

掺杂高铝水泥钙基吸附剂碳酸化反应动力学特性研究

李志新, 王勤辉*, 方梦祥, 岑建孟, 骆仲泐

(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

Carbonation Kinetic Characteristics Study of Cao-based Adsorbents Doped With High Alumina Cement

LI Zhixin, WANG Qinhuai*, FANG Mengxiang, CEN Jianmeng, LUO Zhongyang

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: CaO-based carbon capture technology is a very promising post-combustion carbon emission reduction technology. In this paper, the performance of a novel synthetic CaO adsorbent doped with 5% high-aluminum cement was prepared by hydration method. We explored the adsorption characteristics of synthetic adsorbent after multiple carbonation-calcination cycle. The adsorption kinetics experiment results showed that the adsorption efficiency of synthetic CaO-based adsorbent increased with the carbonation temperature gradually increased. CO₂ concentration had little effect on the adsorption performance of adsorbent. Multiple carbonation-calcination cycles results showed that the adsorption efficiency of adsorbent reached maximum at 750°C, which was steady at 23% after 30 carbonation-calcination cycles. The activation energy in carbonation reaction stage of the synthetic adsorbent after the first and 30 cycles was almost the same. The activation energy of rapid reaction stage and diffusion control stage for the synthetic adsorbent was 37.9kJ/mol and 119.7kJ/mol, respectively. The particle adsorption mode was further established to explain the phenomenon of CaO-based adsorbent deactivation. The results showed that the sintering layer on the surface of adsorbent particles led to the prolonged time of CO₂ diffusion to the surface of CaO molecules, which could be reacted in the particles.

KEY WORDS: CaO-based adsorbent; carbonation; adsorption efficiency; adsorption model; activation energy

摘要: 钙基碳捕集技术是一种非常有前景的燃烧后碳减排技术。通过水合法制备了掺杂5%高铝水泥的新型低成本合成

钙基吸附剂, 在热天平装置上开展合成吸附剂在不同工况下(碳酸化温度(600~750°C), CO₂浓度(10%~40% CO₂))的碳捕集动力学测试研究, 探索合成吸附剂多碳酸-煅烧循环后的吸附特性。吸附动力学实验结果表明合成钙基吸附剂的吸附效率随着碳酸化温度的逐渐升高呈现增大的趋势, 而CO₂浓度对吸附剂的吸附性能影响不是很大, 吸附剂快速反应阶段和扩散控制阶段的活化能分别为37.9kJ/mol和119.7kJ/mol。多循环实验结果表明合成吸附剂经过30次碳酸-煅烧实验后, 吸附剂在750°C时吸附效率达到最大, 稳定在23%, 合成吸附剂第1次和30次碳酸-煅烧循环后的碳酸化动力学反应阶段活化能几乎相同。在实验的基础上, 建立了颗粒吸附模型来并进一步成功解释了实验过程中钙基吸附剂烧结现象, 结果表明吸附剂颗粒表面存在的烧结层导致CO₂扩散到颗粒内可反应的CaO表面的时间延长, 引起合成吸附剂多次循环实验后反应曲线开始出现延迟段。

关键词: 钙基吸附剂; 碳酸化; 吸附效率; 吸附模型; 活化能

0 引言

碳捕集与封存(carbon capture and storage, CCS)技术已被证明在减少温室气体排放方面具有明显的优势^[1-3], 钙基碳捕集系统作为一种燃烧后碳捕集技术, 由于其原料成本低, 系统能耗小引起了广泛的关注^[4-5]。如图1所示, 该技术以CaO为CO₂吸附材料, 含CO₂烟气首先进入碳化炉反应器中与钙基(CaO)吸附颗粒发生碳酸化反应(反应式(1)), 吸收CO₂后生成CaCO₃, 吸收CO₂后的钙基吸附颗粒被送入煅烧炉反应器中高温煅烧再生并析出CO₂气体(反应式(2))煅烧所需热量通过燃料富氧燃烧提供, 在实现钙基吸附颗粒再生的同时也实现煅烧炉

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFE0100100-05)。
National Key R&D Program of China (2019YFE0100100-05).

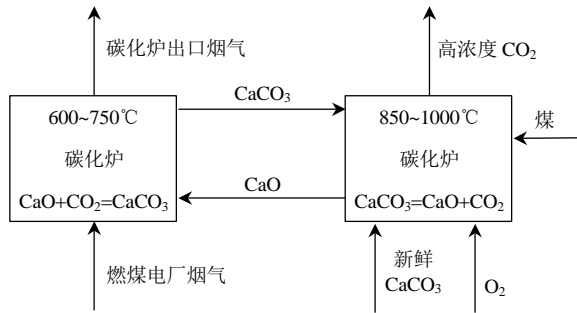
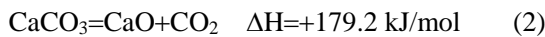
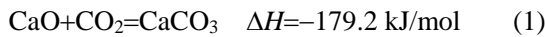


图 1 钙基碳捕技术原理

Fig. 1 Principle of CaO-based carbon capture technology 反应器中的 CO₂ 气体富集。



自 1999 年 Shimizu 教授提出这项技术以后^[6], 钙基碳捕集技术近些年来取得了较大进展, 西班牙能源研究所^[7], 英国剑桥大学^[8], 加拿大 CANMET^[9], 加拿大英属哥伦比亚大学^[10], 中国天津大学^[11]等进行了研究工作。高温下钙基吸附剂容易失活导致吸附效率降低是钙基碳捕集技术需要解决的一个关键问题。Witoon 等人^[12]用生物和合成聚合物修饰了氧化钙吸附剂, 结果表明吸附剂在碳酸-煅烧多循环测试试验中表现出良好的 CO₂ 吸附稳定性。Guo 等人^[13]开发了一种高效的掺杂 (Zr-Ce) 添加剂钙基吸附剂, 发现 35 个循环时具有 0.65gCO₂/g_{吸附剂} 的碳捕获能力, Wang 等人^[14]研制了网状空心球的 CaO 吸附剂, Ma 等人^[15]采用纤维, 碳酸化物渣和 Al(NO₃)₃·9H₂O 制备了具有微管结构的新型 CaO 吸附剂, Zhang 等人^[16]进行了动力学研究, 阐述了用于分析所有吸附剂碳酸化过程中的三维颗粒模扩散模型。虽然这些钙基吸附剂改进方法取得一定效果, 但是掺杂 Zr-Ce 金属氧化物远远高于掺杂高铝水泥的成本, 目前 ZrO₂ CeO₂ 和高铝水泥的市场价格分别约为 25000、35000、2000 元/t。同时多数改进方法均采用凝胶法制备钙基吸附剂^[13-15], 工艺复杂程度高于通过水合法制备钙基吸附剂^[17-18], 因此难以适用于大规模的工业应用。

本文针对采用水合法制备的掺杂 5% 高铝水泥的新型低成本合成钙基吸附剂, 在 TGA 实验装置上进行了性能测试实验, 分析了合成吸附剂在不同操作条件(温度、CO₂ 浓度)下以及碳酸化-煅烧多循环后吸附性能稳定阶段的动力学反应测试, 并建立了 CaO 颗粒与 CO₂ 反应的模型, 解释了新型钙基吸附剂碳酸-煅烧反应机理, 为下一步高温钙基碳捕集技术的研究与开发提供参考。

1 实验过程

1.1 实验材料

依据实验室之前的研究工作, 掺杂 5% 高铝水泥的新型合成钙基吸附剂具有非常好的碳捕集能力^[19-20], 高铝水泥的主要成分见表 1。首先, 将分析纯级 CaO 和高铝水泥按质量比例 19:1 进行配方, 然后用去离子水均匀混合, 并用玻璃棒将样品搅拌至凝胶状态。将合成吸附剂静置 20min 后, 放到马弗炉中在 900°C 下煅烧 12h。煅烧后的合成吸附剂进行机械破碎, 并筛选直径小于 425μm 颗粒作为实验样品。

表 1 高铝水泥主要成分表

Table 1 Main component of high aluminum cement %

成分	含量
Al ₂ O ₃	81
CaO	17
其他物质	2

1.2 实验方法

合成钙基吸附剂的性能测试实验是在热重分析仪上进行的。如图 2 所示, 利用 Thermax 500 热重分析仪完成样品信息的测试。实验具体设置条件为: 升温速度为 25°C/min, 碳酸化反应时间为 35min; 降温速度为 15°C/min, 煅烧反应时间为 20min。实验过程中总气体流量为 400mL/min, 碳酸化反应阶段为 N₂+CO₂, 煅烧反应阶段为 N₂。在设备运行前将 30mg 合成钙基吸附剂样品放入反应器进行实验准备。合成吸附剂的吸附效率定义为:

$$X = \frac{M_t - M_0}{M_0 f} \times \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

式中: M_t 为 t 时刻钙基吸附剂的质量; M₀ 为煅烧

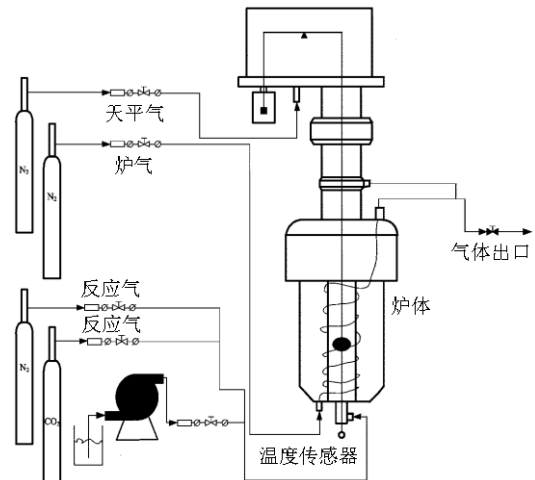


图 2 Thermax 500 热重分析仪

Fig. 2 Thermax 500 thermogravimetric analyzer

后吸附剂质量; f 为吸附剂煅烧反应后中 CaO 的比例; M_{CO_2} 和 M_{CaO} 为 CO_2 和 CaO 的分子量; X 为吸附剂经过多碳酸-煅烧多循环后的吸附效率。

所开展的 16 个实验工况见表 2, 碳酸化温度在 600°C 到 750°C 之间, 碳酸化气氛中 CO_2 浓度在 10% 到 40% 之间。煅烧温度为 900°C , 煅烧气氛为 N_2 。

表 2 实验工况表

Table 2 Experimental conditions

工况 编号	碳酸化 温度/ $^\circ\text{C}$	碳酸化气氛	煅烧 温度/ $^\circ\text{C}$	煅烧 气氛
1	600	10% CO_2 +90% N_2	900	100% N_2
2		15% CO_2 +85% N_2		
3		25% CO_2 +75% N_2		
4		40% CO_2 +60% N_2		
5	650	10% CO_2 +90% N_2		
6		15% CO_2 +85% N_2		
7		25% CO_2 +75% N_2		
8		40% CO_2 +60% N_2		
9	700	10% CO_2 +90% N_2		
10		15% CO_2 +85% N_2		
11		25% CO_2 +75% N_2		
12		40% CO_2 +60% N_2		
13	750	10% CO_2 +90% N_2		
14		15% CO_2 +85% N_2		
15		25% CO_2 +75% N_2		
16		40% CO_2 +60% N_2		

通过扫描电子显微镜(SEM)来观察吸附剂颗粒的表面形貌和孔隙结构, 实验在 5.0kV 下使用 hitachi SU3500 桌面电子显微镜。采用 TEM(透射电子显微镜, 2100F)分析吸附剂颗粒微区金属元素, 其点分辨率为 0.19nm , 扫描透射晶格分辨率为 0.2nm , 能谱分辨率为 136eV 。

1.3 动力学模型

为了探索合成吸附剂碳酸化阶段的反应机理, 需要建立化学反应动力学模型, 如图 3 所示, 吸附剂碳酸化反应过程包括快速反应阶段和扩散控制阶段, 在快速反应阶段, Ca^{2+} 与 CO_2 反应形成 CaCO_3 分子颗粒, 随着反应的推进生成 CaCO_3 的厚度逐渐增加。然后, 在扩散控制阶段, CO_2 通过产物层 (CaCO_3) 缓慢扩散到颗粒内部, 并与 Ca^{2+} 连续反应, 由于 CaCO_3 厚度增加, 因此这一阶段反应速度较慢。将碳酸化动力学反应出现反应转变阶段的时刻定义为 t_0 (t_0 存在于图 3 红色矩形内)。合成吸附剂球形颗粒分布均匀, 可以通过玻尔兹曼方程和颗粒三维扩散模型^[16,21-22]来描述动力学反应过程, 表达式

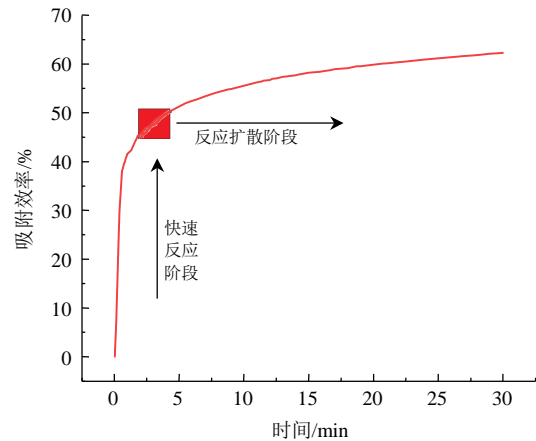


图 3 钙基吸附剂的碳酸化反应过程

Fig. 3 Carbonation process of CaO -based adsorbents
如下:

$$\begin{cases} X = X_1 - \frac{X_1}{1 + \exp\left[\frac{(t-b)K_1}{X_1}\right]}, & t \leq t_0 \\ [1 - (1-X)^{1/3}]^2 = K_2 t, & t_0 \leq t \leq t_{\max} \end{cases} \quad (4)$$

式中: K_1 、 K_2 为反应速率常数, 满足阿伦尼乌斯方程; b 为温度和 CO_2 浓度的函数; X 和 X_1 为 CaO 吸附效率。

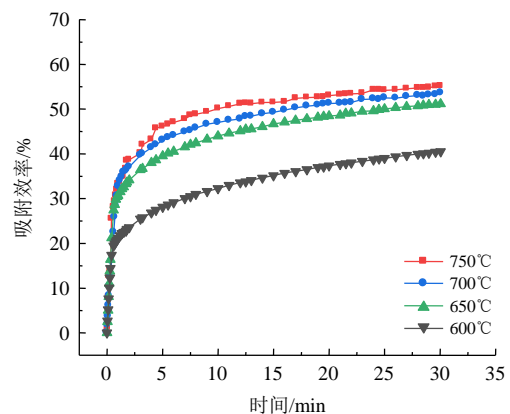
$$\begin{cases} K_1 = K_{(1,a)} e^{-E_1/(RT)} \\ K_2 = K_{(2,a)} e^{-E_2/(RT)} \end{cases} \quad (5)$$

式中: E_1 和 E_2 为吸附剂活化能; T 为温度; R 为理想气体常数; $K_{(1,a)}$ 和 $K_{(2,a)}$ 为反应系数。

2 结果和讨论

2.1 合成吸附剂颗粒第 1 次碳酸化反应动力学

合成吸附剂碳酸化反应动力学特性中, 温度和 CO_2 浓度是主要影响参数图 4 给出了不同 CO_2 浓度下吸附颗粒吸附率随反应温度和反应时间的变化曲线, 图 5 则给出了不同温度下吸附颗粒吸附率随 CO_2 浓度和反应时间的变化曲线。由图可见, 不同 CO_2 浓度下吸附剂的吸附效率都随着温度的升高而

(a) 10% CO_2 +90% N_2

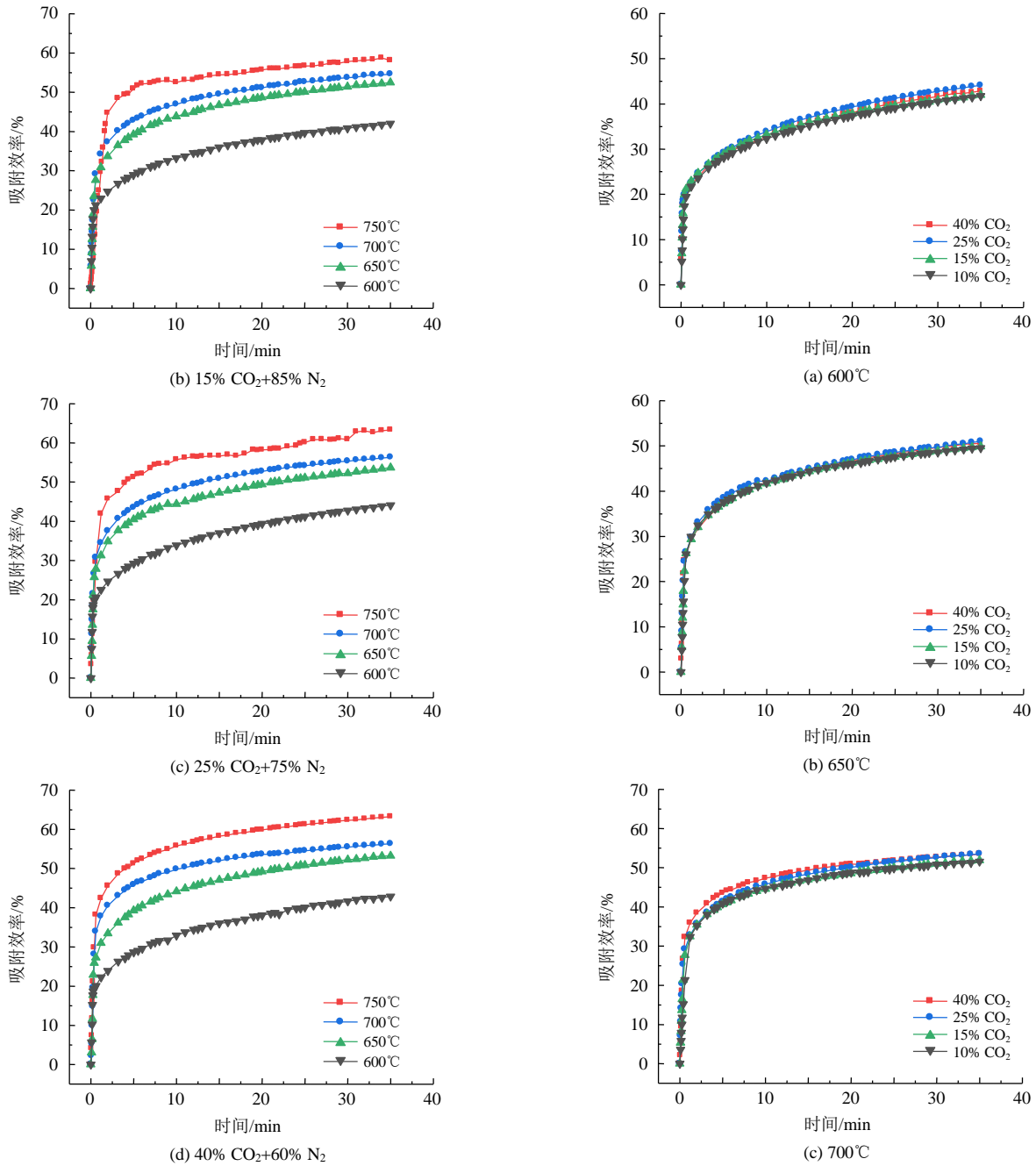


图 4 碳化温度对吸附剂碳化反应动力学的影响

Fig. 4 Effect of carbonation temperature on carbonation kinetics of adsorbents

提高。以接近燃煤电厂烟气 CO₂ 浓度的 15% 为例，温度从 600°C 提高到 750 °C 时，合成吸附剂吸附效率从 42% 提高到 58.1%，同时可以注意到，600°C 提高到 650°C 时，吸附剂吸附效率提高幅度较大，而进一步提高温度时，其增加幅度速度减缓。当温度为 750°C 时，CO₂ 浓度大于 25% 时，合成吸附剂的 CO₂ 吸附效率几乎相同。由图 5 可见，在低于 700°C 的碳化温度下 CO₂ 浓度对合成吸附剂吸附效率影响不明显。但在碳化温度高于 700°C 尤其是 750°C 条件下，CO₂ 浓度高于 25% 工况的吸附剂

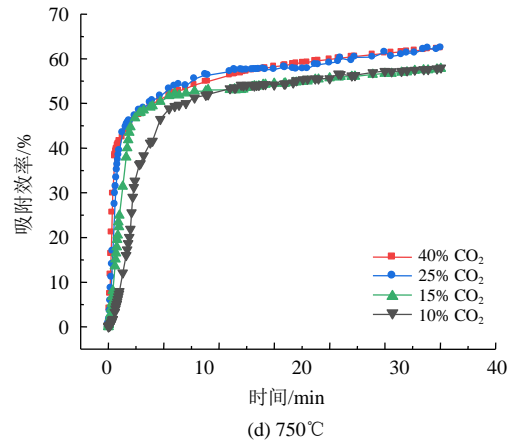


图 5 CO₂ 浓度对吸附剂碳化动力学的影响

Fig. 5 Effect of CO₂ concentration on carbonation kinetics of adsorbents

吸附效率明显高于浓度稍低的工况，说明在较高的碳酸化温度下提高 CO₂ 浓度有助于提高吸附反应。

基于实验结果，图 6 和图 7 给出了 ln(K)和 1/T 的线性关系曲线。表 3 给出了由曲线的斜率(E/R)获得的碳酸化反应活化能结果。可见，不同 CO₂ 浓度工况下的吸附剂碳酸化反应的活化能基本一致，其快速反应和扩散控制阶段的活化能分别为 37.9kJ/mol 和 119.7kJ/mol。与没有掺杂的纯 CaO 吸附剂在碳酸化反应阶段的活化能处于同一数量级^[22-23]，掺杂少量的高铝水泥对吸附剂的活化能没有明显影响。因此合成吸附剂动力学反应机理与纯

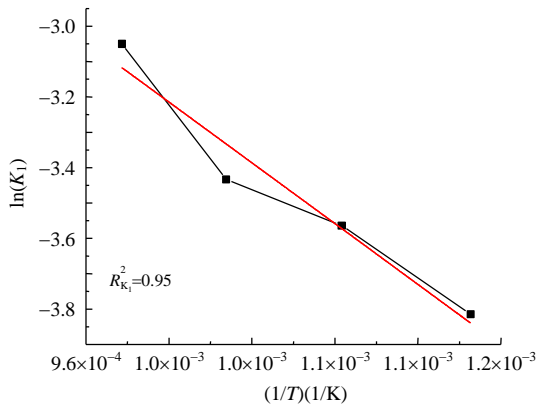


图 6 合成吸附剂快速反应阶段 ln(K₁)和 1/T 拟合关系

Fig. 6 Relationship between ln(K₁) and 1/T in the rapid reaction stage of adsorbents

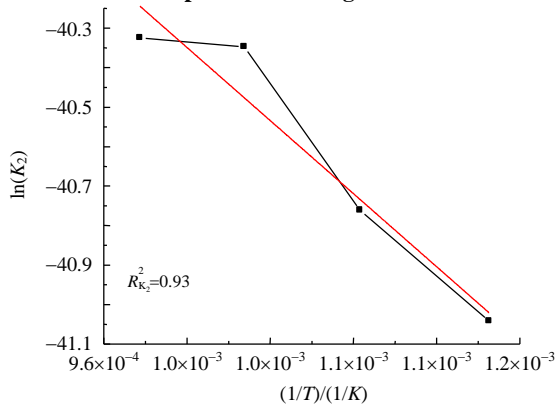


图 7 合成吸附剂反应扩散阶段 ln(K₂)和 1/T 拟合关系

Fig. 7 Relationship between ln(K₂) and 1/T in the diffusion stage of adsorbents

表 3 合成钙基吸附剂动力学测试拟合结果

Table 3 Kinetic test results of synthetic CaO-based adsorbents

CO ₂ 浓度/%	快速反应阶段		反应扩散阶段	
	ln(K _{1,a})	E ₁ /(kJ/mol)	ln(K _{2,a})	E ₂ /(kJ/mol)
10	3.05	37.85	40.08	119.6
15	3.05	37.9	40.1	119.7
25	3.04	37.86	40.1	119.6
40	3.05	37.86	40.11	119.4

CaO 吸附剂是相似的。

2.2 碳酸-煅烧多循环稳定段的碳酸化反应动力学

钙基吸附剂颗粒的吸附性能通常在多次碳酸-煅烧循环后达到稳定，因此吸附剂性能稳定后的碳酸化反应动力学特性在实际应用中更具有参考价值。为此开展了性能稳定后吸附剂颗粒反应动力学特性实验研究。由图 8 可见，CO₂ 浓度和碳酸化温度分别为 15% 和 730、750、770℃时，经过 20 次碳酸化-煅烧循环后，合成吸附剂的吸附效率已经趋于稳定，750℃下合成吸附剂的吸附效率最大，从 56% 降低到 23% 左右，因此在热重反应器上合成吸附剂在 700℃到 750℃温度区间内更加适合完成碳酸化反应。同时合成钙基吸附剂经过多碳酸化-煅烧循环后的吸附效率相较于掺杂其他昂贵物质的钙基吸附剂没有明显降低^[24-25]。由图 9 给出的 750℃下不同循环次数下吸附剂颗粒扫描电镜的形貌可以看到随着循环次数的增加，颗粒出现了烧结堵塞，导致吸附剂吸附效率降低。另一方面，从图 10 中可见合成吸附剂快速反应阶段的反应时间在前 15 次碳酸化-煅烧循环中逐渐变长，而 15 次循环以后的碳酸化反应曲线基本一致，吸附剂完成碳酸化反应阶段大约需要 10min。相较于其他文献的研究结果^[26-27]，合成吸附剂经过多循环后碳酸化反应达到平衡耗费时间没有明显延迟。

图 11 给出了 30 次循环后的合成钙基吸附剂颗粒在 CO₂ 浓度为 15% 时碳酸化温度分别为 650℃、700℃和 750℃下的碳酸化反应实验结果。由图可见整个反应过程可以分为 0~5min、5~8 min 和 8min 以后 3 个反应阶段，前 5min 反应速率非常慢，

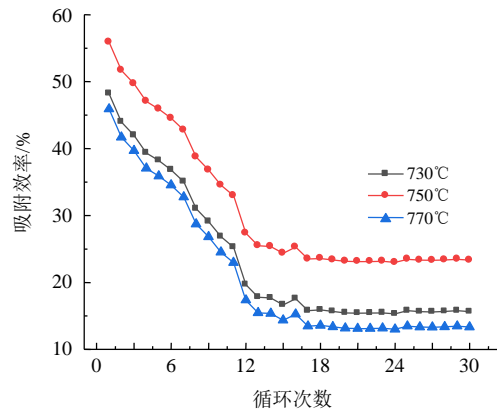


图 8 不同碳酸化温度下合成钙基吸附剂碳酸-煅烧多循环后吸附效率变化规律

Fig. 8 Adsorption efficiency of synthetic CaO-based adsorbents after multiple carbonation-calcination cycles

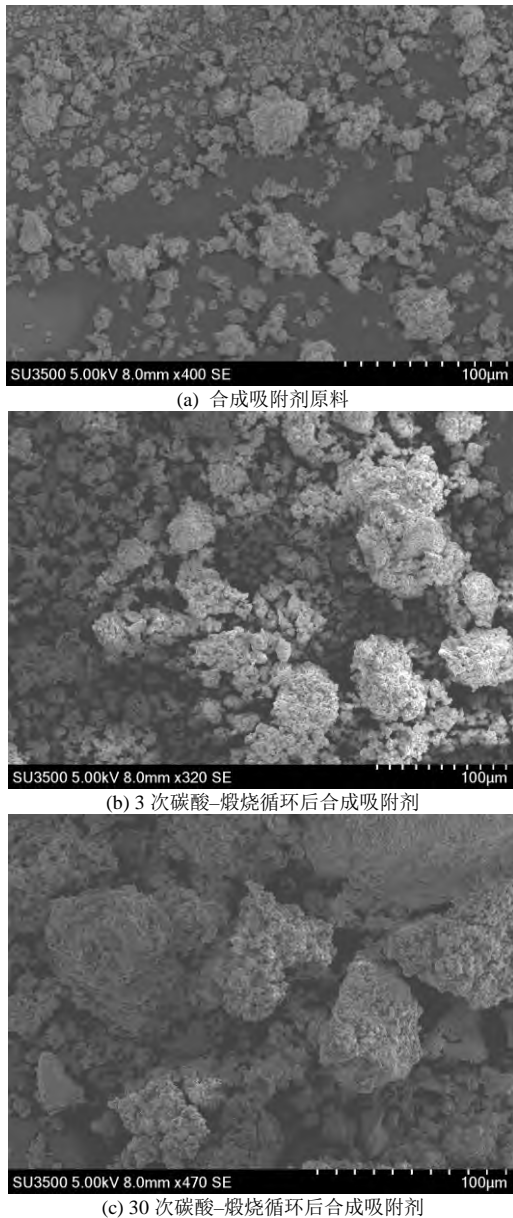


图 9 合成钙基吸附剂不同碳酸-煅烧循环下的 SEM 测试结果

Fig. 9 SEM test results of synthetic CaO-based adsorbents under different carbonation-calcination cycles

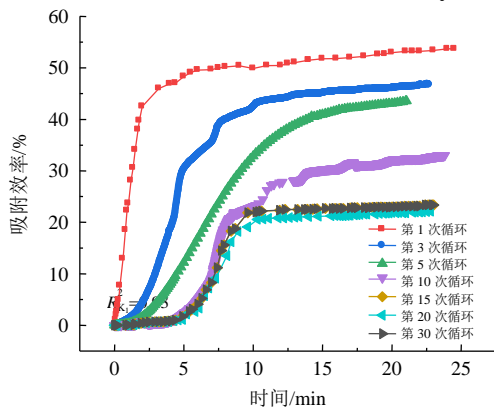


图 10 不同碳酸-煅烧循环下合成钙基吸附剂的吸附效率
Fig. 10 Adsorption efficiency of synthetic CaO-based adsorbents under different carbonation-calcination cycles

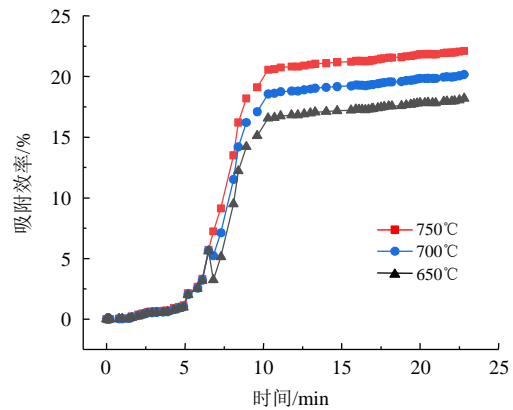


图 11 30 次碳酸-煅烧循环后合成吸附剂不同温度下的吸附效率

Fig. 11 Adsorption efficiency of synthetic CaO-based adsorbents at different temperatures after 30 carbonation-calcination cycles

5~8min 之间反应速度很快, 8min 后吸附反应趋于平缓。因此 0~5min 可以理解是 CO₂ 气体通过吸附剂颗粒表面烧结层的时间, 5~8min 是吸附剂碳酸化动力学反应的快速反应阶段, 8min 以后是碳酸化动力学反应的反应扩散控制阶段。表 4 给出了 3 个反应阶段的反应动力学参数, 结果表明第 2 和第 3 阶段的活化能和频率因子和该吸附剂第 1 次碳酸化反应所获得的结果基本一致。

表 4 30 次循环后合成钙基吸附剂动力学测试拟合结果

Table 4 Kinetic test fitting results of synthetic CaO-based adsorbents after 30 cycles

时间	活化能/(kJ/mol)	ln K
0~5min	115.1	39.9
5~8min	38.4	2.9
8min 以后	122.6	42.4

从图 12 中可以看出随着 CO₂ 浓度的增加起始低速反应段时间逐渐缩短, 这表明 CO₂ 扩散速率对于吸附剂的反应进程有着明显的影响, 较高的浓度可以让 CO₂ 更快地通过多次循环后吸附剂表面的烧结层, 进一步扩散进入到吸附剂内部与 CaO 进行反应, 促进气固反应进行。

图 13 建立了吸附剂颗粒在稳定扩散状态下的吸附模型, 可以看到 CO₂ 分子扩散进入颗粒内部与 CaO 颗粒进行动力学反应, 但是随着反应循环次数的不断增加, 吸附剂颗粒在煅烧后的表面烧结层厚度逐渐增加, 因此吸附剂颗粒的进行快速反应阶段需要更长的时间, 当 15 次循环后吸附剂颗粒烧结程度基本上稳定, 因此曲线基本上一样。通过 TEM 检测合成吸附剂经过 30 个碳酸-煅烧循环以后粒子通过中心研究元素的分布, 从图 14 中发现中间的

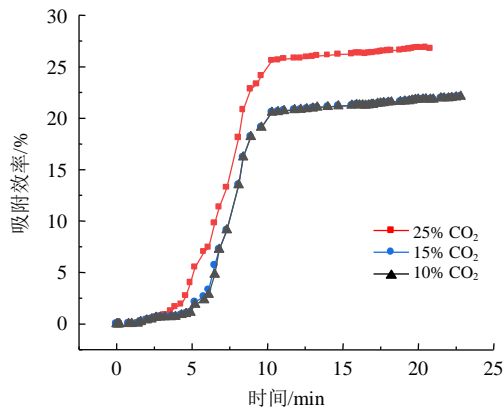


图 12 30 次循环后合成吸附剂在不同浓度下的动力学曲线
Fig. 12 Kinetic curves of synthetic CaO-based adsorbents at different concentrations after 30 cycles

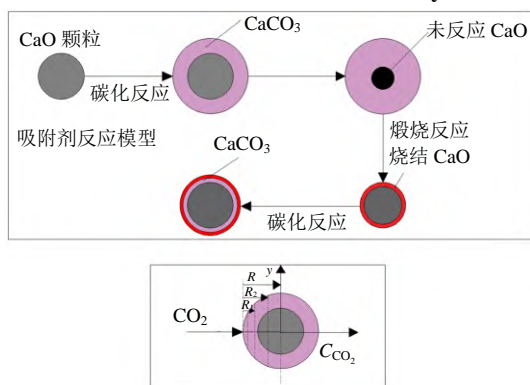


图 13 钙基吸附剂颗粒反应烧结模型

Fig. 13 Sintering model of CaO-based adsorbent particles

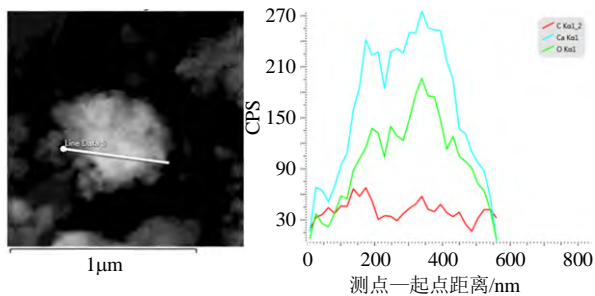


图 14 30 次循环后吸附剂颗粒内部元素分布

Fig. 14 Distribution of elements in adsorbent particles after 30 cycles

碳元素信号弱和两边强，钙元素信号在所有区域都比较强，与提出的模型一致。

3 结论

在 CO_2 浓度恒定的条件下，随着碳酸化温度的升高，合成吸附剂的吸附效率逐渐增加，在 700°C 和 750°C 温度下，合成吸附剂的吸附效率相对突出。 CO_2 浓度对合成吸附剂碳酸化反应动力学过程几乎没有影响。

合成吸附剂经过 30 次循环后碳酸化反应过程中快速反应阶段和扩散控制阶段的活化能分别为

38.4kJ/mol 和 122.6kJ/mol ，与第 1 次循环几乎相同。

合成吸附剂颗粒经过多次碳酸-煅烧循环后出现表面烧结层， CO_2 扩散到颗粒内部与 CaO 进行反应的时间逐步变长，经过 15 次循环后，颗粒烧结层厚度基本稳定。

合成吸附剂的吸附效率随着循环次数的增加呈下降趋势，吸附剂的吸附效率前 10 个循环下降非常快，20 个循环后吸附效率稳定在 23% 左右。合成吸附剂完成碳酸化反应过程大约 10min。

参考文献

- [1] 米剑锋, 马晓芳. 中国 CCUS 技术发展趋势分析[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(9): 2537-2544.
MI Jianfeng, MA Xiaofang. Development trend analysis of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(9): 2537-2544(in Chinese).
- [2] 张中华. 粉煤灰制备吸附剂捕集 CO_2 的研究[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(4): 1227-1233.
ZHANG Zhonghua. Development of fly-ash-based sorbents for CO_2 capture[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(4): 1227-1233(in Chinese).
- [3] 刘兰华, 王瑞林, 洪慧. 塔式太阳能辅助燃气蒸汽联合循环钙基碳捕集系统设计[J]. 发电技术, 2021, 42(4): 517-524.
LIU lanhua, WANG ruilin, HONG hui. Design of calcium-based carbon capture system for gas-steam combined cycle assisted by solar thermal tower[J]. Power Generation Technology, 2021, 42(4): 517-524(in Chinese).
- [4] 陈惠超, 王芳, 赵伶俐, 等. 粉煤灰改性钙基吸收剂循环碳酸化实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(20): 5251-5257.
CHEN Huichao, WANG Fang, ZHAO Lingling, et al. Study on cyclic carbonation property of CaO-based sorbents modified with fly ash[J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(20): 5251-5257(in Chinese).
- [5] 王春波, 周兴, 张斌, 等. 烧结对钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化捕集 CO_2 影响[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(35): 6271-6278.
WANG Chunbo, ZHOU Xing, ZHANG Bin, et al. Effect of sintering on the limestone calcination/carbonation looping cycle for CO_2 capture[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(35): 6271-6278(in Chinese).
- [6] SHIMIZU T, HIRAMA T, HOSODA H, et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO_2 from combustion processes[J]. Chemical Engineering Research and Design, 1999, 77(1): 62-68.
- [7] MART ÍNEZ I, ARIAS B, GRASA G S, et al. CO_2 capture in existing power plants using second generation Ca-Looping systems firing biomass in the calciner[J].

- Journal of Cleaner Production, 2018, 187: 638-649.
- [8] LIU Wen, GONZÁLEZ B, DUNSTAN M T, et al. Structural evolution in synthetic, Ca-based sorbents for carbon capture[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 139: 15-26.
- [9] CHAMPAGNE S, LU D Y, SYMONDS R T, et al. The effect of steam addition to the calciner in a calcium looping pilot plant[J]. Powder Technology, 2016, 290: 114-123.
- [10] BUTLER J W, GRACE J R. High-pressure systems and processes for calcium looping[M]/FENNELL P, ANTHONY B. Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide(CO₂) Capture. Amsterdam: Elsevier, 2015: 377-408.
- [11] LI Shan, JIANG Tao, XU Zhihong, et al. The Mn-promoted double-shelled CaCO₃ hollow microspheres as high efficient CO₂ adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 53-64, doi: 10.1016/j.cej.2019.04.133.
- [12] WITTON T, MUNGCHAROEN T, LIMTRAKUL J. Biotemplated synthesis of highly stable calcium-based sorbents for CO₂ capture via a precipitation method[J]. Applied Energy, 2014, 118: 32-40.
- [13] GUO Hongxia, FENG Jiaqi, ZHAO Yujun, et al. Effect of micro-structure and oxygen vacancy on the stability of(Zr-Ce)-additive CaO-based sorbent in CO₂ adsorption[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 19: 165-176.
- [14] WANG Shengping, SHEN Hui, FAN Shasha, et al. CaO-based meshed hollow spheres for CO₂ capture[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 135: 532-539.
- [15] MA Xiaotong, LI Yingjie, YAN Xianhao, et al. Preparation of a morph-genetic CaO-based sorbent using paper fibre as a biotemplate for enhanced CO₂ capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 235-244.
- [16] ZHANG Yang, GONG Xun, CHEN Xuanlong, et al. Performance of synthetic CaO-based sorbent pellets for CO₂ capture and kinetic analysis[J]. Fuel, 2018, 232: 205-214, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.143.
- [17] WANG Nana, FENG Yuchuan, LIU Liang, et al. Effects of preparation methods on the structure and property of Al-stabilized CaO-based sorbents for CO₂ capture[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 173: 276-284.
- [18] SHI Jiewen, LI Yingjie, ZHANG Qing, et al. CO₂ capture performance of a novel synthetic CaO/sepiolite sorbent at calcium looping conditions[J]. Applied Energy, 2017, 203: 412-421.
- [19] 杨洋. 基于高铝水泥掺杂的钙基 CO₂ 吸附颗粒制备及其性能实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- YANG Yang. Experiments on CO₂ absorption performance and preparation process of calcium-based sorbent particles with high-aluminum cement addition [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019(in Chinese).
- [20] 孟永杰. 钙基 CO₂ 吸收剂循环煅烧/碳酸化性能改进研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- MENG Yongjie. Improvement study on performance of cyclic calcination/carbonation for Ca-based CO₂ sorbent [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015(in Chinese).
- [21] SUN Ping, GRACE J R, LIM C J, et al. Determination of intrinsic rate constants of the CaO-CO₂ reaction[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(1): 47-56, doi: 10.1016/j.ces.2007.08.055.
- [22] WU S F, LAN P Q. A kinetic model of nano-CaO reactions with CO₂ in a sorption complex catalyst[J]. AIChE Journal, 2012, 58(5): 1570-1577.
- [23] LEE D K. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 100(1-3): 71-77.
- [24] KURLOV A, BRODA M, HOSSEINI D, et al. Mechanochemically activated, calcium oxide-based, magnesium oxide-stabilized carbon dioxide sorbents[J]. ChemSusChem, 2016, 9(17): 2380-2390.
- [25] RADFARNIA H R, ILIUTA M C. Metal oxide-stabilized calcium oxide CO₂ sorbent for multicycle operation[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 280-289.
- [26] 石田. 纳米钙铜复合吸收剂捕捉 CO₂ 的循环反应特性及其数值模拟[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- SHI Tian. Investigation on CO₂ cyclic capture performance of nano-structured CaO/CuO composites and its numerical modeling[D]. Nanjing: Southeast University, 2019(in Chinese).
- [27] ZHOU Zhiming, XU Pan, XIE Miaomiao, et al. Modeling of the carbonation kinetics of a synthetic CaO-based sorbent[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 95: 283-290.



李志新

在线出版日期: 2021-05-17。

收稿日期: 2021-03-09。

作者简介:

李志新(1994), 男, 博士研究生, 研究方向为钙基碳捕集技术, lzx196971@163.com;

*通信作者: 王勤辉(1969), 男, 博士, 教授、博士生导师, 研究方向为二氧化碳捕集, 化学链气化, 煤炭多联产技术, qhwang@zju.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)

Carbonation Kinetic Characteristics Study of Cao-based Adsorbents Doped With High Alumina Cement

LI Zhixin, WANG Qinhu^{*}, FANG Mengxiang, CEN Jianmeng, LUO Zhongyang
(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University))

KEY WORDS: CaO-based adsorbent; carbonation; adsorption efficiency; adsorption model; activation energy

Due to the heavy use of fossil fuels, CO₂ emissions have increased sharply in recent years, so how to effectively control carbon emissions has become a very serious topic. CaO-based carbon capture technology is a very promising post-combustion carbon emission reduction technology.

In this paper, novel low-cost synthetic CaO-based adsorbent doped with 5% high alumina cement is prepared by hydration method. The performance of adsorbent is carried out in the TGA reactor under different operating conditions (temperature, CO₂ concentration).

As shown in Figs. 1 and 2, the adsorption efficiency of synthetic adsorbent increases with the increasing temperature at different CO₂ concentrations. When the temperature is raised from 600°C to 750 °C, the adsorption efficiency of synthetic adsorbent increases from 42% to 58.1% at 15% CO₂ concentration. CO₂ concentration has no obvious effect on the adsorption efficiency of the synthetic adsorbent when temperature is below 700°C.

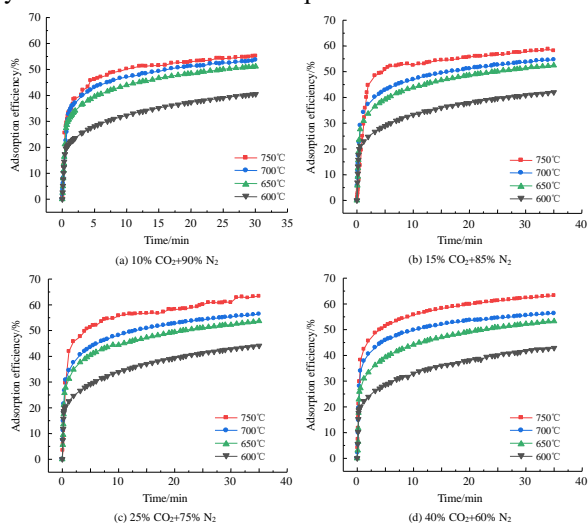


Fig. 1 Effect of carbonation temperature on adsorption kinetics of adsorbent

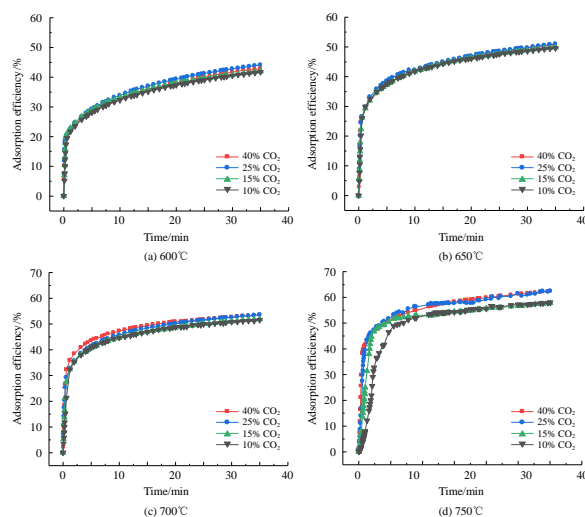


Fig. 2 Effect of CO₂ concentration on adsorption kinetics of adsorbent

The activation energy of the adsorbent in the rapid reaction stage and the diffusion control stage is 37.9kJ/mol and 119.7 kJ/mol, respectively.

As can be seen from Fig. 3, when CO₂ concentration and carbonation temperature are 15%, 730°C, 750°C and 770°C respectively, the adsorption efficiency of the synthetic adsorbent is stable after 20 carbonation-calcination cycles, and the adsorption efficiency of the synthetic adsorbent at 750°C is the largest, decreasing from 56% to 23% after 30 carbonation-calcination cycles.

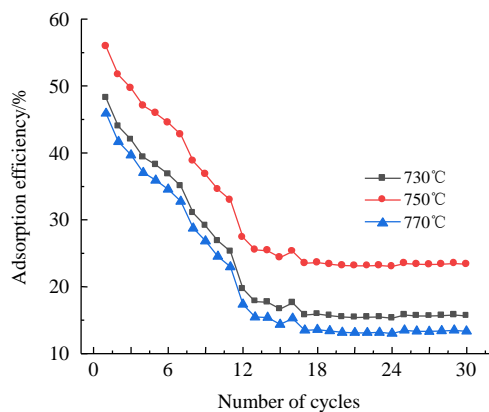


Fig. 3 Adsorption efficiency of synthetic CaO-based adsorbents after multiple carbonation-calcination cycles