

# 钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化法 捕集CO<sub>2</sub>的研究进展

蔡宁生, 房凡, 李振山

(清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京市 海淀区 100084)

## Research and Development on Cyclic Calcination/Carbonation Reaction With Ca-based Sorbents to CO<sub>2</sub> Capture From Flue Gases

CAI Ningsheng, FANG Fan, LI Zhenshan

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

**ABSTRACT:** Capturing CO<sub>2</sub> from fossil fuel combustion is of importance in the CO<sub>2</sub>-constrained world for mitigation of climate warming. As a kind of the post combustion CO<sub>2</sub> capture technologies, the cyclic calcination/carbonation reaction (CCCR) with Ca-based sorbents to capture CO<sub>2</sub> from flue gases has been paid more attention, due to its economics comparing favorably to the amine scrubbing. The basic concept of the CCCR is presented, together with comprehensive analyses of its main three research aspects: the reaction kinetics, cyclic carbonation conversion and dual fluidized bed reactor. Further research and development are indicated, including formation and growth of critical product layer in the solid-gas reaction; sorbents with higher cyclic reaction activity, stability and mechanical strength, as well as comprehensive characteristic, optimum configuration and techno-economic analyses of the CCCR integrated with coal-fired power plant system.

**KEY WORDS:** Ca-based sorbent; calcination; carbonation; CO<sub>2</sub> capture

**摘要:** 控制和减缓化石能源燃烧所排放的CO<sub>2</sub>对于缓解全球变暖和温室效应具有重要意义。作为一种燃烧后CO<sub>2</sub>捕集技术, 采用钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化(cyclic calcination/carbonation reaction, CCCR)法捕集烟气中CO<sub>2</sub>的技术因其相对于胺吸收法有一定的经济性而受到关注。在对钙基吸收剂CCCR法的基本概念与特点介绍的基础上, 对其中3个重要的研究内容与存在问题, 即反应动力学、吸收剂循环转化率与吸收剂的改性以及双流化反应器的研究现状进行综述

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973项目)(2006CB705807)。

Project Subsidized by the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China (973 Program)(2006CB705807)。

分析, 指出应研究气固反应临界产物层的形成与生长规律, 研制高循环反应活性、稳定性和机械强度且价廉及环境友好的吸收剂, 开展钙基吸收剂CCCR法综合特性、与燃煤电厂系统组合与优化方案及其技术经济分析。

**关键词:** 钙基吸收剂; 煅烧; 碳酸化; CO<sub>2</sub>捕集

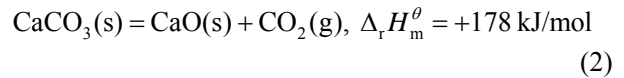
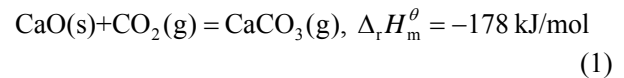
## 0 引言

根据政府间气化变化组织报告, 全球变暖主要是由于人类活动引起的以CO<sub>2</sub>为主的温室气体大量排放导致地球温室效应的加剧而造成的<sup>[1]</sup>。在以煤炭为主要能源的我国电力生产中, 由燃煤产生的CO<sub>2</sub>排放量约占我国人为CO<sub>2</sub>排放总量的50%, 是CO<sub>2</sub>的最大点源排放<sup>[2]</sup>; 因此, 控制和减缓我国煤电生产中CO<sub>2</sub>的排放对于缓解全球变暖和温室效应具有重要意义。

目前, 从燃煤电厂分离捕集CO<sub>2</sub>主要有3条技术路线: 燃烧前捕集、燃烧后捕集和富氧燃烧<sup>[3]</sup>。3种方案并行发展, 有其各自的适应性和优缺点。其中, 燃烧后捕集CO<sub>2</sub>的技术方案因其适用于现有燃煤电厂的改造, 被认为是短期内最具潜力的技术。在众多燃烧后捕集CO<sub>2</sub>的技术方案中, 采用固体吸收剂分离烟气中CO<sub>2</sub>的技术相对于现阶段较为成熟的胺吸收法具有经济性的优势<sup>[3]</sup>, 被认为是未来重要的发展方向之一; 而钙基吸收剂来源广泛、价格低廉, 对CO<sub>2</sub>的吸收容量大, 因此利用钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化(cyclic calcination/carbonation reaction, CCCR)法分离烟气中CO<sub>2</sub>的技术得到越来越多研究者的关注。

## 1 钙基吸收剂 CCCR 法简介

钙基吸收剂 CCCR 法主要过程如图 1(a)所示。以 CaO 吸收剂为例, 烟气中的 CO<sub>2</sub> 与 CaO 在吸收反应器中进行气固反应(600~700℃), 生成 CaCO<sub>3</sub>, 如式(1)。碳酸化反应是强放热反应, 因此不但不需要对进入到吸收反应器的烟气进行加热, 还需在吸收反应器中加入换热面回收热量, 以维持吸收反应温度的恒定。吸收剂在过程中一般都是循环使用的, 因此需将生成的 CaCO<sub>3</sub> 输送至再生反应器中加热使其分解生成 CaO 和高浓度的 CO<sub>2</sub>, 如式(2), 煅烧反应的热量可由固体或气体燃料的富氧燃烧等提供<sup>[4-5]</sup>。再生的 CaO 再次进入到吸收反应器循环吸收 CO<sub>2</sub>。为使整个反应过程保持较高的 CO<sub>2</sub> 脱除效率, 需要向系统中补充新鲜的吸收剂并排出废弃的吸收剂。吸收反应器与再生反应器出口可以布置换热器以回收出口气体的热量。



钙基吸收剂 CCCR 法, 相对于其他分离燃煤锅炉尾部烟气中 CO<sub>2</sub> 的技术, 有以下主要优点:

- 1) 无需对锅炉尾部烟气进行升压或降温处理, 可以直接用于分离电厂化石燃料燃烧尾部烟气中的 CO<sub>2</sub>;
- 2) 虽然该方法吸收剂再生温度较高, 再生需要高温热源, 但再生过程所需的高温热量通过碳酸化反应放热, 而吸收反应器的放热可以通过蒸汽循环回收;
- 3) 吸收剂的来源广泛、价格低廉, 由于吸收剂对 CO<sub>2</sub> 的吸收容量大, 吸收等量的 CO<sub>2</sub> 时反应器的尺寸更小, 反应器中的压降更低, 经济性更强;
- 4) 具有同时脱除其他污染物的潜力;
- 5) 吸收反应器废弃的吸收剂可以作为脱硫剂;
- 6) 再生反应器废弃的吸收剂可以作为水泥原料。

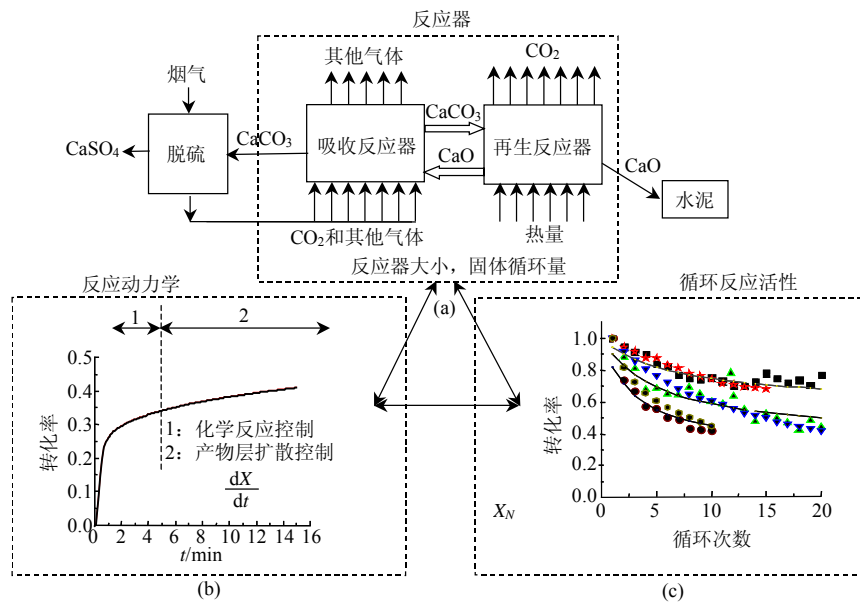


图1 CCCR研究的3个主要方面

Fig. 1 Three main aspects of CCCR research

## 2 钙基吸收剂 CCCR 法研究现状

自日本新泻大学 Shimizu<sup>[4]</sup>于1999年系统地提出在双流化床反应器中利用 CaO 的 CCCR 分离烟气中 CO<sub>2</sub> 的技术后, 得到世界各国研究人员的关注, 并对钙基吸收剂 CCCR 法的不同方面进行了大量的研究。其中比较突出的研究有: 西班牙国家煤炭研究所 Abanades 等<sup>[5-9]</sup>在吸收剂活性下降机制以及基于 CCCR 过程反应器的实现等方面做出了贡献; 加拿大 CANMET 能源技术中心 Anthony 等<sup>[10-16]</sup>主要研究基于 CCCR 过程的双流化床反应器以及吸收剂

的磨损与耐磨吸收剂的制造; 加拿大英属哥伦比亚大学 Grace 等<sup>[17-18]</sup>对反应动力学以及基于 CCCR 过程联合脱除 CO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 方面做了大量的研究; 英国剑桥大学 Dennis 等<sup>[19-20]</sup>擅长反应动力学与吸收剂活性下降现象解释等方面研究; 德国斯图加特大学 Charitos 等<sup>[21]</sup>主要研究基于 CCCR 过程的双流化床反应器及其过程的模拟; 国内清华大学李振山、蔡宁生等<sup>[22-39]</sup>主要研究高效吸收剂合成、反应动力学以及双流化床反应器的设计与实现等。在上述基础研究的同时, Alstom 公司与 Foster Wheeler 公司

于 2009 年分别在德国与西班牙开始 1 MW 热输入的基于钙基吸收剂 CCCR 法捕集烟气中 CO<sub>2</sub> 的示范工程建设, 力图将此技术应用到实际工业中。

对于钙基吸收剂 CCCR 法, 现阶段的研究主要集中在 3 个内容, 如图 1 所示, 分别是: 1) 钙基吸收剂 CCCR 动力学特性; 2) 钙基吸收剂循环碳酸化转化率的变化规律及对钙基吸收剂的改性; 3) 基于钙基吸收剂 CCCR 法的双流化床反应器的设计与实现, 3 个研究内容之间有很强的联系: 一方面, 采用钙基吸收剂 CCCR 反应吸收烟气中的 CO<sub>2</sub> 技术首先需要有一个承载的反应装置, 而双流化床反应器因其可以实现物料的统一混合, 在加强传热传质的同时有利于碳酸化和煅烧反应, 是合适的选择, 而 CaO 碳酸化/CaCO<sub>3</sub> 煅烧的动力学特性可以决定双流化床反应器的尺寸, 钙基吸收剂的转化率随循环次数的变化规律是两个反应器之间的物料与能量平衡的基础<sup>[9]</sup>; 另一方面, CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化和 CaCO<sub>3</sub> 煅烧分解的气固反应特性又是揭示钙基吸收剂活性降低机制的基础, 对高效吸收剂的开发有重要的指导意义; 此外, 钙基吸收剂碳酸化转化率随循环次数的变化又会制约吸收剂后续的反应动力学特性。

### 3 钙基吸收剂 CCCR 动力学特性

钙基吸收剂 CCCR 法捕集烟气中 CO<sub>2</sub> 的技术需要利用 2 个反应器, 分别是吸收反应器与再生反应器, 其中吸收反应器建立在 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化反应基础上, 再生反应器以 CaCO<sub>3</sub> 的分解反应为基础。反应速度决定反应器的尺寸与结构, 也决定反应器中吸收剂物料的多少。

CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化反应主要分为 2 个阶段, 如图 1(b), 第 1 个阶段是由化学反应控制的快速吸收阶段, 此阶段 CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应迅速; 第 2 个阶段由产物层扩散控制, CO<sub>2</sub> 需要通过生成的致密的 CaCO<sub>3</sub> 产物层(如图 2<sup>[40]</sup>所示)而与内部的 CaO 进一步反应, 因此反应速度较慢<sup>[41]</sup>。图 3<sup>[22]</sup>给出了不同温度下 CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应的试验曲线, 当反应已经进入到速度较慢的产物层扩散阶段后, 升高反应温度, 碳酸化速度加快, 反应再次进入到化学反应控制阶段。这就说明, 在产物层生长的过程中, 势必存在一个临界的厚度, 产物层厚度超过临界厚度时, 碳酸化反应便从化学反应控制阶段转变为产物层扩散控制阶段。临界产物层厚度是气固碳酸化反

应的一个本质的特征, 随温度的增加而增加<sup>[22]</sup>。在实际的反应器设计中, CaO 的碳酸化速度是一个很重要的参数, 为保持反应器的结构紧凑, 吸收反应器主要利用 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的反应速度较快的化学反应控制阶段, 因此决定 2 个阶段区分点的临界产物层厚度的确定至关重要, 式(3)<sup>[22]</sup>可以用来确定临界产物层厚度:

$$h = \frac{V_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaO}}} \cdot \frac{X_{0.02}}{S_0} \quad (3)$$

式中:  $h$  为临界产物层厚度;  $V_{\text{CaCO}_3}$  为 CaCO<sub>3</sub> 的摩尔体积, 36.9 cm<sup>3</sup>/mol;  $M_{\text{CaO}}$  为 CaO 的摩尔质量, 56 g/mol;  $X_{0.02}$  为各个温度下碳酸化速度  $dX/dt$  下降为 0.02 时所对应的 CaO 转化率;  $S_0$  是 CaO 样品初始比表面积。



图 2 CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应生成的 CaCO<sub>3</sub> 产物层  
Fig. 2 CaCO<sub>3</sub> product layer generated by the reaction of CaO and CO<sub>2</sub>

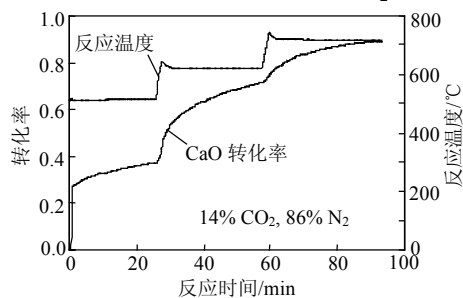


图 3 不同温度下 CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应的转化率试验曲线  
Fig. 3 Conversion of CaO to CaCO<sub>3</sub> with different temperature

在 CCCR 过程中, CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应另一个重要的特征是钙基吸收剂碳酸化反应率随循环次数的增加而下降, 如图 4<sup>[23]</sup>所示, 而 CaO 的碳酸化活性降低主要发生在化学反应控制阶段, 在产物层控制阶段变化不明显。虽然从微观角度来说, 临界产物层厚度是碳酸化反应的本质特征, 临界产物层厚度随循环次数的增加没有发生变化( $X_{0.02}$  与  $S_0$  同时下降, 但其比值不发生变化), 但随循环次数的增多, 吸收剂比表面积和孔隙结构发生变化, 影响了产物

层的生长,最终导致宏观上碳酸化反应在快速反应阶段的转化率随循环次数的增加而降低。因此,研究 CCCR 过程的碳酸化反应动力学特性,不但需要研究临界产物层的特性,也需要研究颗粒内部结构变化对碳酸化反应的影响。

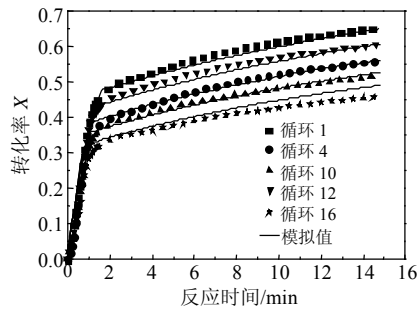


图4 CaO 与 15%CO<sub>2</sub> 循环反应动力学特性  
Fig. 4 Carbonation of multiple cycles of CaO in 15% CO<sub>2</sub> concentration

吸收剂颗粒内部结构变化主要发生在煅烧阶段。CaO 吸收 CO<sub>2</sub> 后,需要对生成的 CaCO<sub>3</sub> 加热煅烧使其重新分解生成 CaO 和 CO<sub>2</sub>,此过程中,吸收剂颗粒长时间处于高温(低于其熔点)条件下,致使其内部晶粒熔合,并导致吸收剂的表面积和孔隙体积大为减少,发生烧结现象,随煅烧温度的升高烧结速度相应的提高;另外,烧结会导致 CaO 比表面积和空隙率大为减少,而这 2 个因素又主要制约了碳酸化反应化学反应控制阶段转化率的大小。而且煅烧气氛中水蒸气和 CO<sub>2</sub> 的存在也会加剧 CaO 烧结的速度<sup>[42]</sup>。为了在煅烧反应器出口得到高浓度的 CO<sub>2</sub>,煅烧反应需要发生高浓度 CO<sub>2</sub> 条件下,公式(4)<sup>[43]</sup>给出了温度与 CO<sub>2</sub> 平衡分压的关系:

$$p_{\text{eq}} = 4.137 \times 10^7 \exp\left(-\frac{20474}{T}\right) \quad (4)$$

由公式(4)可知,煅烧反应器运行温度应大于 950℃。另一种可行的方法是,煅烧反应发生高浓度水蒸气气氛下,在高浓度水蒸气条件下,为了能有较快的煅烧速度,煅烧温度需高于 850℃。因此,对吸收剂的循环转化率进行研究,煅烧条件必须在上述 2 种条件下选择。在其他条件下进行煅烧反应以研究钙基吸收剂的动力学特性以及循环碳酸化转化率,对于 CCCR 过程是没有实际意义的。

根据上述分析,李振山等利用临界产物层的概念<sup>[22,24]</sup>,参考煅烧过程缩合模型以及碳酸化过程的孔隙模型,建立了考虑 CaCO<sub>3</sub> 煅烧、CaO 烧结、CaO 颗粒内部孔隙分布特性变化以及 CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应过程的精细的综合动力学模型,该模型可以较好地描述不同种类与粒径的钙基吸收剂在不同条

件下(气氛、温度等)的循环碳酸化/煅烧过程,预测孔隙与表面积随循环次数的变化规律,以及吸收剂内部不同位置孔隙与结构的演化特征,与试验值吻合良好。同时利用模型预测可以揭示出吸收剂随循环次数的增加碳酸化转化率下降的原因:在温和的煅烧条件下,孔径分布范围基本不发生变化,孔隙分布峰值逐渐下降,反应活性随循环次数的降低主要是因为孔隙堵塞造成;在苛刻煅烧条件下,因烧结的加剧,孔隙分布连续向大孔方向移动,用于反应的比表面积逐渐降低,最终导致循环碳酸化转化率降低,这一点与 Alvarez 等<sup>[6]</sup>的试验结果相似。

过于精细的动力学模型虽然可以很好地解释整个 CCCR 过程,但很难将其应用于双流化床反应器的设计,因此,式(5)利用反应系数  $k$  与循环转化率  $X_N$  2 个参数较为简单地描述钙基吸收剂 CCCR 过程<sup>[23]</sup>:

$$\frac{dX_N}{dt} = k\left(1 - \frac{X_N}{X_{u,N}}\right)^m \quad (5)$$

该模型将吸收剂在循环过程中结构变化等因素归结于单一参数循环转化率  $X_N$  上,虽然不能解释循环过程中吸收剂颗粒的微观结构变化规律与烧结等因素的影响,但此模型形式简单,可以方便地应用于双流化床反应器的设计与模拟上。以此模型为基础,可以对单流化床内钙基吸收剂的 CCCR 过程进行模拟,如图 5 所示,并最终将模拟过程推广到双流化床反应器连续捕集烟气中 CO<sub>2</sub> 过程中,为双流化床反应器的设计提供参考<sup>[25]</sup>。

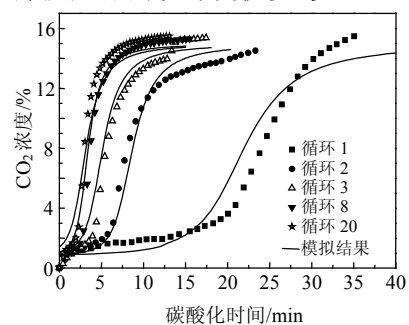


图5 钙基吸收剂在流化床反应器中循环碳酸化过程与模拟  
Fig. 5 Multiple carbonation and its simulation of Ca-based sorbent in a fluidized bed reactor

## 4 钙基吸收剂循环活性的变化及其改性

### 4.1 钙基吸收剂活性随 CCCR 次数的变化

近年来,随着吸收增强型甲烷制氢过程、生物质制氢过程以及吸收剂 CCCR 法分离捕集烟气中 CO<sub>2</sub> 的技术日益受到许多研究者的重视, CaO 吸收 CO<sub>2</sub> 的能力随 CCCR 次数而变化的规律受到更多的

关注,所有的研究都指出普通 CaO(或石灰石)吸收转化率的随循环次数的增加会急剧降低,即使采用含有部分氧化镁的白云石作为吸收剂,其活性也有较大幅度的降低,如如图 1(c)。但多次循环后,吸收剂活性不再发生变化,研究表明 500 次循环后,钙剂吸收剂转化率稳定在 7%-8%<sup>[7]</sup>。

CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应分为 2 个阶段,在化学反应控制阶段完成后, CaO 晶粒表面会生成一层厚度大约在 0.2 $\mu$ m 的致密的 CaCO<sub>3</sub> 产物层<sup>[40]</sup>, CO<sub>2</sub> 需要通过致密 CaCO<sub>3</sub> 产物层才能与未反应的 CaO 进一步接触,导致碳酸化反应速度降低乃至最终停止,反应进入产物层扩散控制阶段。而在 CaO 颗粒内,有大小不同的孔隙,因此 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化反应在微观层面可以分为 2 种“类型”,如图 6<sup>[8]</sup>所示。第 1 个类型,不同的 CaO 晶粒之间的距离小于 0.2  $\mu$ m,此时 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的反应一直处于化学反应控制阶段,阻碍进一步碳酸化反应的原因在于 CaCO<sub>3</sub> 产物层没有足够的生长空间,导致碳酸化反应停止;第 2 个类型, CaO 晶粒之间的距离超过 0.2  $\mu$ m,此时即使吸收剂颗粒内部有足够的空间用于 CaCO<sub>3</sub> 产物层的生长,但生成的致密 CaCO<sub>3</sub> 产物层阻止 CO<sub>2</sub> 与未反应的 CaO 晶粒接触,最终影响进一步的碳酸化反应。随着 CCCR 次数的增加,在煅烧过程中,因吸收剂颗粒长时间处于高温条件下,发生烧结现象,晶粒互相融合,致使吸收剂颗粒内部孔隙结构发生变化,小孔隙减少而大孔隙增多,导致碳酸化逐渐向第 2 种“类型”转变。此时吸收剂内部晶粒尺寸增加,同时晶粒之间距离增加,吸收剂颗粒孔隙结构不再适合 CaCO<sub>3</sub> 的生长,致使碳酸化转化率逐渐下降。

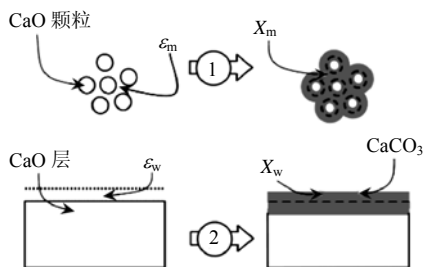


图 6 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化反应的 2 种类型  
Fig. 6 Two types of carbonation reaction

吸收剂活性下降的原因是因为吸收剂颗粒内部合适的小孔隙随循环次数的增加逐渐消失而较大的孔隙生成,而 CaCO<sub>3</sub> 产物层生长速度缓慢,最终导致活性降低。公式(6)提出 2 参数模型描述石灰石吸收剂活性随着反应次数变化的趋势,其中

$f_m=0.77, f_w=0.17$ <sup>[8]</sup>。但此式仅能描述单一钙基吸收剂循环转化率的变化规律,因此在式(6)的基础上,李振山等<sup>[26]</sup>给出式(7)来描述不同种类的钙基吸收剂活性随碳酸化/煅烧循环次数变化的规律,用以评价不同的钙基吸收剂:

$$X_N = f_m^N (1 - f_w) + f_w \quad (6)$$

$$X_N = a_1 f_1^{N+1} + a_2 f_2^{N+1} + b \quad (7)$$

钙基吸收剂 CCCR 过程中,钙基吸收剂种类不同,吸收剂颗粒尺寸不同,吸收剂循环条件不同,会对吸收剂循环吸收 CO<sub>2</sub> 的能力有所影响。对与天然钙基吸收剂,白云石吸收剂相对于石灰石具有更高的循环稳定性;对于石灰石吸收剂,在相同的循环条件下,吸收转化率随循环次数的变化与粒径无关,但因为白云石更容易破碎,粒径对白云石吸收转化率随循环次数的变化影响较大<sup>[27]</sup>。而煅烧阶段较高的 CO<sub>2</sub> 浓度与温度可以加速吸收剂颗粒的烧结,最终导致不同钙剂吸收剂循环碳酸化转化率下降更为迅速<sup>[28]</sup>。在实际 CCCR 过程中,为了维持吸收反应器出口 CO<sub>2</sub> 浓度处于较低的水平,主要利用 CaO 与 CO<sub>2</sub> 快速反应阶段,与此同时,煅烧反应器中因煤等化石燃料的加入,势必有一定的煤灰随吸收剂在 2 个反应器之间不断循环,但试验结果表明,不同的碳酸化阶段以及煤灰的存在对钙基吸收剂的循环稳定性没有较大的影响<sup>[29]</sup>。但烟气中的 SO<sub>2</sub> 会与 CaO 反应,在吸收剂表面生成硫酸盐层而阻止吸收剂有效的吸收 CO<sub>2</sub>,最终使其吸收 CO<sub>2</sub> 的循环转化率降低<sup>[18]</sup>,因此需要在实际过程中加入更多的新鲜吸收剂,或在吸收 CO<sub>2</sub> 前加入脱硫设备抵消 SO<sub>2</sub> 的影响。

早期研究人员主要利用较为简单的热重分析(thermogravimetry analysis, TGA)来研究钙基吸收剂的循环转化率规律,在 TGA 中,吸收剂在碳酸化/煅烧过程中外界气氛固定,而实际 CCCR 过程碳酸化与煅烧反应发生在流化床反应器中,碳酸化/煅烧过程气氛随反应器高度发生变化,但试验表明利用 TGA 与流化床反应器测试所得到的吸收剂循环稳定性下降规律基本相同,这样就可以用试验手段较为简单的 TGA 研究吸收剂的循环稳定性<sup>[29]</sup>。

CCCR 过程成本与吸收剂循环转化率有很大关系。对于特定的钙基吸收剂,如果使吸收反应器内吸收剂保持较高的转化率,所需要的新鲜吸收剂量增加,导致吸收剂成本增加。此外,虽然可以通过维持吸收反应器内吸收剂的转化率处于较低的水

平,减小了新鲜吸收剂的添加量,从而降低了吸收剂成本,但必须注意的是,固体循环量随着吸收剂转化率的减小而增加,导致吸收反应器放热量和再生器吸热量增加,一方面增加了吸收反应器内换热面积,另一方面也使得再生反应器内耗煤量和耗氧量增加,所有这些均使得系统的运行操作复杂困难,运行维护成本增加。所以吸收剂循环转化率是关键参数,其应在一定范围内选取,对于特定的吸收剂,吸收反应器内吸收剂转化率并不是越大越好<sup>[26]</sup>。

#### 4.2 钙基吸收剂的改性

如果吸收剂本身拥有较高的循环转化率,则CCCR过程的操作成本会较低。因此针对钙基吸收剂的循环转化率下降的缺点,很多研究者进行了广泛而深入的研究,发现利用水蒸气以及水或乙醇对吸收剂进行预处理,可以使吸收剂有更大的初始表面积与孔隙率,进而提高吸收剂的循环碳酸化转化率。同时,也可以利用水蒸气或湿润空气对已使用多次的吸收剂进行再次活化,使吸收剂内部产生裂缝进而恢复其表面积和孔隙率,使其重新恢复吸收CO<sub>2</sub>的能力。但钙基吸收剂在2个流化床反应器不断交换,吸收剂的机械性能是选择吸收剂最重要的因素<sup>[13]</sup>,而利用水或水蒸气对吸收剂进行改性势必会导致吸收剂大量的破碎,不是一个合适的方法。

另一种可行的方法是制取以惰性物质作为孔隙支架的吸收剂。李振山等<sup>[30-32]</sup>利用Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和CaO粉末,形成CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>,这种吸收剂具有较高的孔隙率、表面积和抗烧结能力,通过TGA进行CCCR的试验研究,发现Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>是不与CO<sub>2</sub>反应的稳定物质,它的存在使CaO在循环过程中有效的避免烧结作用而使吸收剂颗粒内部的晶粒维持较小的形态,同时吸收剂内部孔隙不发生闭合,最终使吸收剂维持较高的循环转化率,经过50次循环吸收反应,仍保持40%以上的吸收能力,与其他钙基或非钙基高温CO<sub>2</sub>吸收剂性能比较见图7<sup>[30]</sup>。这种新型的吸收剂已被其他研究人员

认可<sup>[10-12,19]</sup>。利用CaO与铝酸钙水泥(主要成分Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与CaO)可以制造成含有Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>骨架的吸收剂颗粒,在保证较高的循环转化率的基础上吸收剂也同时具有很高的耐磨性<sup>[10-12]</sup>。采用改性的吸收剂相对于天然吸收剂在降低CCCR过程的操作费用的同时,会增加吸收剂本身成本,因此改性的吸收剂必须要相对于天然钙基吸收剂在总的CCCR过程中有一定的经济性,才具有使用潜力。

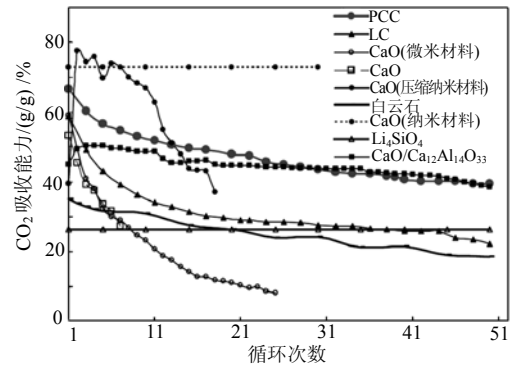


图7 不同CO<sub>2</sub>吸收剂的循环转化率

Fig. 7 Conversion of different CO<sub>2</sub> sorbent

### 5 基于钙基吸收剂CCCR法的双流化床反应器设计与实现

利用钙基吸收剂CCCR法分离烟气中的CO<sub>2</sub>,吸收反应与再生反应在2个反应器内进行,双流化床反应器是CCCR过程的合适选择。但钙基吸收剂CCCR反应作为一种新的CO<sub>2</sub>捕集技术,还未进行工业应用。CCCR过程的中试装置也处于建造的初期,即使是实验室级别的双流化床反应器也不多见。国内外仅有4个成功建造并运行了基于CCCR过程的双流化床反应器,分别是西班牙国家煤炭研究所<sup>[9]</sup>建造的双快速床反应器,加拿大CANMET能源技术中心<sup>[14]</sup>建造的双鼓泡反应器,德国斯图加特大学<sup>[21]</sup>建造的鼓泡床与快速床组合的双流化床反应器以及国内清华大学<sup>[33]</sup>建造的双鼓泡床反应器,并已得到初步的连续捕集CO<sub>2</sub>的结果。

图8给出了连续捕集CO<sub>2</sub>过程中吸收反应器温

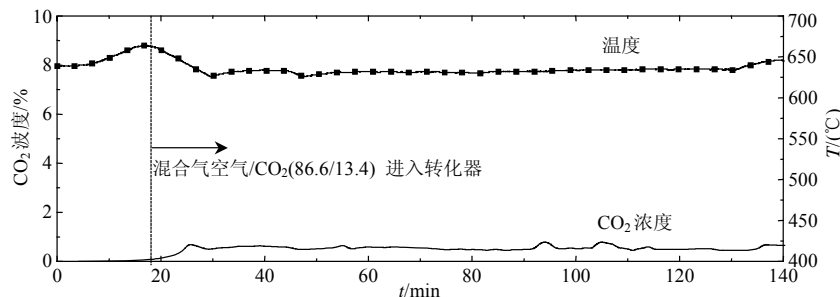


图8 双流化床反应器连续捕集CO<sub>2</sub>情况下反应器内部温度与出口CO<sub>2</sub>体积浓度

Fig. 8 Outlet CO<sub>2</sub> volume fractions and temperatures during the continuous CO<sub>2</sub> capture test

度与出口 CO<sub>2</sub> 浓度随反应时间变化规律<sup>[33]</sup>。试验结果表明, 所采用的双流化床反应器可以实现 2 个反应器之间物料连续稳定地交换, 长时间连续高效捕集烟气中的 CO<sub>2</sub>, 捕集效率超过 90%。尽管这些研究还比较初步, 但试验的结果表明 CCCR 技术是可以投入到市场中的<sup>[13]</sup>。

采用双流化床反应器捕集烟气中的 CO<sub>2</sub> 试验也揭示出了一些利用 TGA 或单个小型单流化床反应器所没注意的现象。首先是从煅烧反应器进入到吸收反应器中的吸收剂颗粒没有完全再生<sup>[33]</sup>, 而部分煅烧的吸收剂颗粒在多次 CCCR 过程中碳酸化转化率的变化规律有可能与利用单个反应器所得到的试验结果不同(利用单个反应器测试吸收剂循环活性时, 吸收剂在煅烧过程中充分再生), 因此, 有必要对部分煅烧的吸收剂的循环碳酸化转化率的变化规律进行进一步的研究; 其次钙基吸收剂在 CCCR 过程中的磨损问题是制约 CCCR 技术应用的一个很重要的方面。Fennell 等人<sup>[20]</sup>利用单个鼓泡床测试吸收剂性能时发现, 不同的天然石灰石在经过 8 h CCCR 后, 吸收剂因磨损破碎导致超过 10% 的质量损失。而利用双流化床反应器, 因吸收剂在运行于不同温度的两个反应器之间连续循环, 吸收剂经历了更加剧烈的磨损与破碎过程<sup>[33]</sup>。从这一点上来说, 天然钙基吸收剂在循环过程中的机械稳定性值得关注, 如果对吸收剂进行改性, 单纯考虑提高吸收剂的循环转化率, 而使吸收剂机械性能降低, 这种改性则没有实际应用价值。

国内外已建立的基于 CCCR 过程的双流化床反应器, 吸收反应器大部分采用的是鼓泡床的形式, 鼓泡床的优点是气固接触时间长, 因此在有限的气体停留时间内, 烟气中的 CO<sub>2</sub> 可以被吸收剂有效吸收。房凡等<sup>[25]</sup>对连续捕集 CO<sub>2</sub> 过程进行模拟, 也验证了吸收反应器采用鼓泡床的形式可以达到很高的 CO<sub>2</sub> 捕集效率。但对于实际捕集大规模烟气中的 CO<sub>2</sub> 过程(如燃煤电厂等), 如采用鼓泡床形式的吸收反应器, 为了维持较低的流化速度, 吸收反应器需要有很大的尺寸, 这显然是不实际的。因此吸收反应器最佳的选择是采用快速床的形式, 快速床的特点是气体处理量大, 但气固接触时间短, 吸收反应器采用快速床形式可以有较大的气体处理量<sup>[34-35]</sup>。通过模拟发现, 当采用快速床作为吸收反应器时, 可以有很高的气速, 但因吸收剂与 CO<sub>2</sub> 的反应速率一定, 同时快速床的充分发展段颗粒密度较低, 因此吸收反应器单位高度 CO<sub>2</sub> 捕集效率较低<sup>[29]</sup>。西班牙国家煤炭研究

所<sup>[9]</sup>的双流化床反应器是目前世界上唯一利用快速床作为吸收反应器的, 但通过对其试验结果分析可以发现, 即使流化气速并不高(1.5~3 m/s), 其捕集效率也并不理想。因此采取传统的快速床反应器, 如果要达到较高的 CO<sub>2</sub> 捕集效率, 吸收反应器就需要有足够的高度, 或者需要对快速床结构进行改造, 以满足 CCCR 过程吸收反应器的要求。

## 6 技术经济性分析

任何一项 CO<sub>2</sub> 捕集的新技术, 只有其经济性与现有成熟技术相比能有较大幅度降低时, 才能具有竞争优势。Shimizu 等<sup>[4]</sup>对 CCCR 过程中的质量平衡、热量平衡进行分析, 认为当 CaO 转化率为 0.1 时, 制取纯氧的能耗仅为 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧的 50%, 并因分离 CO<sub>2</sub> 过程中热量的回收而使电厂净效率高于 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧。Hughes 等<sup>[15]</sup>利用 ASPEN 软件对 CCCR 过程进行分析得到当 CaO 转化率为 0.4 时, 制取纯氧的能耗仅为 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧的 1/3 左右。

化工过程中 CO<sub>2</sub> 的分离属于成熟技术, 但当将成熟的液相吸收法应用在燃煤烟气中 CO<sub>2</sub> 的分离时, 成本非常高。Abanades 等<sup>[9]</sup>对采用石灰石吸收剂的 CO<sub>2</sub> 分离过程进行的经济性分析结果表明, CO<sub>2</sub> 分离成本为 8.3~36.6 \$/t(CO<sub>2</sub>)。MacKenzie 等<sup>[16]</sup>对采用石灰石吸收剂的 CO<sub>2</sub> 分离过程进行了详细的经济性分析, 结果表明 CO<sub>2</sub> 分离成本为 20~25 \$/t(CO<sub>2</sub>)。敏感性分析结果表明吸收剂反应活性下降对 CO<sub>2</sub> 分离成本有较大的影响。而采用胺法分离 CO<sub>2</sub> 成本在 40~90 \$/t(CO<sub>2</sub>) 范围内<sup>[44]</sup>。上述研究只针对石灰石一种吸收剂, 同时缺乏系统质量平衡、热量平衡以及相关重要参数的分析。李振山等<sup>[26]</sup>以石灰石、白云石、和 CaO/CaO<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> 作为吸收剂, 发现 CO<sub>2</sub> 分离成本不但与吸收剂种类有关, 同时也与吸收剂活性下降有关, 采用 CCCR 方法相对于胺吸收法有一定的经济性。

实际的 CCCR 过程, 为了维持吸收剂的转化率以及弥补吸收剂因磨损导致的损失, 需要向系统中添加新鲜的吸收剂, 同时排出一定的废弃吸收剂, 如果合理的利用这部分废弃的吸收剂就可以有效的降低 CCCR 过程的费用, 因此对 CCCR 过程的经济性分析需要考虑废弃吸收剂的影响。水泥工业的原料是 CaO, 而水泥生产煅烧石灰石得到 CaO 的同时也需要向大气中排放大量的 CO<sub>2</sub>。如果将 CCCR 过程再生反应器废弃的吸收剂应用到水泥工业中, 就可以在合理利用废弃吸收剂的同时控制水泥生产中

CO<sub>2</sub> 的排放。同时,吸收反应器废弃的吸收剂也可以作为脱硫剂脱除烟气中的 SO<sub>2</sub>, 具体的过程如图 1(a)所示。在此过程中,废弃的物料可以再次利用,所需要的新鲜吸收剂量增加并不一定能导致吸收剂成本增加,质量平衡、热量平衡以及相关重要参数对过程的影响也发生了改变,其系统组合优化及经济性分析有待研究。

## 7 结论

利用钙基吸收剂 CCCR 法捕集烟气中 CO<sub>2</sub> 的技术相对于现阶段的胺吸收法有一定的经济性优势,所以近年来受到了研究人员的重视。但目前为止有关钙基吸收剂 CCCR 法的研究还处于实验室阶段,如 TGA 试验、小型单流化床试验以及双流化床反应器连续捕集 CO<sub>2</sub> 试验等。

CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应是典型的气固反应,临界产物层厚度决定此类型气固反应的化学反应控制阶段反应的程 度,因此临界产物层的形成与生长对于研究气固反应尤为重 要。从机制上解释临界产物层现象,解释影响临界产物层厚度的条件是未来研究气固反应的一个重 要方向。

天然钙基吸收剂在 CCCR 过程中极易磨损与破碎,同时其吸收 CO<sub>2</sub> 的能力随循环次数的增加显著降低,因此制备与合成高效、经济、耐磨的吸收剂仍然是钙基吸收剂 CCCR 法研究的重点。钙基吸收剂的循环反应活性、循环稳定性及机械强度等是考察吸收剂优劣的重要指标。具有较高循环反应活性、循环稳定性和较高机械强度,并且具有价格低廉及环境友好的吸收剂是未来研究的一个重 要方向。

目前有关钙基吸收剂 CCCR 法综合特性方面的试验研究进行的比较少。钙基吸收剂 CCCR 法一般都采用双流化床作为反应器,吸收剂在双流化床反应器中的流动、传热、化学反应、污染物排放、气固分离以及磨损等问题都需要进一步深入研究。双流化床反应器本身也是研发重点。

此外,利用钙基吸收剂 CCCR 法捕集 CO<sub>2</sub> 的工艺流程如何与燃煤电厂的系统组合与优化方案及其技术经济性分析也值得研究。

## 参考文献

- [1] Pachauri R K, Reisinger A. Climate change 2007 synthesis report[M]. Geneva, Switzerland: IPCC, 2007: 36.
- [2] U.S. Department of Energy. International energy outlook 2004 [R]. Washington, USA: U.S. Department of Energy, 2004.
- [3] Figueroa J D, Fout T, Plasynski S, et al. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—the U.S. department of energy’s carbon sequestration program[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(1): 9-20.
- [4] Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes[J]. Chemical Engineering Research and Design, 1999, 77(1): 62-68.
- [5] Abanades J C, Anthony E J, Wang J S, et al. Fluidized bed combustion systems integrating CO<sub>2</sub> capture with CaO[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(8): 2861-2866.
- [6] Alvarez D, Abanades J C. Pore-size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/carbonation cycles[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(1): 270-278.
- [7] Grasa G S, Abanades J C. CO<sub>2</sub> Capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(26): 8846-8851.
- [8] Abanades J C, Alvarez D. Conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(2): 308-315.
- [9] Abanades J C, Grasa G, Alonso M, et al. Cost structure of a postcombustion CO<sub>2</sub> capture system using CaO[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(15): 5523-5527.
- [10] Manovic V, Anthony E J. Screening of binders for pelletization of CaO-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 4797-4804.
- [11] Manovic V, Anthony E J. Long-term behavior of CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements in a long series of CO<sub>2</sub> capture cycles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(19): 8906-8912.
- [12] Manovic V, Anthony E J. CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(18): 7117-7122.
- [13] Anthony E J. Solid looping cycles: A new technology for coal conversion[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 47(6): 1747-1754.
- [14] Lu D Y, Hughes R W, Anthony E J. Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(12): 1386-1395.
- [15] Hughes R W, Lu D Y, Anthony E J, et al. Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO<sub>2</sub> capture using high-temperature sorbents [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14-15): 1523-1531.
- [16] MacKenzie A, Granatstein D L, Anthony E J, et al. Economics of CO<sub>2</sub> capture using the calcium cycle with a pressurized fluidized bed combustor[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(2): 920-926.
- [17] Sun P, Grace J R, Lim C J, et al. Determination of intrinsic rate constants of the CaO-CO<sub>2</sub> reaction[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(1): 47-56.
- [18] Sun P, Grace J R, Lim C J, et al. Removal of CO<sub>2</sub> by calcium-based sorbents in the presence of SO<sub>2</sub>[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(1): 163-170.
- [19] Dennis J S, Pacciani R. The rate and extent of uptake of CO<sub>2</sub> by a synthetic, CaO-containing sorbent[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(19): 2147-2157.
- [20] Fennell P S, Paccinani R P, 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.



- [21] Charitos A, Hawthorne C, Bidwe A R, et al. Parametric study on the CO<sub>2</sub> capture efficiency of the carbonate looping process in a 10 kW dual fluidized bed[C]//Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Beijing: Tsinghua University Press, 2009: 583-589.
- [22] 李振山. 基于化学链燃烧的吸收增强式甲烷重整制氢研究[D]. 北京, 清华大学, 2006.  
Li Zhenshan. Study on hydrogen production from the sorption enhanced steam methane reforming based on chemical looping combustion[D]. Beijing: Tsinghua University, 2006(in Chinese).
- [23] 房凡, 李振山, 蔡宁生. 钙基 CO<sub>2</sub> 吸收剂循环反应特性的试验与模拟[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(14): 30-35.  
Fang Fan, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Experimental research and modeling of multiple carbonation/calcination cycle of Ca-based CO<sub>2</sub> sorbents[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(14): 30-35(in Chinese).
- [24] 李振山, 房凡, 蔡宁生. 高浓度 CO<sub>2</sub> 下 CaCO<sub>3</sub> 循环煅烧试验与模拟[J]. 热能动力工程, 2007, 22(6): 642-646.  
Li Zhenshan, Fang Fan, Cai Ningsheng. CaCO<sub>3</sub> circulating calcination tests and its simulation at a high concentration of CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2007, 22(6): 642-646(in Chinese).
- [25] Fang Fan, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Experiment and modeling of CO<sub>2</sub> capture from flue gases at high temperature in fluidized bed reactor with ca-based sorbents[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(1): 207-214.
- [26] Li Zhenshan, Cai Ningsheng, Croiset E. Process analysis of CO<sub>2</sub> capture from flue gas using carbonation/calcination cycles[J]. AIChE Journal, 2008, 54(7): 1912-1925.
- [27] 房凡, 李振山, 蔡宁生. 钙基 CO<sub>2</sub> 吸收剂的种类和粒径对 CCCR 的影响[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(4): 698-702.  
Fang Fan, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Effects of ca-based CO<sub>2</sub> sorbent type and particle size on multiple carbonation/calcination cycle[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(4): 698-702(in Chinese).
- [28] Li Zhenshan, Fang Fan, Cai Ningsheng. CO<sub>2</sub> capture from flue gases using three ca-based sorbents in a fluidized bed reactor[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 135(6): 418-425.
- [29] Fang Fan, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. CO<sub>2</sub> capture from flue gases in a fluidized bed using limestone[J]. Korean. Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(5): 1414-1421.
- [30] 黄煜煜, 李振山, 蔡宁生. 高温 CO<sub>2</sub> 吸附/吸收剂的研究进展[J]. 热能动力工程, 2005, 20(6): 557-562.  
Huang Yuyu, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Recent advances in the research of high-temperature CO<sub>2</sub> adsorbents and absorbents [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2005, 20(6): 557-562(in Chinese).
- [31] Li Zhenshan, Cai Ningsheng, Huang Yuyu, et al. Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(4): 1447-1452.
- [32] Li Zhenshan, Cai Ningsheng, Huang Yuyu. Effect of preparation temperature on cyclic CO<sub>2</sub> capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO<sub>2</sub> sorbent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(6): 1911-1917.
- [33] Fang Fan, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Continuous CO<sub>2</sub> capture from flue gases using a dual fluidized bed reactor with ca-based sorbent [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(24): 11140-11148.
- [34] 房凡, 李振山, 蔡宁生. 基于多循环 CCCR 法分离烟气中 CO<sub>2</sub> 的双流化床设计与冷态试验[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(6): 1059-1062.  
Fang Fan, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Design and cold mode experiment of dual bubbling fluidized-bed reactors based on multiple cyclic CCCR process[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(6): 1059-1062(in Chinese).
- [35] Fang Fan, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Design and cold mode experiment of dual bubbling fluidized bed reactors for multiple CCR cycles[C]//Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Beijing: Tsinghua University Press, 2009: 533-539.
- [36] 李振山, 蔡宁生, 黄煜煜, 等. CaO 循环吸收 CO<sub>2</sub> 的实验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2005, 11(4): 379-383.  
Li Zhenshan, Cai Ningsheng, Huang Yuyu. Experimental research of CaO cyclic absorbing CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2005, 11(4): 379-383(in Chinese).
- [37] Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Modeling of multiple cycles for sorption-enhanced steam methane reforming and sorbent regeneration in fixed bed reactor[J]. Energy & Fuels 2007, 21(5): 2909-2918.
- [38] Li Zhenshan, Cai Ningsheng, Yang Jingbiao. Continuous production of hydrogen from sorption-enhanced steam methane reforming in two parallel fixed-bed reactors operated in a cyclic manner[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5): 2909-2918.
- [39] 李振山, 房凡, 蔡宁生. 流化床内 CaO 循环碳酸盐化/煅烧实验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2008, 14(6): 529-532.  
Li Zhenshan, Fang Fan, Cai Ningsheng. Experimental research on CaO carbonation/calcination cycles in fluidized bed[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2008, 14(6): 529-532(in Chinese).
- [40] Mess D, Sarofim A F, Longwell J P. Product layer diffusion during the reaction of calcium oxide with carbon dioxide[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(5): 999-1005.
- [41] Barker R. The Reversibility of the reaction CaCO<sub>3</sub>=CaO+CO<sub>2</sub> [J]. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1973, 23(10): 733-742.
- [42] Borgwardt R H. Sintering of nascent calcium oxide[J]. Chemical Engineering Science, 1989, 44(1): 53-60.
- [43] Silox G D, Kramlich J C, Pershing D W. A Mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> particles [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(1): 155-160.
- [44] Stanmore B R, Gilot P. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(16): 1707-1743.



蔡宁生

收稿日期: 2009-12-25。

作者简介:

蔡宁生(1956), 男, 教授, 博士生导师, 从事洁净煤发电技术、CO<sub>2</sub>捕集、氢能与燃料电池技术研究, cains@tsinghua.edu.cn;

房凡(1983), 男, 博士研究生, 从事烟气中 CO<sub>2</sub> 的捕集方面的研究;

李振山(1975), 男, 博士, 副研究员, 从事 CO<sub>2</sub> 捕集、氢能与洁净煤发电技术方面的研究。

(责任编辑 王庆霞)