剂转化率随时间的变化发现,CO₂煅烧气氛对两种合成吸收剂的影响主要发生在化学反应控制阶段,而产物层控制阶段对吸收剂转化率的影响较小。

参考文献:

[1] Grasa G S ,Abanades J C. CO₂ Capture Capacity of CaO in long series of calcination/carbonation cycles [J]. Ind. Eng. Chem. Res. ,

2006 45(26) 8846 – 8851.

[2] 李清辉. CaO 基高温 CO₂ 吸附剂研究 [D]. 杭州: 浙江大学 2007.

LI Qing-hui. Study of the CaO-based high temperature CO₂ absorbent [D]. Hangzhou: Zhejiang University 2007.

[3] 蔡宁生,李振山,黄煌煌. 高活性钙基 CO₂ 吸收剂及其制备方法 [P]. 中国: 200510011232. 8 2005 – 10 – 05.

CAI Ning-sheng ,LI Zhen-shan ,HUANG Huang-huang. Highly active Ca-based CO₂ absorbent and its preparation method [P]. China: 200510011232. 8 2005 – 10 – 05.

[4] Borgwardt R H. Sintering of nascent calcium oxide [J]. Chemical Engineering Science ,1989 (44) :53 – 60.

[5] Borgwardt R H. Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research ,1989 28(4) :493 – 500.

[6] Darroudi T ,Searcy A. Effect of CO₂ pressure on the rate of decomposition of calcite [J]. The Journal of Physical Chemistry ,1981 85 (26) :3971 – 3974.

[7] Abanades J C. The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃ [J]. Chemical Engineering Journal 2002 90(3) :303 – 306.

[8] Fennell P S ,Pacciani R ,Dennis J S ,et al. The effects of repeated cycles of calcination and carbonation on a variety of different limestones as measured in a hot fluidized bed of sand [J]. Energy & Fuels 2007 21(4) :2072 – 2081.

[9] McBride B J ,Zehe M J ,Gordon S. NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species [M]. Cleveland ,Ohio ,US: National Aeronautics and Space Administration 2002.

[10] Wang Y ,Lin S ,Suzuki Y. Study of limestone calcination with CO₂ capture: decomposition behavior in a CO₂ atmosphere [J]. Energy & Fuels 2007 21(6) :3317 – 3321.

[11] 郭名女,张 力,唐 强,杨仲卿. CaO/MgO 和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 吸收 CO₂ 的循环反应特性研究 [J]. 应用基础与工程科学学报 2012(20) :811 – 819.

GUO Ming-nu ,ZHANG Li ,TANG Qiang. Research of the cyclic reaction characteristics of CaO/MgO and CaO/Ca₉Al₆O₁₈ when absorbing CO₂ [J]. Journal of Applied Fundamental and Engineering Science 2012(20) :811 – 819.

[12] 房 凡,李振山,蔡宁生. 钙基 CO₂ 吸收剂循环反应特性的试验与模拟 [J]. 中国电机学报 2009 14(29) :30 – 35.

FANG Fan ,LI Zhen-shan ,CAI Ning-sheng. Experiment and simulation of the cyclic reaction characteristics of Ca-based CO₂ absorbent [J]. Proceedings of China Electric Machinery Engineering 2009 14(29) 30 – 35.

(丛 敏 编 辑)

the variation law of the cyclic strength coefficient K and cyclic strain hardening index n with the cyclic frequency can be fitted by using a power function curve with its coefficient being positive and its exponent being negative. In the process of life loss K and n exhibit a similar variation tendency. In the meantime, to control the strain magnitude and temperature can exercise an important influence on the foregoing three parameters. Finally, the influence of the degradation of the elastic modulus on the life estimation was also analyzed. It has been found that compared with the traditional life estimation method, the life estimation precision after a correction by using the elastic modulus can be obviously enhanced at a relatively low temperature (540 °C) and enhanced not obviously at a relatively high temperature (593 °C). **Key words:** 12Cr purified steel, low cycle fatigue, high temperature, cyclic elastic modulus, life

CO₂煅烧气氛下合成钙基吸收剂的循环反应特性试验 = **Experiment of the Cyclic Reaction Characteristics of Synthesized Calcium-based Absorbent in the CO₂ Calcination Atmosphere** [刊, 汉] WANG Qin, TANG Qiang (Education Ministry Key Laboratory on Low Grade Energy and Utilization Technology, Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2013, 28(6). - 628 ~ 632

In a thermogravimetric analyzer, studied was the influence of the CO₂ calcination atmosphere on the cyclic reaction characteristics of the novel CaO/MgO (75wt% /25wt%) and CaO/Ca₉Al₆O₁₈ (75 wt % /25 wt %) absorbent. It has been found that both cyclic conversion rate and stability of two kinds of the newly synthesized absorbent in the CO₂ atmosphere are obviously higher than those of the commonly-seen absorbents. At three different calcination temperatures, the cyclic conversion rates of two kinds of the above-mentioned absorbent are conspicuously higher than those in the nitrogen atmosphere: for the absorbent CaO/MgO, when the calcination temperature is 900 °C, the maximum cyclic conversion rate during 12 cycles in the CO₂ atmosphere is 7% higher than that in the nitrogen atmosphere. For the absorbent CaO/Ca₉Al₆O₁₈, at the same calcination temperature of 900 °C, the above-mentioned maximum conversion rate is 25% higher than that in the nitrogen atmosphere. In the CO₂ calcination atmosphere, the calcination temperature has little influence on the cyclic stability of the CaO/MgO absorbent. The cyclic stability and conversion rate of the CaO/Ca₉Al₆O₁₈ absorbent will decrease with a rise of the calcination temperature. The CaO/Ca₉Al₆O₁₈ absorbent produces a self activation in the nitrogen calcination atmosphere. The influence of the carbon dioxide calcination atmosphere on the cyclic conversion rates of two kinds of the synthesized absorbent is mainly re-

flected in the chemical reaction control stage. **Key words:** calcium-based absorbent ,self activation ,CO₂ ,cyclic conversion rate

自然通风海水冷却塔填料高度计算方法 = **Method for Calculating the Packing Height Inside a Natural Ventilation Sea Water Cooling Tower** [刊 ,汉] XIE Ying-chun (Engineering College ,China Oceanology University , Qingdao ,China ,Post Code: 266100) ,YANG You-sheng (Key Laboratory on South China Sea Right Protection Technology and Application ,China National Ocean Administration Bureau ,Guangzhou ,China ,Post Code: 510310) , XU Zhen (Key Laboratory on Advanced Energy Source and Power Engineering Thermophysics Research Institute , Chinese Academy of Sciences ,Beijing ,China ,Post Code: 100190) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2013 28(6) . -633 ~637

Based on the Merkel theory ,improved was an air wet ball temperature correction calculation method for calculating the thermal characteristics of sea water cooling towers with a wet ball temperature difference equation relating to the air inlet state being proposed and an analytic calculation method for calculating the packing height in a natural ventilation sea water cooling tower being developed. On this basis ,the influence of the water/gas ratio ,bottom temperature difference and inlet and outlet water temperature at various sea water concentration ratios on the packing height in a sea water cooling tower was analyzed. It has been found that when the concentration ratio is 2 ,the bottom temperature difference will decline from 7℃ to 3 ℃ ,the packing height will rise by about 10% ,the inlet water temperature will increase from 35 ℃ to 45 ℃ and the packing height will drop by about 2% . The bottom temperature difference has a most remarkable influence on the packing height in the sea water cooling tower while the inlet water temperature has almost no influence. **Key words:** sea water cooling tower , packing height , bottom temperature difference

600 MW 燃煤电站太阳能利用集成系统性能研究 = **Study of the Performance of a Solar Energy Utilization Integration System in a 600 MW Coal-fired Power Plant** [刊 ,汉] ZHAO Hong-bin ,BAI Yun (College of Mechanical ,Storage and Transportation Engineering ,China University of Petroleum ,Beijing ,China ,Post Code: 102249) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2013 28(6) . -638 ~643