

研究简报

# 煅烧升温速率对于钙基吸收剂 脱碳性能的影响

罗 健, 褚玉群, 冯武军, 陈昌和, 徐旭常  
(清华大学热能工程系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

关键词: 升温速率; 微孔结构; 脱碳

中图分类号: TM 621.8

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 08-2089-06

## Effect of heating-rate on Ca-based absorbent performance of CO<sub>2</sub> capture

LUO Jian, ZHUO Yuqun, FENG Wujun, CHEN Changhe, XU Xuchang

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering, Ministry of Education,  
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** A wire-mesh reactor capable of heating samples at a given heating-rate ( $1-1000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ) was used to investigate the effect of heating-rate on Ca-based absorbent performance of CO<sub>2</sub> capture. BET method was used to analyze the morphology of the produced CaO, and the capabilities of the absorbent were compared. It was found that CaO calcined at a higher heating-rate had more appropriate pore distribution for CO<sub>2</sub> capture, and the capability of CaO calcined at  $1000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  was 15% higher than that calcined at  $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  determined by TGA.

**Key words:** heating-rate; pore structure; CO<sub>2</sub> capture

### 引 言

化石能源消耗的不断增长, 使得大气中温室气体浓度不断增加, 由此导致的全球气候变化, 特别是温室效应已成为人类生存不可忽视的问题。CO<sub>2</sub> 是最主要的温室气体, 削减 CO<sub>2</sub> 排放量、缓解温室效应, 已成为国际社会的广泛共识。燃煤过程中的 CO<sub>2</sub> 排放占到我国 CO<sub>2</sub> 总排放的 70% 以上<sup>[1]</sup>, 研究针对燃煤烟气中 CO<sub>2</sub> 的处理技术对我国严格控制 CO<sub>2</sub> 排放有着重要意义。利用 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化反应及其逆反应循环脱除烟气中的 CO<sub>2</sub> 正

成为脱碳技术的研究热点<sup>[2-6]</sup>。钙基吸收剂具有资源丰富、成本低廉、脱除率较高等优点, 是一种良好的脱碳吸收剂。利用钙剂吸收剂脱碳的主要反应如下:

煅烧过程



吸收过程



基于此循环过程脱碳的实验研究目前大都是在热重分析仪 (TGA)<sup>[3-4]</sup> 和小型固定床反应器<sup>[4-5]</sup> 等实验条件下完成的。在真实的脱除技术中<sup>[6]</sup>, 吸收

2009-03-18 收到初稿, 2009-04-28 收到修改稿。

联系人: 褚玉群。第一作者: 罗健 (1986-), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2006CB200300)。

Received date: 2009-03-18.

Corresponding author: ZHUO Yuqun, zhuoyq@tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2006CB200300).

剂进入反应器的瞬间升温速率可以达到  $10^3 \sim 10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ，而现有实验研究中的煅烧升温速率通常只有几秒钟几摄氏度，与实际过程有着数量级上的巨大差异，实际条件下的高升温速率对煅烧所得 CaO 脱碳效果的影响并不明确。虽然一些在较低升温速率条件下 ( $5 \sim 50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 的实验<sup>[7-8]</sup>发现升温速率对于煅烧所得的 CaO 表现形态结构能够产生影响，且这些形态差异又能影响 CaO 与  $\text{CO}_2$  反应的结果，但这些实验的升温速率较低、变化范围小，其结果不能推广到较高升温速率的情况下。阎常峰等<sup>[9]</sup>在实验中采用了较快的升温速率 (接近  $300 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 进行实验，同时与 TGA 上的实验 (升温速率  $2.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 进行对比。但是两种实验条件下的煅烧终温有差异，且反应的煅烧分解率不同，煅烧后的脱碳实验结果受到这些因素的干扰，不能解释为升温速率的单独影响。本文将在一个较宽的范围内改变升温速率 ( $1 \sim 1000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 进行实验，希望得到升温速率对于钙基吸收剂脱碳性能的影响规律。

## 1 实验装置和实验方法

### 1.1 实验装置和分析设备

线网反应器 (wire-mesh reactor, WMR) 的原理是通过低电压大电流快速加热电极之间夹持的金属网，从而使得金属网中的固体粉末样品实现高速升温。反应过程中，使用 K 型热电偶测量金属网上样品的温度，经过标定后显示温度与实际温度相差不超过  $\pm 10^\circ\text{C}$ ，可重复的验证性实验也证明了线网反应器的可靠性<sup>[10]</sup>，相同实验条件下的多次实验的结果一致，整个装置的实验误差不超过  $\pm 1.0\%$ 。其主要结构如图 1 所示。

样品均匀铺在两层被铜电极夹持的金属网之间，距样品台  $2 \sim 3 \text{ mm}$ ，电极间有云母片绝缘。样品台正中有直径  $30 \text{ mm}$  的圆孔，其下方的多孔陶瓷管可以保证吹扫气流均匀。样品台由 2 根铜柱支撑，通过 2 根平行的 U 形紫铜管与阴极连接。样品台、U 形管和阴极均为中空结构，内有冷却水槽道，利用 U 形管的弹性可以将金属网绷紧，避免热胀变形。铜柱固定在不锈钢底盘上，而阳极则通过电木绝缘片与底盘固定。玻璃罩将反应器主体部分与外界空气隔绝，依靠其自身重力压紧扁平密封圈，密封圈上涂有凡士林以提高气密效果。玻璃罩有两个平衡气体入口，入口处用胶塞密封，胶

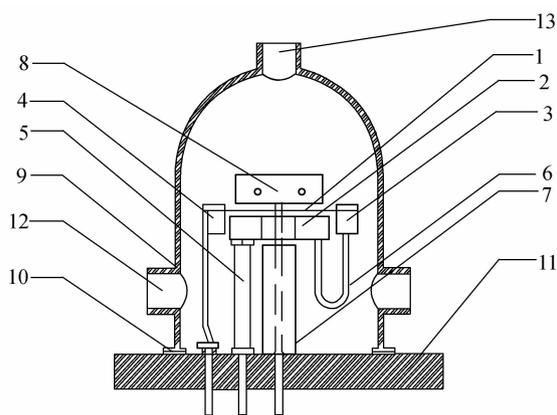


图 1 线网反应器结构示意图

Fig. 1 Sketch map of WMR

- 1—wire-mesh and sample; 2—sample holder (with mica insulation); 3—cathode; 4—anode; 5—copper pillar; 6—U-tube; 7—porous ceramic tube; 8—thermocouple fixation device; 9—glass cover; 10—sealed circle; 11—chassis; 12—balance gas entrance; 13—gas exit

塞中间穿入管路以通入所需气体，气体通过玻璃罩上方的出口排出，实验装置在常压或微正压条件下运行。

除 WMR 外，研究中同时采用美国 TA 公司生产的 Q500 型热重分析仪 (TGA) 进行对比实验。其最高反应温度可达  $1000^\circ\text{C}$ ，最高升温速率  $100 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ，称量精度为  $0.001 \text{ mg}$ ，每次可以在样品托盘上加入  $10 \sim 30 \text{ mg}$  样品进行反应。

采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 全自动物理/化学分析仪测定煅烧后所得 CaO 的比表面积和孔容积等。该仪器灵敏度为  $2 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ，可测定的表面积范围为  $0.005 \sim 5000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔容积下限  $0.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔径范围  $0.35 \sim 500 \text{ nm}$ 。吸附气体为高纯氮气，测定 CaO 样品的脱附温度为  $300^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 实验样品

实验采用分析纯  $\text{CaCO}_3$  样品 (纯度  $99\%$  以上，粒径  $30 \sim 60 \mu\text{m}$ )，每次实验使用约  $30 \text{ mg}$   $\text{CaCO}_3$ ，均匀平铺在不锈钢丝网的中心并夹在阴阳两极间进行煅烧以及吸收  $\text{CO}_2$  的反应。由于样品量较少，可以认为其在 WRM 的不锈钢网上属于单颗粒状态分布，能够与反应气体充分接触，所以外部气体扩散对于反应的影响可以基本忽略。在 TGA 中使用的样品量与 WMR 中基本相同。

### 1.3 实验方法

实验中 WMR 分别以 20、100、1000 K·s<sup>-1</sup> 的升温速率加热至 850 °C，然后恒温 120 s 制取 CaO 样品。将得到的 CaO 样品放入 TGA 中再次加热至 850 °C 并保持恒温，失重曲线显示之前在 WMR 上 CaCO<sub>3</sub> 的煅烧率高于 98%，可以认为煅烧完全。煅烧过程在高纯氮气的氛围下进行，反应前通 5 min 以上氮气以排空玻璃罩内的空气，反应之后也一直通氮气，直至样品温度降至室温后继续进行吸收实验或取出收集后进行 BET 分析。

煅烧得到的样品冷却至室温后，通入 15%CO<sub>2</sub> (15 ml·min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> 和 85 ml·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>)。在 WMR 中以与煅烧时相同的升温速率加热至 650 °C 进行吸收 CO<sub>2</sub> 的实验，分别在反应进行 30、60、120、180 s 后停止通入 CO<sub>2</sub>，通过大流量氮气吹扫使得样品冷却到室温。将各种条件下反应之后收集到的样品都放入 TGA 中，在氮气氛围下加热至 850 °C 并保持恒温，不同反应条件下的 CaO 转化率可以根据 TGA 中的失重情况通过式 (3) 计算得到

$$\text{CaO 转化率} = \frac{\Delta W / (M_1 - M_2)}{W_e / M_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中  $\Delta W$  为 WMR 上收集到的样品在 TGA 加热过程中的失重质量，mg； $W_e$  为 TGA 恒温稳定后 CaO 的质量，mg； $M_1$  为 CaCO<sub>3</sub> 的摩尔质量； $M_2$  为 CaO 的摩尔质量。

同时，在 TGA 上以 1 K·s<sup>-1</sup> 升温速率进行对比实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BET 结果分析

由于 BET 测量的样品量需要 200 mg，而线网反应器每次煅烧之后得到的 CaO 约为 20 mg，所以每种升温速率下均要进行 8~10 次实验以收集到足够量的 CaO 样品用于分析；同样 TGA 上也需多次实验收集样品进行分析，BET 分析的结果见表 1 和图 2、图 3。从表 1 中可以看到，100 K·s<sup>-1</sup> 和 1000 K·s<sup>-1</sup> 条件下煅烧所得的 CaO 比表面积相当，都较 20 K·s<sup>-1</sup> 时比表面积大；以 20 K·s<sup>-1</sup> 和 100 K·s<sup>-1</sup> 升温速率煅烧所得的 CaO 累计孔容积比较接近，并且都明显低于 1000 K·s<sup>-1</sup> 的孔容积值。WMR 上 3 种不同升温速率下所得的 CaO 与 TGA 上 1 K·s<sup>-1</sup> 煅烧得到的样品进行比较，比表面积、累计孔容积等均占有显著优势。

表 1 不同升温速率下煅烧所得 CaO 的 BET 结果

Table 1 BET result of CaO calcined under different heating-rates

Heating-rate /K·s <sup>-1</sup>	BET surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Cumulative pore volume/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	Average pore diameter/nm
1	25.73	0.1855	29.05
20	50.35	0.2360	19.04
100	53.67	0.2439	18.73
1000	52.25	0.2610	20.18

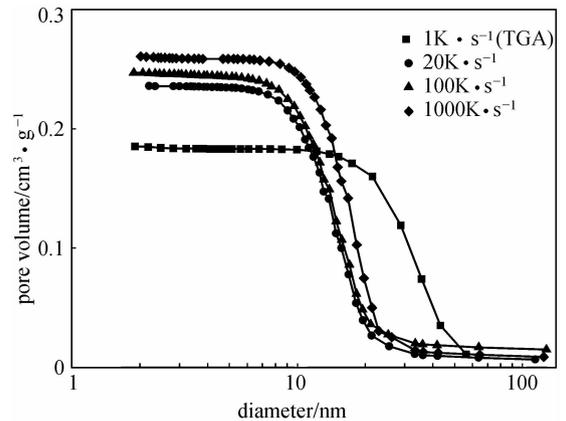


图 2 不同升温速率下煅烧所得 CaO 的累计比孔容积  
Fig. 2 Cumulative pore volume of CaO calcined under different heating-rates

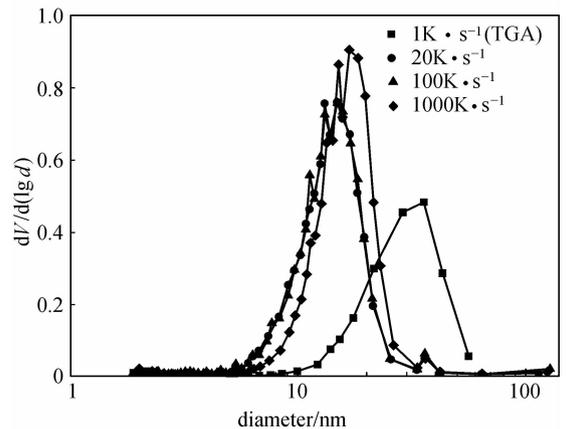


图 3 不同升温速率下煅烧所得 CaO 的孔隙分布  
Fig. 3 Pore distribution of CaO calcined under different heating-rates

图 2、图 3 分别为累积孔容积 ( $V$ ) 和单位孔径内的孔容积值 [ $dV/d(\lg d)$ ] 随孔隙直径的变化。由图 3 可以看到，TGA 上煅烧得到 CaO 其孔隙分布的波峰在 40 nm 区域，且峰值较 WMR 上所得的样品有显著降低。这是因为 TGA 的反应过程中样品在高温区停留时间长，煅烧后所得的 CaO 会发生烧结现象，孔隙融合后会导致平均

孔径变大和比表面积减小；而 WMR 上升温速率提高，CaO 在高温区的停留时间明显减少，故烧结导致的孔隙融合等现象得到明显的改善。煅烧过程中伴随  $\text{CO}_2$  气体的释放，颗粒内部会产生更多的孔隙。当升温速率较低时煅烧缓慢进行，气体在单位时间内的释放量较少，容易通过现有孔隙向外扩散，不会对内部孔隙造成很大冲击；但是随着升温速率的不断提高，单位时间内煅烧反应的气体释放量急剧加大，气体扩散受阻后在颗粒内部产生较大的气压，使得颗粒膨胀并冲击颗粒内部结构产生更多新的孔隙，所以产物 CaO 的孔隙会更加丰富。由于实验所用的  $\text{CaCO}_3$  颗粒粒径只有  $30\sim 60\ \mu\text{m}$ ，所以加热过程中颗粒内部几乎没有温度梯度存在，整个颗粒可在瞬间达到所加热的温度。但是外部温度的剧烈变化，热冲击会在颗粒内部产生很大的热应力<sup>[11]</sup>，改变颗粒的内部结构，这也可能是较高的升温速率容易造成颗粒内部形态改变的另一个原因。

## 2.2 吸收效果比较

TGA 和 WMR 中各种升温速率下煅烧所得的 CaO 在不同吸收时间下的转化率及拟合的吸收曲线如图 4 所示。从图中可以看到， $1000\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  升温速率下煅烧所得的 CaO 其吸收  $\text{CO}_2$  的能力在不同吸收时间下均强于  $100\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $20\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下的。 $100\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $20\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下的吸收效果在 180 s 后趋近，但在反应初始阶段  $20\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下煅烧所得样品的吸收效果稍强。因为 CaO 与  $\text{CO}_2$  在未到达  $650^\circ\text{C}$  时就开始发生反应，而  $20\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下的实验由于升温速率较慢，在到达  $650^\circ\text{C}$  恒温之前相对于其他条件下的反应在高温区段的停留时间更长。所以在反应初始阶段， $20\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下的样品与  $\text{CO}_2$  反应的时间略多于其他实验条件下的，这也可以在一定程度上解释其在初始阶段吸收能力为何强于  $100\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下的样品。TGA 的实验与 WMR 的一样，在从室温上升到  $650^\circ\text{C}$  的阶段一直通入 15% 的  $\text{CO}_2$  气体，在未到达  $650^\circ\text{C}$  之前，CaO 与  $\text{CO}_2$  就进行了较长时间反应，所以其真实的  $\text{CO}_2$  吸收能力还应有所下降。与 WMR 较快升温速率下的实验结果相比较，TGA 上煅烧所得的 CaO 吸收  $\text{CO}_2$  能力明显要弱。吸收反应的结果显示，吸收过程分为开始阶段的快速反应阶段和之后的慢速反应阶段，且 WMR 和 TGA 中的实验都表明快速反应阶段的持续时间较

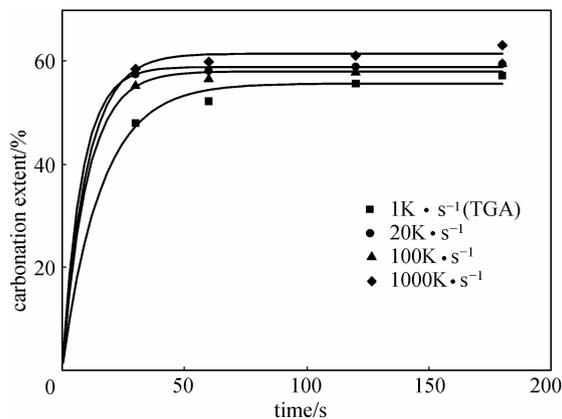


图 4 不同升温速率下煅烧所得 CaO 的吸收转化率

Fig. 4  $\text{CO}_2$  absorption by CaO calcined under different heating-rates

短，只有  $30\sim 50\ \text{s}$ ，随后就立即转入受内部扩散控制的慢速反应阶段。随着时间推移，吸收反应进行很缓慢并且 CaO 的最终转化率将趋近于一固定值，这与文献中所得到的结果类似<sup>[12]</sup>。

由于煅烧得到的 CaO 吸收水分和  $\text{CO}_2$  的能力较强，在 SEM 拍摄之前的制样过程中 CaO 在空气中暴露较长时间，会与水分和  $\text{CO}_2$  等发生化学反应干扰其表面形态，故图 5 只给出煅烧所得 CaO 吸收  $\text{CO}_2$  120 s 之后的 SEM 图。从图中可以看出，随着升温速率的提高，煅烧得到的颗粒逐渐变小，具有更多的比表面积和孔容积，有利于其吸收  $\text{CO}_2$ 。特别是在  $1000\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  升温速率下，其产物 CaO 与  $\text{CO}_2$  反应的程度明显强于较慢速率下的情况。之前的研究表明，小于  $150\ \text{nm}$  孔隙的容积决定了 CaO 吸收  $\text{CO}_2$  的效果<sup>[12]</sup>，且  $5\sim 20\ \text{nm}$  的孔径范围有利于 CaO 与  $\text{CO}_2$  反应的进行<sup>[13]</sup>。从图 2 和图 3 中可以看到，WMR 中实验得到的样品其  $150\ \text{nm}$  以下孔的累计孔容积较 TGA 所得样品大很多，孔径分布峰值也位于  $5\sim 20\ \text{nm}$  范围内，所以会更有利于  $\text{CO}_2$  的吸收。而吸收实验也印证了此推断， $\text{CaCO}_3$  在  $1000\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下煅烧后吸收  $\text{CO}_2$  的能力最强， $100\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $20\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  条件下产物 CaO 孔隙分布相近、吸收效果也基本相近，在 TGA 中煅烧所得的 CaO 孔隙较大且累积孔容积小，所以吸收  $\text{CO}_2$  的能力也最差。

## 3 结 论

通过比较不同升温速率下煅烧所得 CaO 的比

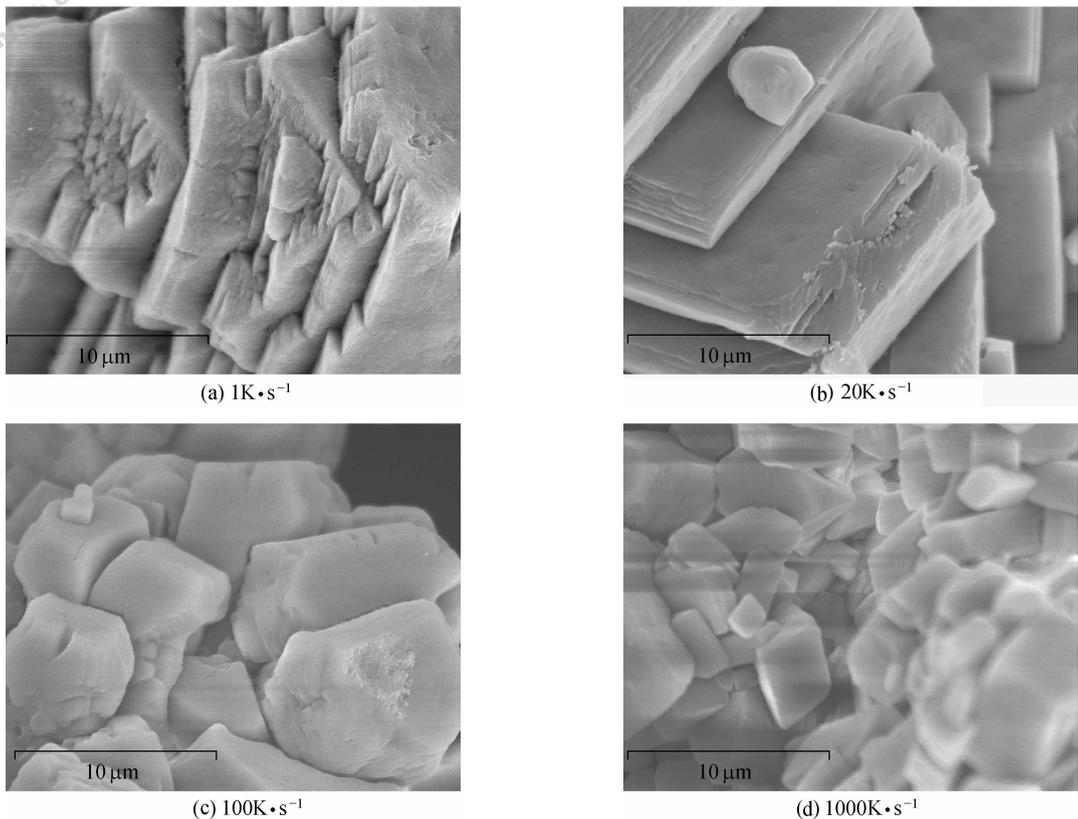


图 5 四种升温速率条件下吸收  $\text{CO}_2$  120 s 后的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of CaO absorbing  $\text{CO}_2$  for 120 s under different heating-rates

表面积、比孔容积、孔隙分布等情况，并结合不同情况下的产物 CaO 与  $\text{CO}_2$  的反应特性，发现煅烧升温速率对于生成 CaO 的孔隙结构、分布有重要的影响，进而直接影响其脱碳的效果。结论如下：

(1) 提高  $\text{CaCO}_3$  的煅烧升温速率可以显著提高 CaO 的孔容积和比表面积，并有利于生成适宜脱除  $\text{CO}_2$  的 150 nm 以下的孔隙；

(2) 高升温速率煅烧得到的 CaO 具有较强的  $\text{CO}_2$  吸收活性，其中  $1000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  升温速率下煅烧得到的 CaO 吸收  $\text{CO}_2$  的能力较  $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  时提高 15%；

(3) TGA 因升温速率低，煅烧后产物的表面形态会产生显著差异，对  $\text{CO}_2$  的吸收能力也明显降低。

## References

- [1] Xu Xuchang, Chen Changhe, Qi Haiyin, He Rong, You Changfu, Xiang Guangming. Development of coal combustion pollution control for  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  in China. *Fuel Processing Technology*, 2000, **62**: 153-160
- [2] Li Yingjie (李英杰), Zhao Changsui (赵长遂), Duan Lunbo (段伦博). Progress of calcination/carbonation cyclics absorbing  $\text{CO}_2$  of Ca-based absorbent. *Boiler Technology* (锅炉技术), 2007, **38**: 73-76
- [3] Li Zhenshan (李振山), Cai Ningsheng (蔡宁生), Huang Yuyu (黄煜煜), Han Haijin (韩海锦). Experimental research of CaO cyclic absorbing  $\text{CO}_2$ . *Journal of Combustion Science and Technology* (燃烧科学与技术), 2005, **8**: 379-383
- [4] Carlos Abanades J, Alvarez Diego. Conversion limits in the reaction of  $\text{CO}_2$  with lime. *Energy & Fuels*, 2003, **17**: 308-315
- [5] Qiao Chunzhen (乔春珍), Xiao Yunhan (肖云汉), Tian Wendong (田文栋), Yang Shaojun (阳绍军). Repetitive calcinations-carbonation capability of Ca-based  $\text{CO}_2$  absorbent. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57**: 2953-2958
- [6] Zheng Ying (郑瑛), Chi Baohua (池保华), Wang Baowen (王保文), Zheng Chuguang (郑楚光). Technologies of reducing  $\text{CO}_2$  emission from coal combustion. *Electric Power* (中国电力), 2006, **39**: 91-94
- [7] Jia Li (贾力), Liu Liping (刘力平). Experimental research on pore forming and convert rate of CaO. *Journal of Engineering Thermophysics* (工程热物理学报), 2005, **26**: 680-682
- [8] Cheng Shiqing (程世庆). Experimental study on micro-

- pore structure and desulphurization in FBC of calcium-based absorbents [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003
- [9] Yan Changfeng (阎常峰), Chen Yong (陈勇), Grace John R, Lim Jim. Effects of rapid limestone calcination on carbonation or sulphation of calcined lime by CO<sub>2</sub> or SO<sub>2</sub>. *Journal of Combustion Science and Technology* (燃烧科学与技术), 2007, **13**: 29-34
- [10] Liao Hui (廖慧), Luo Jian (罗健), Zhuo Yuqun (褚玉群), Chen Changhe (陈昌和), Xu Xuchang (徐旭常). Design and verification of a wire-mesh reactor with variable heating rate. *Journal of Tsinghua University: Science & Technology*(清华大学学报: 自然科学版), 2008, **48** (8): 1326-1330
- [11] Huang Jianhui (黄建辉), Xu Minghou (徐明厚), Yu Dunxi (于敦喜), Yu Yun (俞云). Fragmentation of coal particles by thermal stresses during combustion. *J. Huazhong Univ. Sci. & Tech.: Nature Science Edition* (华中科技大学学报: 自然科学版), 2004, **32** (5): 78-80
- [12] Paul S Fennell, Roberta Pacciani, John S Dennis, *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. *Energy & Fuels*, 2007, **21**: 2072-2081
- [13] Himanshu Gupta, Liang-S Fan. Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**: 4035-4042