

研究论文

EtOH-H₂O 对钙基吸收剂分离 CO₂ 的影响

李英杰, 赵长遂, 段伦博, 李庆钊

(东南大学洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 采用不同体积浓度的乙醇溶液分别对石灰石和石灰石的煅烧产物 CaO 进行调质处理, 研究它们的碳酸化反应, 并与水合调质 CaO 的碳酸化进行比较。通过 SEM 和 N₂ 吸附法考察吸收剂多次煅烧的微观结构特性, 进一步揭示了乙醇溶液促进 CaO 碳酸化的机理。结果表明: 随着循环反应次数的增加, 乙醇溶液调质后 CaO 的碳酸化转化率明显高于石灰石和水合调质的 CaO, 对于石灰石, 乙醇溶液则没有明显的调质效果。CaO 经乙醇溶液调质后在 650~700℃ 内有利于碳酸化的进行。乙醇浓度越高, 则经调质后 CaO 的转化率越高, 抗烧结性能越好。经乙醇溶液调质的 CaO 煅烧后比表面积和比孔容均比单纯水合大, 远高于煅烧后的石灰石; 比孔容分布和孔比表面积分布明显优于煅烧后的水合 CaO 和石灰石。乙醇溶液调质对 CaO 的孔有明显的增扩效应。

关键词: EtOH-H₂O 调质; 钙基吸收剂; CCR; CO₂ 分离

中图分类号: TQ 028

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 02-0381-06

Effect of EtOH-H₂O on calcium sorbents for CO₂ sequestration

LI Yingjie, ZHAO Changsui, DUAN Lunbo, LI Qingzhao

(Key Laboratory of Coal Power Generation and Combustion Technology of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China)

Abstract: Calcium sorbents of limestone and CaO derived from calcined limestone were modified by ethanol water solutions with different bulk ethanol concentrations. The carbonation reaction of the sorbents was investigated and was compared with that of hydrated CaO. The microstructure of the sorbents was examined further with SEM and N₂ adsorption method, and the potential mechanism for ethanol water solutions to improve the carbonation conversion was revealed. The results showed that the carbonation conversion of CaO modified by ethanol water solution was higher than that of limestone or CaO hydrated by distilled water with an increase in cycle number. The modification by ethanol water solution had no effect on the conversion of limestone. The CO₂ sorption capacity of CaO modified by ethanol water solution at a temperature of 650—700℃ was beneficial to carbonation. The higher the ethanol concentration in solution, the higher the carbonation conversion of modified CaO, and the better the anti-sintering performance. The specific surface area and pore volume of CaO modified by ethanol water solution were higher than those of CaO hydrated by distilled water, and were much greater than those of calcined limestone. The distributions of pore volume and pore area of CaO modified by ethanol water solution were superior to those of hydrated CaO and calcined limestone. The pores in CaO were obviously expanded by an ethanol water solution.

Key words: EtOH-H₂O modification; calcium sorbents; CCR; CO₂ sequestration

2007-06-07 收到初稿, 2007-11-16 收到修改稿。

联系人: 赵长遂。第一作者: 李英杰 (1977—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2006CB705806); 江苏省高校研究生科技创新计划项目 (JS06059); 东南大学优秀博士学位论文基金项目。

Received date: 2007-06-07.

Corresponding author: Prof. ZHAO Changsui. E-mail: cszhao@seu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2006CB705806).

引 言

以 CO₂ 为主体的温室气体所造成的全球变暖已日益严重地威胁到人类的生存, 2000~2004 年, 全球 CO₂ 排放水平每年增加 3%, 这一速度是 1990~1999 年 CO₂ 排放增加速度 (1.1%) 的 3 倍。采取有效方法控制 CO₂, 尤其是针对燃煤电站 CO₂ 的控制已到了刻不容缓的地步。近年来出现了利用石灰石等钙基吸收剂的循环煅烧/碳酸化反应 (CCR) 分离 CO₂ 的方法^[1-2], 石灰石等钙基吸收剂价格低廉且分布广泛, 因此该方法受到世界各国的重视。钙基吸收剂的循环 CCR 法不仅可以应用在以煤直接制氢为核心的近零排放煤炭发电技术中^[3], 也可以应用到双循环流化床燃烧分离 CO₂ 的方法中^[4]。研究表明, 随着循环次数的增加石灰石吸收 CO₂ 的能力是严重衰减的^[5-6]。这样不仅会增大石灰石的添加量, 而且大量失活石灰石对环境也会造成一定的污染, 因此提高石灰石等钙基吸收剂吸收 CO₂ 的能力是一项非常有意义的工作。

在提高石灰石等钙基吸收剂的 CO₂ 吸收能力方面取得了一系列的进展, Gupta 等^[7]提出了对碳酸钙粉末加压制片的方法, Salvador 等^[8]用 NaCl 等添加剂对石灰石调质, Roesch 等^[9]在 CaO 中添加 Cs₂O 和 CsOH, Hughes 等^[10]对石灰石采用煅烧-水合-碳酸化反应的流程吸收 CO₂, Kuramoto 等^[11]采用加压碳酸化方法, Sakadjian 等^[12]采用沉淀碳酸钙作为 CO₂ 的吸收剂, Li 等^[13]采用在 CaO 中掺加 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 来循环吸收 CO₂, 取得了较好的效果, 这些方法都在不同程度上提高了石灰石循环吸收 CO₂ 的能力。Adanez 等^[14]利用经乙醇溶液 (EtOH-H₂O) 调质的 CaO 喷入到煤粉炉中里, 发现明显提高了氧化钙的脱硫效率。王春波等^[15]也对 EtOH-H₂O 调质的 CaO 的脱硫性能进行了研究, 指出调质能够改善氧化钙的固硫性能。

目前, 有关 EtOH-H₂O 调质石灰石或 CaO 的循环碳酸化特性尚未见报道。本文在搭建的煅烧-碳酸化反应器上对采用乙醇溶液调质的钙基吸收剂的碳酸化特性进行研究。考察了对不同吸收剂的调质效果, 分析了碳酸化温度、乙醇溶液浓度对碳酸化的影响及乙醇溶液调质引起吸收剂微观结构的变化, 并同水合后的 CaO 进行比较, 探讨了乙醇溶

液调质引起吸收剂碳酸化能力改变的机理。

1 试验系统及方法

试验系统如图 1 所示, 煅烧炉和碳酸化炉均为水平固定床反应器, 温控系统可以使两个反应器分别在不同温度下工作。煅烧气氛由 80% CO₂ 和 20% O₂ 组成, 碳酸化气氛为 15% CO₂ 和 85% N₂, 煅烧温度为 920℃, 碳酸化温度分别为 600、650 和 700℃。石灰石成分分析见表 1。用含乙醇体积浓度分别为 90% 和 50% 的 EtOH-H₂O 与石灰石及由石灰石煅烧后的 CaO 进行调质, 然后在 120℃ 恒温蒸发, 分别得到了吸收剂 CaCO₃/EtOH-H₂O (90%)、CaO/EtOH-H₂O (90%) 和 CaO/EtOH-H₂O (50%)。用蒸馏水与 CaO 进行水合, 在 120℃ 蒸发后形成吸收剂 CaO/H₂O。试验时样品均匀撒在瓷舟内形成薄层。样品先在煅烧炉内煅烧, 至煅烧充分后再进入碳酸化炉, 气氛改为纯 N₂, 待样品温度稳定后再切换到碳酸化气氛, 反应完全后在天平上称重, 根据式 (1) 计算碳酸化转化率 X_N, 如此反复进行试验。

$$X_N = \frac{m_N - m_1}{m_0 A} \frac{W_{CaO}}{W_{CaCO_3} - W_{CaO}} \quad (1)$$

式中 N 为 CCR 循环反应次数, m_N 为第 N 次 CCR 循环反应后吸收剂的质量, m_1 为第 1 次煅烧后样品质量, W_{CaCO_3} 和 W_{CaO} 分别为 CaCO₃ 和 CaO 的摩尔质量。调整给气流量, 使进入反应器内的气速大于 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以消除反应中外扩散的影响。对样品进行预备性试验以确定充分煅烧时间和碳酸化时间, 经试验它们分别为 15 和 20 min。对样品多次煅烧后吸收剂分别取样, 用 Mirero-AIS2100 型 SEM 观察它们的微观结构, 在 ASAP2020-M 比表面积和孔隙度分析仪上对它们的比表面积采用 BET 法分析, 比孔容、孔分布及孔比表面积分布采用 BJH 法分析。

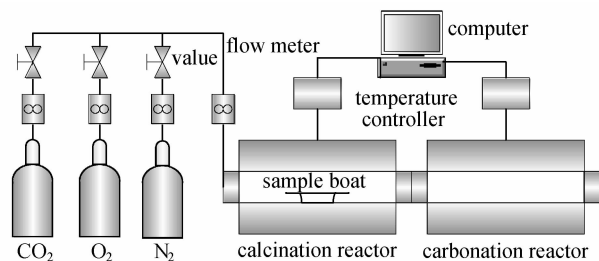


图 1 常压钙基吸收剂 CCR 反应器系统

Fig. 1 Atmospheric Ca-based sorbents CCR system

表1 石灰石成分分析

Table 1 Ca-based sorbents content analysis/%(mass)

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Others	Loss on fusion
54.70	0.36	0.05	0.04	1.18	0.52	43.15

2 试验结果与讨论

2.1 EtOH-H₂O 调质不同钙基吸收剂的碳酸化特性

经 EtOH-H₂O 调质的石灰石和 CaO 在 CCR 过程中碳酸化特性是不同的。如图 2, 在碳酸化温度 T_{CAR} 为 650℃ 时, EtOH-H₂O 调质后石灰石的 X_N 与未调质石灰石的 X_N 基本相同, 没有明显的变化。如图 3, 当 T_{CAR} 为 700℃ 时, EtOH-H₂O 对石灰石的调质仍然没有效果。经不同浓度 EtOH-H₂O 调质的 CaO 在 CCR 过程中碳酸化能力明显增强。在 T_{CAR} 为 650℃ 时碳酸化能力不但明显高于石灰石, 而且高于经水合的 CaO 的碳酸化能力。这表明 EtOH-H₂O 对 CaO 吸收 CO₂ 能力的增强, 并不是仅仅因为 EtOH-H₂O 中水与 CaO 发生了水合反应, 还有乙醇的作用。 T_{CAR} 为 700℃ 时的结果与 650℃ 时是一致的。

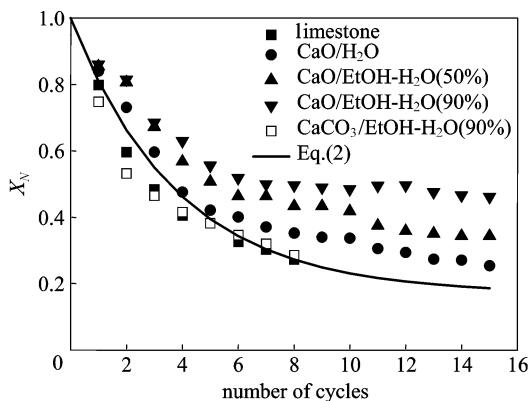


图2 在 650℃ 时不同吸收剂的碳酸化转化率

Fig. 2 Sorbents carbonation conversion at 650℃

2.2 不同浓度 EtOH-H₂O 调质后 CaO 碳酸化特性

EtOH-H₂O 浓度不同, 对 CaO 的调质效果也是不同的。如图 2, 在 T_{CAR} 为 650℃ 时, CaO/EtOH-H₂O (90%) 的碳酸化能力明显高于 CaO/EtOH-H₂O (50%), 远高于 CaO/H₂O 和石灰石。石灰石、CaO/H₂O 及经 EtOH-H₂O 调质的 CaO 在第 1 次碳酸化后吸收 CO₂ 能力相差不大, 但随着循环反应次数的增加, 石灰石的 X_N 衰减严重,

Abanades 等^[16]认为石灰石的 X_N 与循环反应次数 N 呈函数关系

$$X_N = f_m^N(1 - f_w) + f_w \quad (2)$$

式中 f_m 和 f_w 是拟合常数, 分别为 0.77 和 0.17。CaO/H₂O 衰减特性较石灰石好, 经 90% EtOH-H₂O 调质后 CaO 的 X_N 衰减最为缓慢, 这表明乙醇溶液浓度越高调质后 CaO 的抗烧结能力越强。当 T_{CAR} 为 650℃ 时, CaO/EtOH-H₂O (90%) 经过 15 次循环反应后, X_{15} 为 0.46, 比 CaO/EtOH-H₂O (50%) 的 X_{15} (0.34) 高出 35%; CaO/H₂O 的 X_{15} 为 0.25, 石灰石仅经过 8 次循环反应 X_8 就降为 0.27, 其衰减趋势与式 (2) 基本一致, 而由式 (2) 得出的石灰石的 X_{15} 仅为 0.19。如图 3, 当 T_{CAR} 为 700℃ 时, 与其他几种吸收剂相比, CaO/EtOH-H₂O (90%) 吸收 CO₂ 的能力仍然是最高的, 它的 X_{15} 为 0.51, 比 CaO/EtOH-H₂O (50%) 的 X_{15} 高出 26%, 可见 EtOH-H₂O 中乙醇浓度越高, 调质后对 CaO 吸收 CO₂ 的促进作用就越强。

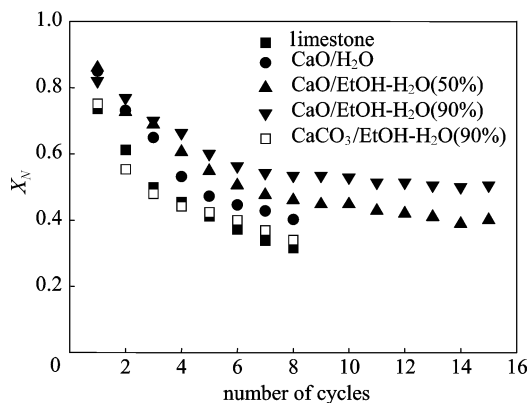


图3 在 700℃ 时不同吸收剂的碳酸化转化率

Fig. 3 Sorbents carbonation conversion at 700℃

2.3 T_{CAR} 对 CaO/EtOH-H₂O 碳酸化特性的影响

碳酸化温度 T_{CAR} 对 CaO/EtOH-H₂O 的循环碳酸化特性有较大的影响。如图 4, 随着循环反应次数的增加, 不论是 50% 的 EtOH-H₂O 还是 90% 的 EtOH-H₂O, 经它们调质的 CaO 在 T_{CAR} 为 700℃ 时获得了较高的 X_N , 650℃ 时的 X_N 略小于 700℃ 时, T_{CAR} 为 600℃ 时的 X_N 最小。这表明 T_{CAR} 在 650~700℃ 范围内有利于 CaO/EtOH-H₂O 的循环碳酸化反应, 能够使吸收剂保持较高的 CO₂ 吸收能力。经 EtOH-H₂O 调质的 CaO 之所以在 T_{CAR} 为 650~700℃ 时取得较高的 X_N 是化学反应控制与气

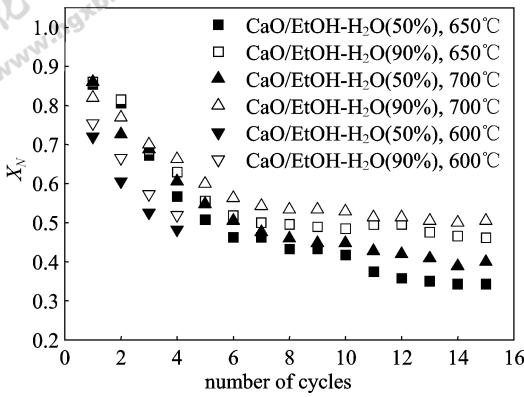


图 4 不同 T_{CAR} 时 EtOH-H₂O 调质 CaO 碳酸化转化率

Fig. 4 CaO modification by EtOH-H₂O carbonation conversion at different T_{CAR}

体孔扩散控制综合作用的结果。

2.4 CaO/EtOH-H₂O 在 CCR 中微观结构的变化

分别对 T_{CAR} 为 650℃ 时经 50% 乙醇溶液调质的 CaO 第 9 次煅烧产物和石灰石的第 9 次煅烧产物进行 SEM 分析。如图 5 所示, CaO/EtOH-H₂O (50%) 第 9 次煅烧后仍然能清晰地看到较大的孔, 没有发生严重的孔堵塞现象, 这些孔有一定的连通性, CO₂ 仍然可以通过这些孔隙继续跟未反应核反应, 进一步表明了经 EtOH-H₂O 调质后 CaO 的抗烧结性得到提高, 这与上面的 X_N 的试验分析是一致的。而石灰石第 9 次煅烧后, 颗粒表面密实, 很少看到明显的孔, 颗粒出现团聚现象, 如图 6。这表明吸收剂发生了严重的烧结, 这样就限制了 CO₂ 继续跟吸收剂未反应核进行反应。

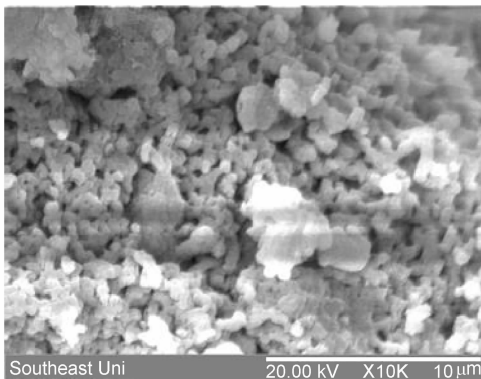


图 5 CaO/EtOH-H₂O (50%) 第 9 次煅烧后 SEM

Fig. 5 SEM of the ninth calcined CaO/EtOH-H₂O (50%)

对几种吸收剂的孔结构参数进行了分析, 如图 7 所示, 第 1 次煅烧后石灰石的比表面积和比孔容都是最小的, CaO 经水合后比表面积和比孔容得到了提高, 而 CaO 经 50% 乙醇溶液调质后比表面

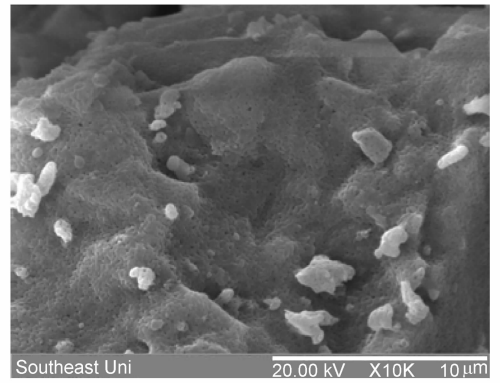
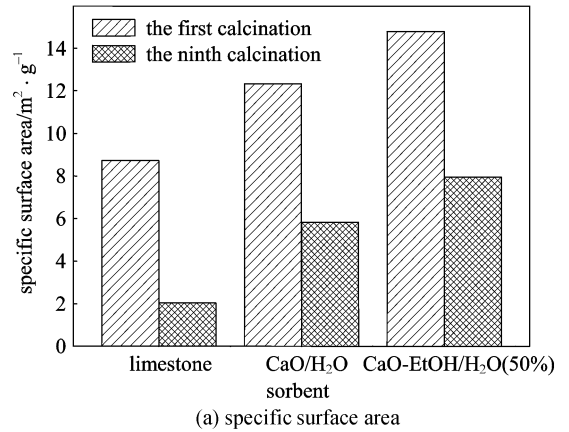
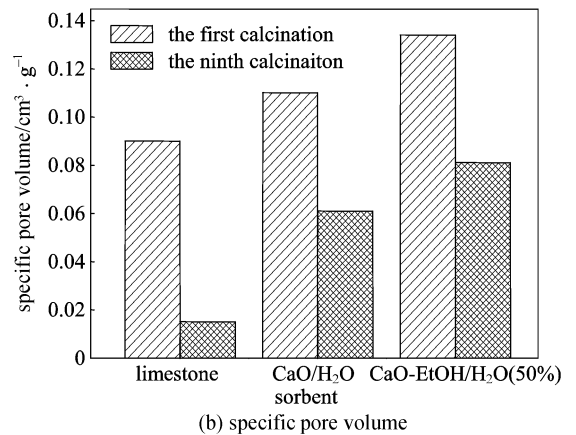


图 6 石灰石第 9 次煅烧后 SEM

Fig. 6 SEM of the ninth calcined limestone



(a) specific surface area



(b) specific pore volume

图 7 不同吸收剂的比表面积和比孔容

Fig. 7 Special surface area and pore volume of sorbents

积和比孔容又进一步得到了提高。在乙醇存在条件下 CaO 的水合煅烧后比单纯水合煅烧后比表面积和比孔容分别增长了 20% 和 22%。石灰石、CaO/H₂O 和 CaO/EtOH-H₂O (50%) 第 9 次煅烧后的比表面积比第 1 次煅烧后分别下降了 77%、53% 和 46%, 而它们第 9 次煅烧后的比孔容比第 1 次

煅烧后则分别下降了 83%、45% 和 40%，这表明石灰石的烧结最为严重，CaO/H₂O 有一定的抗烧结性，而经 50% 乙醇溶液调质的 CaO 则有较好的抗烧结能力。

吸收剂拥有良好的孔隙结构是进行碳酸化反应的关键。经乙醇溶液调质后的 CaO 在孔隙结构上也发生了很大的变化。如图 8 所示，吸收剂煅烧后比孔容分布呈现出了明显的双峰结构，第 1 峰基本介于 0.9~8 nm，第 2 峰分布于 8~40 nm 之间。一般的孔按照 r 大小可分为 3 类：微孔 ($r < 2$ nm)、中孔 ($2 < r < 50$ nm) 和大孔 ($r > 50$ nm)。微孔提供反应的巨大内表面，中孔是进入微孔的主通道，大孔为输送反应组分的粗通道。3 种吸收剂经过不同次数的煅烧后微孔占有一定的比例，在 0.9~8 nm 内的吸收剂的最可几孔径都在微孔范围内。第 1 次煅烧后，CaO/EtOH-H₂O (50%) 在微孔和中孔范围内比孔容分布明显优于 CaO/H₂O 和煅烧后石灰石的比孔容分布，这表明 CaO/EtOH-H₂O (50%) 有良好的孔隙结构，可能在乙醇分子的作用下强化了 CaO 的水合反应，使 H₂O 分子有了更强的渗透力和与 CaO 的结合力，从而煅烧后能够产生孔径增扩的现象；另一方面 CaO 与乙醇溶液中的水结合后形成的 Ca(OH)₂ 可溶于乙醇溶液中，这样 Ca(OH)₂ 就在乙醇分子和 H₂O 分子的作用下被分解成 Ca²⁺ 和 OH⁻，当乙醇溶液蒸发掉后，Ca²⁺ 和 OH⁻ 以某种方式重新组合成 Ca(OH)₂，但此时 Ca(OH)₂ 的晶格结构发生了变化，有可能导致微晶间的孔隙增大。如图 9，第 1 次煅烧后，经乙醇调质后 CaO 的比表面积分布明显优于 CaO/H₂O 和石灰石，CaO/EtOH-H₂O (50%) 在 0.9~8 nm 狭窄范围内有着很高的孔比表面积分布值。如图 10 和图 11，对这 3 种吸收剂而言，由 8~40 nm 的孔所贡献的比孔容远大于 0.9~8 nm 孔的孔容。0.9~8 nm 的孔贡献了相当大的孔比表面积，尤其是吸收剂在第 1 次煅烧时最为明显。

吸收剂经过 9 次煅烧后，CaO/EtOH-H₂O (50%) 的比孔容分布和孔比表面积分布仍然优于 CaO/H₂O，远优于石灰石，这就解释了 CaO/EtOH-H₂O (50%) 保持了较高的碳酸化转化率的原因。吸收剂经过 9 次煅烧后，经煅烧的石灰石的孔比表面积主要由 8~40 nm 的孔提供的，而 0.9~8 nm 的孔比表面积仅占很小的比例。第 9 次煅烧后，

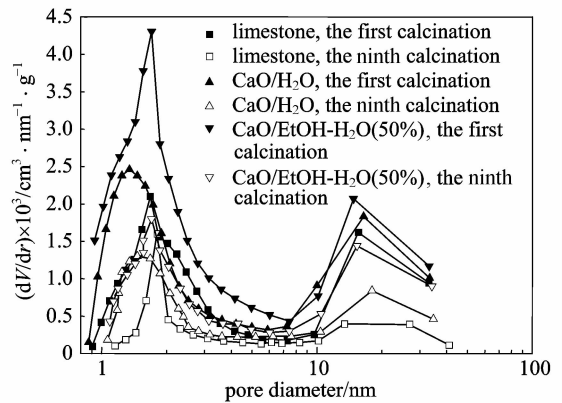


图 8 不同吸收剂的比孔容分布

Fig. 8 Pore volume distributions of sorbents

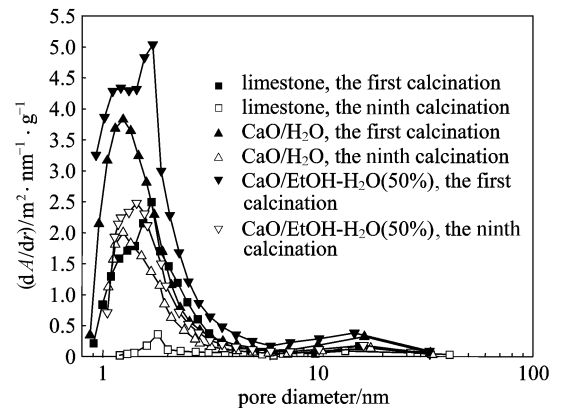


图 9 不同吸收剂的孔比表面积分布

Fig. 9 Pore area distributions of sorbents

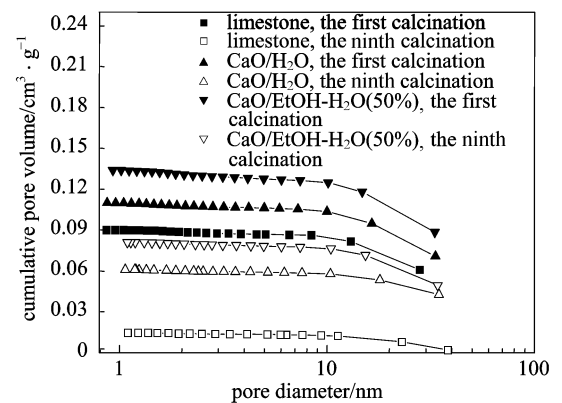


图 10 不同吸收剂的累积比孔容

Fig. 10 Cumulative pore volume of sorbents

CaO/EtOH-H₂O (50%) 在 0.9~8 nm 的孔比表面积在总孔比表面积中仍然占有相当大的比例。

3 结论

(1) 经 EtOH-H₂O 调质后 CaO 碳酸化转化率

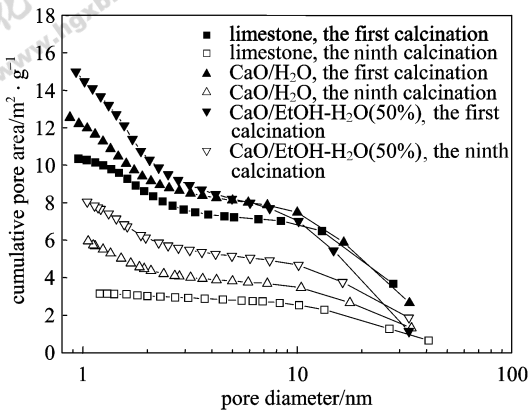


图 11 不同吸收剂的累积孔比表面积

Fig. 11 Cumulative pore area of sorbents

明显高于 CaO/H₂O, 远高于石灰石。经调质的石灰石与未调质的石灰石相比碳酸化转化率没有明显变化。

(2) EtOH-H₂O 中乙醇浓度越高, 则经调质后 CaO 的碳酸化转化率就越高, 循环吸收 CO₂ 的能力就越大, 抗烧结性就越强。

(3) 经不同浓度调质后的 CaO 在 650~700℃ 范围内有较高的 CO₂ 吸收能力, 在 700℃ 时的碳酸化能力最强。

(4) 经 EtOH-H₂O 调质后 CaO 煅烧后的比表面积和比孔容均比单纯水合大, 远高于石灰石的煅烧产物。

(5) CaO 经 EtOH-H₂O 调质后多次煅烧后的比孔容分布和孔比表面积分布仍优于煅烧后的水合 CaO 和石灰石。

(6) EtOH-H₂O 调质 CaO 促进其碳酸化能力的机理可能是: 一方面乙醇分子强化了 H₂O 与 CaO 的结合力和渗透力, 从而使 CaO 煅烧后产生孔径增扩效应; 另一方面 CaO 水合后形成的 Ca(OH)₂ 可溶于乙醇溶液中, 这样 Ca(OH)₂ 被离解成 Ca²⁺ 和 OH⁻, 当乙醇溶液被蒸发后, 它们重新组合, 所形成的 Ca(OH)₂ 煅烧后具有更好的孔隙结构。

References

[1] Silaban A, Harrison P. High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO (s) and CO₂ (g). *Chem. Eng. Comm.*, 1995, **137** (7): 177-190

[2] Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes. *Trans. I ChemE*, 1999, **77** (A): 62-68

[3] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H. Developing an innovative method HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons. *Energy Conversion and Management*, 2002, **43** (9/10/11/12): 1283-1290

[4] Wang J S, Anthoy E J, Abanades J C, et al. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation. *Fuel*, 2004, **83** (10): 1341-1348

[5] Mess D, Sarofim A F, Longwell J P. Product layer diffusion during the reaction of calcium oxide with carbon dioxide. *Energy and Fuels*, 1999, **13** (5): 999-1005

[6] Wang J S, Anthony E J. On the decay behavior of the CO₂ absorption capacity of CaO-based sorbets. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (3): 627-629

[7] Gupta H, Iyer M V, Sakadjian B B. Reactive separation of CO₂ using pressure pelletized limestone. *Int. J. Environmental Technology Management*, 2004, **4** (1/2): 3-20

[8] Salvador C, Lu D, Anthony E J, et al. Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **96** (1/2/3): 187-195

[9] Roesch A, Reddy E P, Smirmiotis P G. Parametric study of Cs/CaO sorbents with respect to simulated flue gas at high temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (16): 6458-6490

[10] Hughes R W, Lu D, Anthony E J, et al. Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents for in situ capture of CO₂ in a fluidized bed combustor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43** (18): 5529-5539

[11] Kuramoto K, Fujimoto S, Morita A, et al. Repetitive carbonation-calcination reactions of Ca-based sorbents for efficient CO₂ sorption at elevated temperatures and pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42** (5): 975-981

[12] Sakadjian B B, Iyer M V, Gupta H, et al. Kinetics and structural characterization of calcium-based sorbents calcined under subatmospheric conditions for the high-temperature CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46** (1): 35-42

[13] Li Z S, Cai N S, Huang Y Y. Effect of reparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45** (6): 1911-1917

[14] Adanez J, Fierro V, Labiano G F, et al. Study of modified calcium hydroxides for enhancing SO₂ removal during sorbent injection in pulverized coal boilers. *Fuel*, 1997, **76** (3): 257-265

[15] Wang Chunbo (王春波), Shen Xianglin (沈湘林), Chen Hongwei (陈鸿伟). An experimental study of the effect of EtOH modified CaO particle diameter on the desulfurization effectiveness of CaO. *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power* (热能动力工程), 1999, **15** (6): 630-633

[16] Abanades J C, Alvarez D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. *Energy and Fuels*, 2003, **17** (2): 308-315