

钾钠盐类对钙基CO₂吸附剂循环碳酸化的影响

李英杰, 赵长遂, 段伦博, 李庆钊, 梁财

(东南大学能源与环境学院, 江苏省南京市 210096)

Effect of Potassium and Sodium Salts on Cyclic Carbonation of Calcium-based CO₂ Sorbent

LI Ying-jie, ZHAO Chang-sui, DUAN Lun-bo, LI Qing-zhao, LIANG Cai

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: It is unfavorable to CO₂ capture that the carbonation conversion of calcium-based CO₂ sorbent decays sharply as the number of cycles increases during the calcination/carbonation process. The effects of KCl, K₂CO₃, NaCl and Na₂CO₃ as the additive on cyclic carbonation characteristics of CaCO₃ were investigated in the atmospheric calcination/carbonation reactor system. The result shows that CaCO₃ doped with potassium or sodium salts exhibits a substantial decrease in carbonation conversion at initial couple of cycles; however, it displays a slow decay in conversion with number of cycles. The carbonation conversion of CaCO₃ doped with the additive is higher than that of original CaCO₃ after several cycles. Potassium salt has better effect than sodium salt on improving CO₂ cyclic capture capacity of CaCO₃, similarly, potassium or sodium chloride shows better effect than potassium or sodium carbonate. CaCO₃ doped with 0.5%~0.6% of KCl shows the highest cyclic conversion at carbonation temperature of 680~700 °C, and it achieves a conversion of 0.44 after 20 cycles, while original CaCO₃ reaches a conversion of 0.21 at the same reaction conditions. The effect of KCl as the additive on carbonation of CaCO₃ includes two aspects. On the one hand, although KCl decreases specific surface area and pore volume of calcined CaCO₃ at initial cycles, it can maintain specific surface area and pore volume during multiple cycles; on the other hand, KCl increases the void defect concentration in CaCO₃ product layer and then the diffusivity of unreacted Ca ion is maybe increased in product layer. Therefore, CaCO₃ doped with KCl can maintain better carbonation performance during the long-term calcination/carbonation cycles.

KEY WORDS: calcium-based CO₂ sorbent; carbonation; calcination; cyclic CO₂ capture

摘要: 钙基CO₂吸附剂如石灰石在循环煅烧/碳酸化过程中随着循环次数的增加碳酸化转化率迅速衰减,这对CO₂的捕捉极为不利。该文在常压煅烧/碳酸化反应器系统上研究KCl、K₂CO₃、NaCl和Na₂CO₃作为添加剂对CaCO₃循环碳酸化特性的影响。结果表明,在初始循环时,钾钠盐类的添加造成CaCO₃碳酸化转化率的明显衰减,但随着循环次数的增加,添加剂使CaCO₃转化率下降缓慢,反而高于原CaCO₃转化率。钾盐较钠盐对CaCO₃循环捕捉CO₂能力有更好的促进作用,钾/钠氯化物比钾/钠碳酸盐效果更好。在CaCO₃中添加质量比为0.5%~0.6%的KCl,碳酸化温度在680~700℃时,吸附剂能取得最高的循环碳酸化转化率,经20次循环反应后转化率可达0.44,而在相同条件下原CaCO₃转化率仅为0.21。KCl对CaCO₃碳酸化的影响包括两方面。一方面,KCl虽然在初始循环时使CaCO₃煅烧后的比表面积和比孔容减小,但在长期的循环中能够使它们保持稳定;另一方面,KCl能增加反应中碳酸化产物层的缺陷浓度,有可能增大未反应Ca离子通过产物层的扩散率。因此添加了KCl的CaCO₃能够在长期煅烧/碳酸化循环中保持良好的碳酸化性能。

关键词: 钙基CO₂吸附剂; 碳酸化; 煅烧; 循环吸收CO₂

0 引言

钙基吸附剂如石灰石、白云石等的循环煅烧/碳酸化反应是大规模脱除CO₂的有效方法之一。由于钙基吸附剂的廉价而使该方法受到世界各国学者的广泛关注。该方法在煤和生物质的燃烧、气化制氢分离CO₂等领域有着广泛的应用^[1-4]。钙基吸附剂的煅烧/碳酸化循环吸收CO₂过程在双流化床系统上进行^[5-6],在碳酸化反应器内可以将排放烟气中的CO₂浓度降到5%以下,从煅烧反应器排放的CO₂由于高达95%以上可以被回收,如图1所示。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB705806); 江苏省高校研究生科技创新计划项目(JS06059)。

Project Subsidized by the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China (2006CB705806).

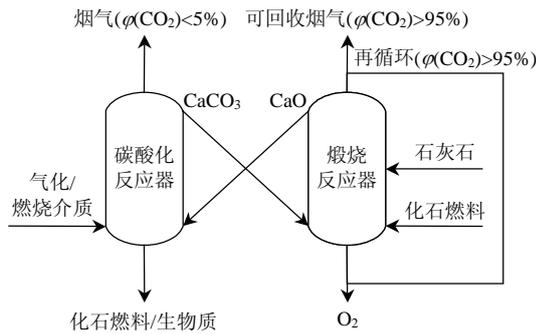


图 1 钙基吸附剂循环煅烧/碳酸化反应分离 CO₂ 示意图

Fig. 1 Schematic plan of calcium-based sorbent calcination/carbonation for CO₂ separation

钙基吸附剂的煅烧反应和碳酸化反应分别如式(1)和(2)所示:



Bhatia 等^[7]认为 CaO 与 CO₂ 发生碳酸化反应时存在 2 个阶段, 首先 CO₂ 从气相扩散到 CaO 颗粒表面发生碳酸化反应, 这是由化学反应控制的快速反应, 被称为快速反应阶段, 然后在形成一定厚度的 CaCO₃ 产物层后碳酸化速率迅速降低, 碳酸化反应转为通过 CaCO₃ 产物层的扩散控制, 被称为慢速反应阶段。在循环煅烧/碳酸化过程中钙基吸附剂易发生烧结, 导致其碳酸化转化率随着循环次数的增加而迅速衰减^[8-10], 这对碳酸化反应是极为不利的。Grasa 等^[11]在大量石灰石煅烧/碳酸化试验的基础上, 总结出了石灰石的碳酸化转化率与循环反应次数的关系即

$$X_N = \frac{1}{1/(1 - X_r) + kN} + X_r \quad (3)$$

式中: X_N 为循环碳酸化转化率; N 为煅烧/碳酸化循环反应次数; X_r 和 k 为拟合常数, 分别为 0.075 和 0.52。根据式(3)计算可知, 经过 10 次循环反应后, 石灰石的碳酸化转化率仅为 0.23。Alvarez 等^[12]认为随着循环次数的增加 CaO 的晶粒迅速长大, 同时发生孔闭塞现象, 抑制了 CO₂ 通过孔隙的扩散。Sun 等^[13]研究了循环煅烧/碳酸化过程中石灰石煅烧形成的 CaO 的孔分布特性, 认为随着循环次数的增加 CaO 中小于 220 nm 孔隙逐渐减少。Bhatia 等^[7] 和 Mess 等^[14]研究 CaO 的碳酸化动力学反应时, 认为在快速反应阶段 CO₂ 的分压力对反应没有影响, 但在慢速反应阶段增加 CO₂ 的分压力, 转化率也随之增大。Grasa 等^[15]认为在 0.25~1 mm 范围内, 粒径对石灰石煅烧/碳酸化过程中碳酸化特性影响不大。

本文采用钾钠盐类包括 KCl、K₂CO₃、NaCl 和

Na₂CO₃ 作为钙基 CO₂ 吸附剂的添加剂, 研究它们对钙基吸附剂在循环煅烧/碳酸化过程中碳酸化转化率的影响规律。

1 实验部分

实验中采用纯度大于 99% 的分析纯 CaCO₃ 作为钙基 CO₂ 吸附剂。采用浸渍法使 KCl、K₂CO₃、NaCl 和 Na₂CO₃ 均匀分布在 CaCO₃ 颗粒表面上。钾钠盐类添加剂与 CaCO₃ 质量比为 0.2%~1.1%。实验在自制的常压煅烧/碳酸化反应器系统上进行^[16], 如图 2。该系统包括煅烧炉和碳酸化炉, 吸附剂可以在这 2 个反应器之间循环反应。煅烧气氛为 $\varphi(\text{N}_2)=100\%$, 碳酸化气氛为 $\varphi(\text{CO}_2)=15\%$ 和 $\varphi(\text{N}_2)=85\%$ 。煅烧温度为 850 °C, 碳酸化温度为 600~750 °C, 煅烧时间和碳酸化时间通过实验确定, 分别为 15 和 20 min。实验中吸附剂的质量变化通过高精度电子天平进行测量, 吸附剂的碳酸化转化率根据式(4)计算:

$$X_N = \frac{m_N - m_1}{m_0} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

式中: m_N 为第 N 次循环反应后吸附剂的质量; m_1 为煅烧后吸附剂质量, 实验中发现吸附剂每次循环煅烧后的质量都是相同的; m_0 为吸附剂的初始质量; A 为吸附剂中初始 CaO 的含量; M_{CO_2} 和 M_{CaO} 分别为 CO₂ 和 CaO 的摩尔质量。

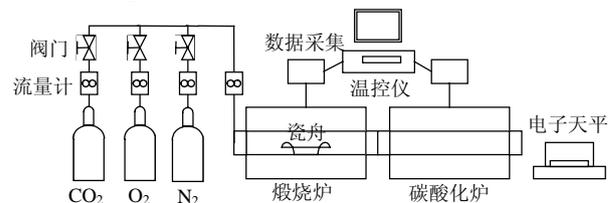


图 2 常压煅烧/碳酸化反应器系统

Fig. 2 Atmospheric calcination/carbonation reactor system

实验中吸附剂煅烧后的孔结构参数包括比表面积、比孔容及孔分布采用 ASAP-2020 M 型 N₂ 吸附仪测定, 比表面积使用 BET 法计算, 比孔容和孔分布采用 BJH 模型进行分析。

2 实验结果与分析

2.1 钾盐/钙基吸附剂的循环碳酸化特性

KCl 和 K₂CO₃ 作为添加剂对 CaCO₃ 在循环煅烧/碳酸化过程中的反应特性有较大的影响。如图 3 所示, 加入 KCl 和 K₂CO₃ 都使 CaCO₃ 初始循环反应时的碳酸化转化率下降, 例如 CaCO₃ 第 1 次转化率为 0.8, 而加入 0.5% 的 KCl 和 0.5% 的 K₂CO₃ 后

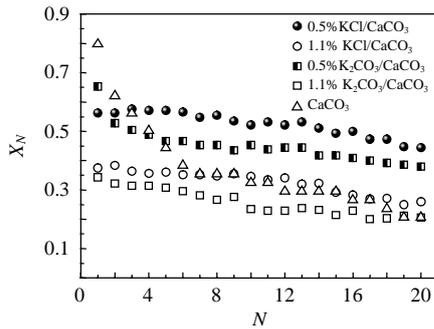


图3 钾盐/ CaCO_3 的循环碳酸化转化率
(碳酸化温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 3 Cyclic carbonation conversions of potassium salt/ CaCO_3 (carbonation at $700\text{ }^\circ\text{C}$, calcination at $850\text{ }^\circ\text{C}$)

则分别降为 0.65 和 0.56。随着循环煅烧/碳酸化反应次数的增加, CaCO_3 的碳酸化转化率迅速下降; 而加入 0.5%KCl的 CaCO_3 转化率则衰减较为缓慢, 当进行了 3 次循环后其碳酸化转化率反而超过了 CaCO_3 。20 次循环反应后, 添加 0.5%KCl的 CaCO_3 的转化率为 0.44, 而 CaCO_3 转化率为 0.21。在 CaCO_3 中添加 0.5% K_2CO_3 后也产生了类似的效果, 经过 9 次循环反应后其碳酸化转化率超过了 CaCO_3 , 20 次循环反应后转化率则达到了 0.38。这表明, 0.5%KCl 和 0.5% K_2CO_3 都对 CaCO_3 循环吸收 CO_2 起到了促进作用。不难发现, 添加 0.5%的KCl对 CaCO_3 循环碳酸化转化率的增进效果比添加 0.5%的 K_2CO_3 明显。当分别在 CaCO_3 中添加 1.1%KCl和 1.1% K_2CO_3 时, 则导致吸收剂在第 1 次循环时转化率就降为 0.4 以下, 此后虽然随着循环反应次数的增加转化率保持平稳, 衰减缓慢, 但碳酸化转化率过低, 显然这对钙基吸附剂循环捕捉 CO_2 是不利的。

2.2 钠盐/钙基吸附剂的循环碳酸化特性

钠盐作为添加剂对 CaCO_3 碳酸化特性的影响与钾盐类似。如图 4 所示, 虽然添加 0.5%NaCl和 0.5% Na_2CO_3 使 CaCO_3 初始循环反应时的转化率降低, 但随着循环反应次数的增加其循环转化率反而高于未添加钠盐的 CaCO_3 。经过 20 次循环反应后, 添加 0.5%NaCl和 0.5% Na_2CO_3 的 CaCO_3 的转化率分别为 0.37 和 0.33, 未添加钠盐的 CaCO_3 转化率为 0.21。因此 0.5%NaCl和 0.5% Na_2CO_3 均能促进 CaCO_3 的循环碳酸化能力, 0.5%NaCl作为添加剂的效果优于 0.5% Na_2CO_3 。然而当钠盐的添加量增加到 1.1% 时则明显抑制了 CaCO_3 循环碳酸化反应。

由以上分析可知钾盐和钠盐作为添加剂都对钙基 CO_2 吸附剂产生较大的影响。由于氯化物作为

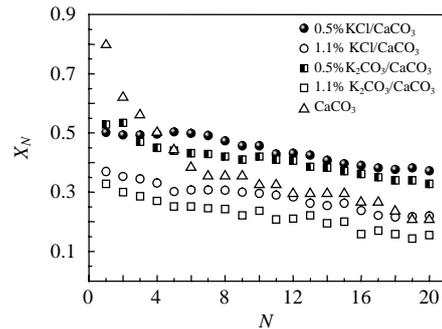


图4 钠盐/ CaCO_3 的循环碳酸化转化率
(碳酸化温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 4 Cyclic carbonation conversions of sodium salt/ CaCO_3 (carbonation at $700\text{ }^\circ\text{C}$, calcination at $850\text{ }^\circ\text{C}$)

添加剂的效果比碳酸盐明显, 因此对KCl和NaCl影响 CaCO_3 碳酸化特性的效果进行比较。由图 5 不难发现, 相同添加量的KCl对 CaCO_3 循环碳酸化的促进作用比NaCl好, 添加 0.5%KCl的 CaCO_3 的转化率比掺入 0.5%NaCl增加了 19%。因此KCl比NaCl更适合作为钙基 CO_2 吸附剂的添加剂。

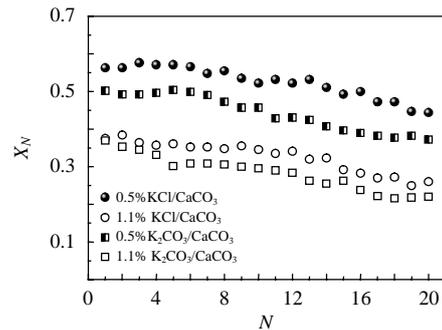


图5 KCl/ CaCO_3 和NaCl/ CaCO_3 碳酸化转化率的比较
(碳酸化温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 5 Comparison between carbonation conversions of KCl/ CaCO_3 and NaCl/ CaCO_3 (carbonation at $700\text{ }^\circ\text{C}$, calcination at $850\text{ }^\circ\text{C}$)

2.3 碳酸化温度和 KCl 添加量对 KCl/钙基吸附剂碳酸化的影响规律

由于添加KCl比NaCl对 CaCO_3 的循环碳酸化特性有更好的促进作用, 因此在不同的碳酸化温度和KCl添加量条件下研究KCl/ CaCO_3 的循环碳酸化转化率, 以确定最佳的反应条件使吸附剂取得更好的碳酸化性能。如图 6(a)和 6(b)所示, 当KCl/ CaCO_3 第 1 次循环反应时, 随着KCl添加量的增加, 吸收剂碳酸化转化率逐渐下降, 因此添加KCl对 CaCO_3 的第 1 次碳酸化是不利的。当碳酸化温度在 $680\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时吸收剂的碳酸化转化率最高。碳酸化温度过低, 不利于 CaO 与 CO_2 的本征动力学反应, 导致吸收剂的碳酸化转化率较小, 然而碳酸化温度过高对碳酸化反应也是不利的。这是由于 CO_2 分子在吸收

剂孔隙内扩散时主要是努森扩散，CO₂分子的平均自由程大于孔径，过高的碳酸化温度使CO₂分子产生更剧烈的扩散运动，分子相互间未碰撞之前就先碰到了孔壁，并且发生回弹而使CO₂分子在周围孔壁之间来回碰撞，从而降低了CO₂分子向未反应CaO的扩散速度，致使吸收剂的转化率过低。经过10次循环反应后，如图6(c)和6(d)所示，碳酸化温度仍然在680~700℃时添加了KCl的CaCO₃的碳酸化转化率最高。随着KCl添加量的增加，CaCO₃的

碳酸化转化率逐渐增大，当KCl增加到0.5%~0.6%时，吸收剂的转化率达到最大值，最佳的碳酸化转化率可高于0.53；当继续增加KCl时吸收剂的转化率反而下降。经过20次循环反应后，如图6(e)和6(f)所示，碳酸化温度仍然在680~700℃范围内能使KCl/CaCO₃取得最佳的CO₂吸收效果。KCl的最佳添加量范围依然在0.5%~0.6%之间。20次循环反应后吸附剂的最佳碳酸化转化率可高于0.44。

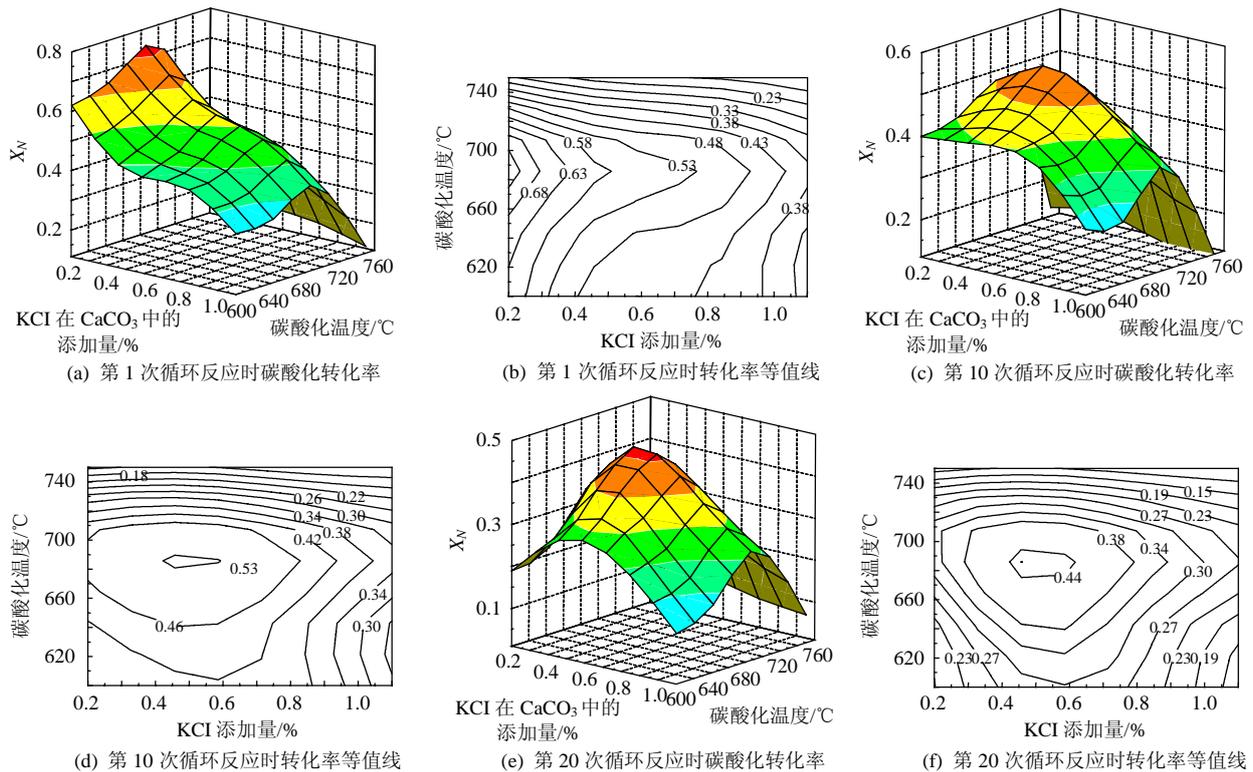


图6 不同碳酸化温度和KCl添加量时KCl/CaCO₃的碳酸化转化率

Fig. 6 Carbonation conversions of KCl/CaCO₃ at different carbonation temperatures and KCl doping mass

2.4 KCl促进钙基CO₂吸附剂循环碳酸化特性的机理

为了进一步探讨钾钠盐类对钙基吸附剂碳酸化特性的影响机理，分别对原CaCO₃和添加了0.5%KCl的CaCO₃在不同循环次数煅烧后的孔结构特性进行分析。如图7(a)所示，第1次煅烧后，添加了0.5%KCl的CaCO₃后的比表面积几乎是原CaCO₃比表面积的一半，这表明添加KCl使CaCO₃的烧结加剧，因此导致在初始循环反应时添加KCl使CaCO₃碳酸化转化率降低。随着循环反应次数的增加，原CaCO₃煅烧后的比表面积迅速衰减，而添加了0.5%KCl的CaCO₃煅烧后比表面积下降缓慢；第5次反应后这2种吸收剂煅烧后的比表面积已相差不多，进一步循环时添加了0.5%KCl的CaCO₃煅烧

后比表面积反而高于煅烧后的原CaCO₃。经过15次反应，原CaCO₃和添加了KCl的CaCO₃煅烧后的比表面积分别比第1次反应时煅烧后的比表面积减少了78%和43%。这2种吸收剂煅烧后比孔容随循环反应次数的变化规律与比表面积类似，如图7(b)所示。这表明，虽然添加0.5%KCl使CaCO₃在初始几次反应时烧结严重，但经过烧结后使CaCO₃形成了比较稳定的孔隙结构，进一步循环反应时添加了0.5%KCl的CaCO₃的抗烧结性能反而优于原CaCO₃，从而使其循环碳酸化特性好于原CaCO₃。如图8所示，吸收剂的每条孔分布曲线呈双峰结构，第1峰主要位于2~5nm，第2峰主要分布于18~150nm，第2峰比第1峰分布更有优势。CaCO₃第1次和第3次煅烧后的孔分布特性明显优于相同条件下

添加了0.5%KCl的CaCO₃的孔分布特性。经过5次循环后添加了0.5%KCl的CaCO₃煅烧后的孔分布特性显然好于原CaCO₃煅烧后,尤其在18~150 nm孔径范围内,经过15次循环后添加了0.5%KCl的CaCO₃煅烧后的孔分布优势更加明显。

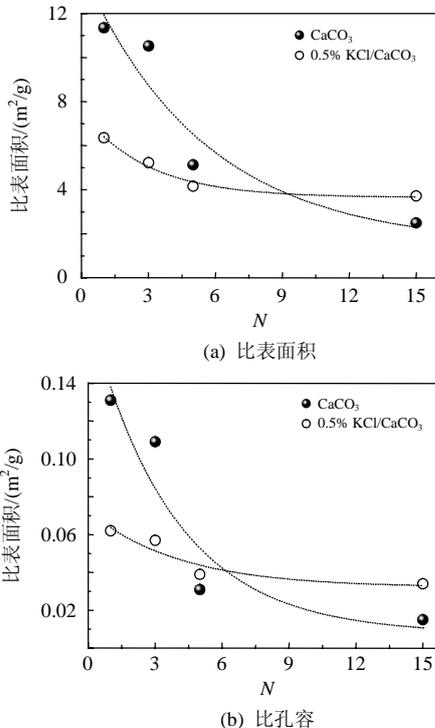


图7 CaCO₃和KCl/CaCO₃煅烧后的比表面积和比孔容
Fig. 7 Specific surface areas and pore volumes of CaCO₃ and KCl/CaCO₃ after calcinations

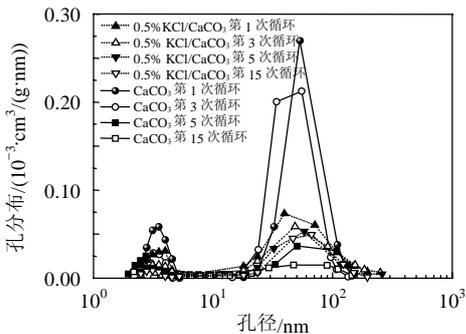


图8 CaCO₃和KCl/CaCO₃煅烧后的孔分布
Fig. 8 Pore size distributions of CaCO₃ and KCl/CaCO₃ after calcinations

CaO与SO₂反应时添加碱金属离子能提高未反应Ca离子在硫化产物层中的扩散能力。Laursen等^[17]采用钠盐调质石灰石研究其硫化特性,发现高温煅烧后钠盐与CaO形成共融体,提高了固态离子扩散能力,未反应的CaO能够容易地通过硫化产物层与SO₂发生反应。王春波等^[18]也发现Na₂CO₃处理后的石灰石硫化后所形成的CaSO₄产物层中CaSO₄晶粒较原始石灰石硫化后所形成CaSO₄晶粒小,且

晶粒之间排列更不规则。Na₂CO₃的添加导致硫化产物层中缺陷浓度增加,从而加速了产物层中的离子扩散率。

CO₂与SO₂都是酸性气体,在与碱性氧化物CaO发生酸化反应时具有类似的反应特性,因此钙基吸附剂在循环煅烧/碳酸化过程中,在CaO形成碳酸钙产物层后,KCl有可能使碳酸化产物层中的缺陷浓度增加,从而可能增加未反应Ca离子通过产物层的扩散率,增加了CO₂与未反应Ca离子的接触几率从而提高了CaO的碳酸化转化率。

由于在钙基CO₂吸附剂中添加少量钾钠盐类就能取得良好的效果,因此在运行过程中不易造成反应器受热面的粘污和腐蚀。

3 结论

1) KCl、K₂CO₃、NaCl 和Na₂CO₃作为添加剂均能够提高钙基CO₂吸附剂长期煅烧/碳酸化过程中的循环碳酸化转化率。循环反应初期,钾钠盐类添加剂易导致钙基吸附剂碳酸化转化率的减小,但随着循环次数增加,转化率衰减变缓。

2) 钾/钠氯化物比钾/钠碳酸盐对钙基吸附剂的循环碳酸化转化率有更好的促进作用,钾盐比钠盐有更好的改进效果。因此KCl是最佳的添加剂。

3) KCl添加量为钙基吸附剂质量的0.5%~0.6%、碳酸化温度为680~700℃时,KCl能够使钙基吸附剂具有最好的循环碳酸化性能。

4) KCl的添加使第1次煅烧后CaCO₃的比表面积和比孔容迅速减小,但随循环次数增加,它们变化缓慢;反而高于相同条件下CaCO₃煅烧后的比表面积和比孔容;初始循环时,原CaCO₃煅烧后的孔分布明显优于添加KCl的CaCO₃,但随循环反应的增加,后者煅烧后的孔分布则更优。

5) 采用钾钠盐类作为钙基CO₂吸附剂的添加剂,操作简单,设备投资小,改进效果明显,添加量少不易造成反应器受热面的腐蚀,是一种具有工业应用前景的提高钙基吸附剂循环捕捉CO₂性能的方法。

参考文献

- [1] 乔春珍,肖云汉,徐祥,等.两种不同再生方式下含碳能源直接制氢的比较[J].中国电机工程学报,2006,26(18):95-100.
Qiao Chunzhen, Xiao Yunhan, Xu Xiang, et al. Comparative analysis of hydrogen production from carbonaceous energy based on two different absorbent regeneration modes[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(11): 95-100(in Chinese).

- [2] Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes[J]. *Trans. I Chem. E*, 1999, 77 (A): 62-68.
- [3] 王智化, 王勤辉, 骆仲泐, 等. 新型煤气化燃烧集成制氢系统的热力学研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(12): 91-97.
Wang Zhihua, Wang Qinhui, Luo Zhongyang, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by new coal utilization technology with combined gasification and combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(12): 91-97(in Chinese).
- [4] Florin N H, Harris A T. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(2): 287-316.
- [5] Wang J S, Anthoy E J, Abanades J C, et al. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation[J]. *Fuel*, 2004, 83(10): 1341-1348.
- [6] Abanades J C, Anthoy E J, Alvarez D, et al. Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO[J]. *AICHE J*, 2004, 50 (7): 1614-1622.
- [7] Bhatia S K, Perlmutter D D. Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction[J]. *AICHE J*, 1983, 29(1): 79-86.
- [8] 刘豪, 邱建荣, 徐朝芬, 等. 煤灰氧化物与钙基固硫产物的高温多相反应机理[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(32): 29-33.
Liu Hao, Qiu Jianrong, Xu Chaofen, et al. Heterogeneous reactions mechanism of oxides in coal ash and calcium-based desulfurization residues at high temperature[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(32): 29-33(in Chinese).
- [9] Wang J S, Anthony E J. On the decay behavior of the CO₂ absorption capacity of CaO-based sorbents[J]. *Ind Eng. Chem. Res.*, 2005, 44(3): 627-629.
- [10] Abanades J C, Alvarez D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime[J]. *Energy and Fuels*, 2003, 17(2): 308-315.
- [11] Grasa G S, Abanades J C. CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcinations cycles[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(26): 8846-8851.
- [12] Alvarez D, Abanades J C. Pore-Size and Shape Effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles[J]. *Energy and Fuels*, 2005, 19(1): 270-278.
- [13] Sun P, Grace J R, Lim C J. The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems[J]. *AICHE J*, 2007, 53(9): 2433-2442.
- [14] Mess D, Sarofim A F, Longwell J P. Product layer diffusion during the reaction of calcium oxide with carbon dioxide[J]. *Energy and Fuels*, 1999, 13(5): 999-1005.
- [15] Grasa G S, Abanades J C, Alonso M, et al. Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcinations loop[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 137(3): 561-567.
- [16] 李英杰, 赵长遂. 钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化反应过程特性研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(2): 55-60.
Li Yingjie, Zhao Changsui. Carbonation characteristics in calcium-sorbents cyclic calcination/carbonation reaction process [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(2): 55-60(in Chinese).
- [17] Laursen K, Grace J R, Lim C J. Enhancement of the sulfur capture capacity of limestones by the addition of Na₂CO₃ and NaCl[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(21): 4384-4389.
- [18] 王春波, 陈传敏. 碳酸钙直接硫化反应产物层固态离子扩散机理研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(35): 44-48.
Wang Chunbo, Chen Chuanmin. Investigation on solid-state ions diffusion in the product layer of direct sulfation reaction of limestone [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(35): 44-48(in Chinese).



李英杰

收稿日期: 2008-05-08。

作者简介:

李英杰(1977—), 男, 博士研究生, 从事洁净煤燃烧与大气污染物控制方面的研究,

lyj@seu.edu.cn;

赵长遂(1945—), 男, 教授, 博士生导师, 从事洁净煤燃烧与大气污染物控制方面的研究, 本文通讯作者, cszhao@seu.edu.cn。

(责任编辑 车德竞)