

改性钙基吸收剂高温循环捕集 CO₂ 过程中的分形维数

李英杰

(山东大学能源与动力工程学院, 山东省 济南市 250061)

Fractal Dimension of Modified Calcium-based Sorbent during Cyclic CO₂ Capture at High Temperature

LI Yingjie

(School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, Shandong Province, China)

ABSTRACT: The limestone modified by acetic acid solution was used to as a CO₂ sorbent at high temperature. The change regularity of fractal dimension of CaO derived from modified limestone during cyclic calcination/carbonation reactions was investigated by N₂ absorption method. The results show that the fractal dimension of CaO derived from limestone increases after the modification by acetic acid. The fractal dimension of CaO derived from the natural limestone exhibits a rapid decrease with the number of cycles, while that of the CaO derived from the modified sorbent shows a slow reduction at the same reaction conditions. CaO obtained from the modified limestone displays higher fractal dimension than that from the natural sorbent after the same number of cycles. The obvious interrelation between the fractal dimensions of CaO derived from the modified and natural limestones and their CO₂ capture capacity was found. Also, the relationship between fractal dimension and specific surface area was discovered. The modified calcium-based sorbent possesses greater cyclic CO₂ capture capacity, in essence, because CaO derived from the modified sorbent remains higher fractal dimension during cyclic calcination/carbonation reactions.

KEY WORDS: fractal dimension; modified calcium-based sorbent; calcination/carbonation; CO₂ capture

摘要: 采用醋酸溶液改性的石灰石作为 CO₂ 高温吸收剂, 借助于 N₂ 吸附法研究了改性石灰石在循环煅烧/碳酸化反应

过程中 CaO 分形维数的变化规律。结果表明: 石灰石经醋酸改性后, 其煅烧产物 CaO 的分形维数得到提高。随循环次数增加, 来自天然石灰石 CaO 的分形维数迅速减小, 而来自改性石灰石 CaO 的分形维数随循环次数增加而下降缓慢, 且在相同循环次数时改性石灰石 CaO 的分形维数均高于天然石灰石 CaO。研究发现来自改性和天然石灰石的 CaO 分形维数与其 CO₂ 捕集性能之间, 分形维数与比表面积之间都存在着明显的内在联系。改性钙基吸收剂具有更高循环捕集 CO₂ 性能的实质是其煅烧产物 CaO 在循环煅烧/碳酸化过程中保持了较大的分形维数。

关键词: 分形维数; 改性钙基吸收剂; 煅烧/碳酸化; CO₂ 捕集

0 引言

联合国气候变化委员会已将燃煤电厂 CO₂ 捕集和封存作为 2050 年温室气体减排目标最重要的技术方向^[1]。在众多的 CO₂ 捕集技术中, 采用钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化捕集 CO₂ 的方法被认为是目前最有工业应用前景的大规模 CO₂ 捕集技术之一^[2-3]。在循环煅烧/碳酸化捕捉 CO₂ 过程中, CaO 的循环碳酸化能力与其循环过程中的微观结构参数如比表面积、孔隙率及孔分布特性等密切相关^[4-5]。CaO 的孔隙具有分形特性, 分形维数能够描述其孔的表面粗糙度、复杂程度和孔的几何特征及分布特性。分形维数越大, 表面越粗糙, 孔隙结构越复杂, 表面充满空间的程度越大, 因此分形维数可以作为孔隙的定量参数来描述孔隙的复杂程度。梁占刚^[6]、尚建宇^[7]和王春波等^[8]均认为采用分形维

基金项目: 中国博士后科学基金项目(20090461205); 山东省博士后创新项目专项资金(200902019); 山东大学自主创新基金(2009GN042)。

China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (20090461205); Special Funds for Postdoctoral Innovative Projects of Shandong Province (200902019); Financial supports from Independent Innovation Foundation of Shandong University (2009GN042).

数比比表面积和孔隙率等结构参数更能全面表征 CaO 的微观结构特性。前期研究表明^[9], 利用天然石灰石循环煅烧/碳酸化捕集 CO₂ 过程中, 分形维数与 CO₂ 捕集性能之间存在密切关系, 随循环次数增加来自天然石灰石的 CaO 分形维数迅速下降, CaO 分形维数与其循环碳酸化转化率呈线性正相关。

天然钙基吸收剂如石灰石在循环煅烧/碳酸化捕集 CO₂ 过程中的碳酸化转化率随循环次数增加而迅速衰减, 针对此问题各国学者提出了众多解决方法。Lu^[10-11], Liu 等^[12]以及前期研究^[13]均认为醋酸钙具有比石灰石更高的循环捕集 CO₂ 性能。前期已研究了通过醋酸溶液调质石灰石得到的醋酸钙在循环煅烧/碳酸化过程中比表面积、比孔容等孔结构参数的变化规律^[13]。本文以醋酸溶液调质石灰石为例, 研究来自改性钙基吸收剂的 CaO 在循环煅烧/碳酸化过程中分形维数的变化规律, 并探讨分形维数与其 CO₂ 捕集性能之间的内在联系以及分形维数与比表面积、比孔容的相互关系, 从分形理论角度为燃煤电站采用改性钙基吸收剂循环煅烧/碳酸化捕集 CO₂ 研究提供机制分析。

1 实验部分

1.1 循环捕集 CO₂ 实验

天然石灰石和改性石灰石煅烧后的主要成分是 CaO, 因此利用 CaO 的碳酸化转化率来表征它们的 CO₂ 捕集性能。采用天然 MM 石灰石作为样品(粒径小于 125 μm), 成分分析见表 1。采用 50% 的醋酸溶液对 MM 石灰石进行调质, 反应时间为 5 h, 再对样品进行干燥后得到改性石灰石。循环捕集 CO₂ 实验在双固定床煅烧/碳酸化反应器系统上进行^[14]。样品均匀撒在瓷舟内形成薄层, 先在煅烧

表 1 天然钙基吸收剂的化学成分组成

Tab. 1 Chemical components of natural limestone %

成分	质量份额
CaO	54.70
MgO	0.36
SiO ₂	1.18
Fe ₂ O ₃	0.04
Al ₂ O ₃	0.05
Na ₂ O	0.020
其他	0.500
烧失量	43.15

炉内分解成 CaO, 然后再进入碳酸化炉内进行碳酸化反应; 反应完全后再进入煅烧炉, 同时切换反应气氛, 如此反复进行实验。通过高精度天平测量反应中样品质量的变化, 根据质量变化按照式(1)计算碳酸化转化率:

$$X_N = \frac{m_N - m_1}{m_0 A} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (1)$$

式中: X_N 为第 N 次循环后的碳酸化转化率; m_N 为第 N 次循环后吸收剂的质量; m_1 为煅烧后吸收剂质量, 实验中发现吸收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 为吸收剂中初始 CaO 的含量; M_{CO_2} 和 M_{CaO} 分别为 CO₂ 和 CaO 的摩尔质量。

煅烧气氛为 $\varphi(\text{CO}_2)=80\%$ 和 $\varphi(\text{O}_2)=20\%$, 碳酸化气氛为 $\varphi(\text{CO}_2)=15\%$ 和 $\varphi(\text{N}_2)=85\%$, 碳酸化温度为 700℃, 煅烧温度为 920℃, 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, 分别为 15 min 和 20 min。

1.2 N₂ 吸附实验

在双固定床反应器系统上分别从第 1、5、10 和 20 次循环的天然 MM 石灰石煅烧产物(MM-CaO) 和改性 MM 石灰石煅烧产物(改性 MM-CaO)中取样, 采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020-M 型氮吸附仪对各个循环次数时的样品在液氮饱和和温度下(77 K)进行静态等温吸附测量, 得出吸附和脱附曲线, 并通过 BET 法和 BJH 法计算测试样品的比表面积和比孔容。

1.3 SEM 实验

从双固定床反应器系统上取第 1 次循环的 MM-CaO 和改性 MM-CaO, 进行扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观测, 以分析不同 CaO 的微观形貌。所用仪器为荷兰 FEI 公司生产的 SIRION 200 型电镜。分辨率为: 20 kV 加速电压, 1.0 nm; 10 kV 加速电压, 2.0 nm; 5 kV 加速电压, 3.0 nm。SEM 扫描范围为 $1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2$ 。

2 分形维数的计算

目前, 对于固体分形维数的计算有多种方法, 采用氮吸附法根据吸附曲线可以得到准确的分形维数计算值^[15-16], 进而被研究者广泛采用。Avnir 和 Jaroniec^[17]提出著名的分形 FHH(Frenkel-Halsey-

Hill)理论，这是对多层吸附理论的一种改进形式，能够通过 N₂ 吸附等温线确定颗粒物表面的分形维数。该理论的表达式为

$$\ln(N/N_m) = -(\ln(-\ln p_0/p) + C)/q \quad (2)$$

式中：N/N_m 为压力为 p 时的相对吸附量；p₀ 为实验温度吸附质的饱和蒸汽压力；C 为常数；q 为系数，与分形维数 D 相关。相应的分形特征存在的尺度区间如式(3)所示：

$$n = (N/N_m)^{1/(3-D)} \quad (3)$$

式中：n 为 N₂ 分子吸附的层数；N₂ 分子吸附单层的厚度为 0.35 nm。Neimark 等^[18]认为 FHH 理论适用于 1 nm 至几十 nm 孔的吸附、脱附过程。

Avnir 和 Jaroniec 等^[17]将多层吸附和毛细凝结区域的吸附质看作是厚度均匀、平板状的液膜，在分形固体表面上吸附液膜体积等于单层饱和吸附分子数目与分子乘积的若干倍，根据 FHH 理论方程导出了式(4)，对该式进一步变换处理可得式(5)，可知 ln(N/N_m)与 lnln(p₀/p)呈线性相关。

$$N/N_m = K[\ln(p_0/p)]^{D-3} \quad (4)$$

$$\ln(N/N_m) = (D-3)\ln\ln(p_0/p) + C \quad (5)$$

采用氮吸附仪对改性石灰石和天然石灰石在循环反应中的煅烧产物 CaO 进行分析，利用等温吸附数据根据式(5)采用最小二乘法进行数学处理，可以计算在循环煅烧/碳酸化反应过程中改性和天然钙基吸收剂煅烧产物的分形维数。

3 结果与讨论

3.1 改性钙基吸收剂循环反应中的 CO₂ 捕集性能

MM 石灰石经过醋酸溶液调质后，CO₂ 捕集性能得到明显改善。如图 1 所示，在相同循环次数时，改性 MM 石灰石的碳酸化转化率均高于未处理 MM 石灰石，并且随着循环次数的增加它们 CO₂ 捕集性能的差距也更大。第 1 次循环时改性 MM 石灰石的碳酸化转化率为未处理 MM 石灰石的 1.2 倍，经过 20 次循环后改性 MM 石灰石的转化率为未处理 MM 石灰石的 3.4 倍。第 20 次循环后改性 MM 石灰石和未处理 MM 石灰石的碳酸化转化率分别为 0.5 和 0.15。醋酸溶液调质石灰石后更有利于 CO₂ 的循环捕集。

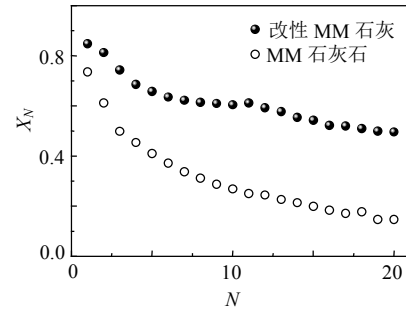
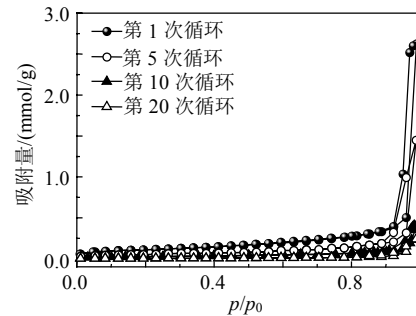


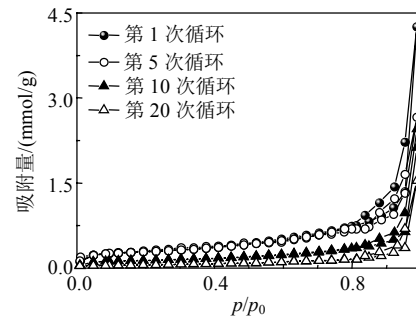
图 1 改性和天然石灰石的循环捕集 CO₂ 性能
Fig. 1 Cyclic CO₂ capture capacity of modified and natural limestones

3.2 改性石灰石在循环煅烧/碳酸化中的分形维数

来自改性和天然石灰石的 CaO 的吸附/脱附曲线如图 2 所示，2 种 CaO 的吸附等温线均呈典型的第 II 类吸附等温线。根据不同类型吸附等温线与孔隙形状之间的关系可知^[19]，与 MM-CaO 相比，改性 MM-CaO 的孔基本形状没有发生明显变化。改性 CaO 在不同循环次数时的 N₂ 吸附量高于相同条件下未改性 MM-CaO，这表明在循环反应中改性 CaO 具有更发达的孔隙，因而才具有更强的 N₂ 吸附能力。根据图 2 曲线绘制的改性和未改性 CaO 在循环反应中 lnln(p/p₀)-ln(N/N_m)的线性关系如图 3 所示。



(a) MM-CaO



(b) 改性 MM-CaO

图 2 循环反应中来自改性和天然石灰石的 CaO 的 N₂ 等温吸附/脱附曲线

Fig. 2 N₂ adsorption/desorption isothermal curves of CaO derived from modified and natural limestones during cyclic reaction

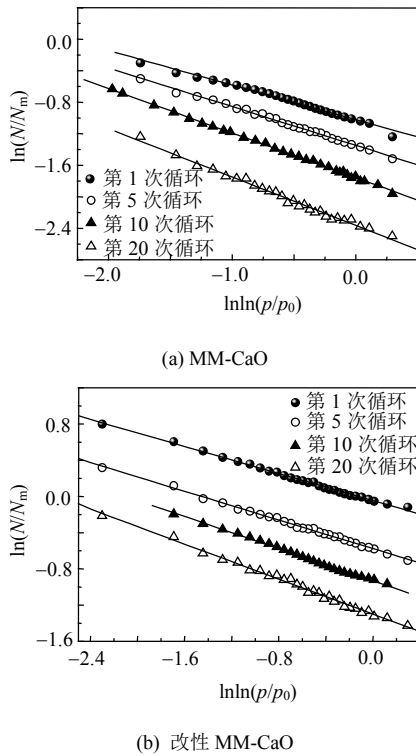


图3 循环反应中来自改性和天然石灰石的 CaO 的 $\ln\ln(p/p_0)$ - $\ln(N/N_m)$ 曲线

Fig. 3 $\ln\ln(p/p_0)$ - $\ln(N/N_m)$ profiles of CaO derived from the modified and natural limestones during cyclic reactions
 计算所得到的线性方程和相关系数如表 2 所示, 可以看出拟合方程的相关系数均在 0.994 以上, 这表明所得线性方程的精度较高。因此由式(5)可知, 计算表 2 中线性方程的斜率可得到 2 种 CaO 在不同循环次数时的分形维数。

表 2 不同循环时 2 种 CaO 的 $\ln\ln(p/p_0)$ - $\ln(N/N_m)$ 拟合方程

Tab. 2 Fitting equations of $\ln\ln(p/p_0)$ - $\ln(N/N_m)$ for CaO					
样品	N	拟合方程	拟合系数误差	相关系数	拟合方差
MM-CaO	1	$y = -0.439x - 1.023$	0.008 7	0.994	0.025
	5	$y = -0.491x - 1.348$	0.005 7	0.998	0.016
	10	$y = -0.566x - 1.759$	0.003 8	0.999	0.014
	20	$y = -0.614x - 2.363$	0.011 0	0.995	0.030
改性 MM-CaO	1	$y = -0.373x - 0.046$	0.004 0	0.998	0.013
	5	$y = -0.396x - 0.576$	0.003 9	0.997	0.013
	10	$y = -0.444x - 0.932$	0.004 6	0.998	0.012
	20	$y = -0.483x - 1.299$	0.007 5	0.996	0.025

注: $y = \ln(N/N_m)$, $x = \ln\ln(p/p_0)$ 。

MM-CaO 与改性 MM-CaO 在不同循环次数时的分形维数如图 4 所示。MM 石灰石经过醋酸溶液改性后煅烧产物在第 1 次循环时的分形维数得到明显提高, 改性 MM-CaO 分形维数达 2.63, 而 MM-CaO 分形维数为 2.56, 醋酸溶液改性使第 1 次

循环时 CaO 的分形维数增加了 0.07。虽然增加的绝对数值较小, 但却使其微观结构发生较大幅度改变。如图 5 所示, 改性 MM-CaO 孔隙变得更加发达, 非线性程度也越大。如图 4 所示, 随着循环次数增加, 相同循环次数时改性 MM-CaO 的分形维数均高于 MM-CaO。MM-CaO 的分形维数随着循环次数的增加迅速减小, 经过 20 次循环后降低了 0.17; 而改性 MM-CaO 的分形维数随循环次数增加而下降缓慢, 经 20 次循环后下降了 0.11。

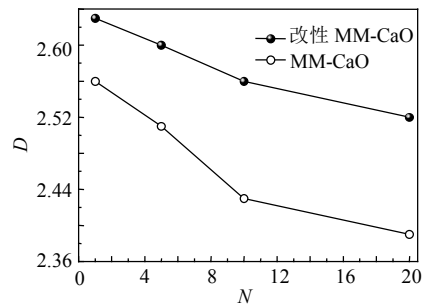
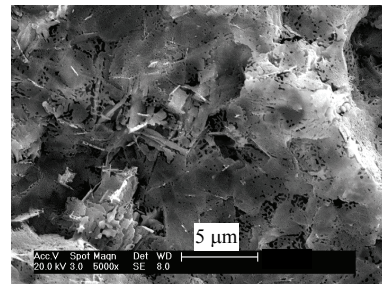


图 4 来自改性和天然石灰石的 CaO 在循环反应中的分形维数
 Fig. 4 Fractal dimensions of CaO derived from modified and natural limestones



(a) 改性 MM-CaO



(b) MM-CaO

图 5 来自改性和天然石灰石 CaO 的 SEM 图
 Fig. 5 SEM photographs of CaO derived from modified and natural limestones

3.3 分形维数对改性和天然钙基吸收剂碳酸化转化率的影响规律

对改性 MM-CaO、MM-CaO 和前期研究的来自

3 种天然石灰石的 CaO^[9]在不同反应条件下得到的分形维数与碳酸化转化率进行比较,结果如图 6 所示。随着分形维数的增加,改性和天然石灰石的碳酸化转化率均呈增长趋势。不难发现,CaO 的碳酸化转化率与其分形维数近似呈线性关系,拟合方程的相关系数为 0.913。不论改性石灰石还是天然石灰石碳酸化转化率与其煅烧产物分形维数的关系为

$$X_N = 2.85D - 6.62 \quad (6)$$

因此,根据改性和天然石灰石煅烧产物的分形维数就能近似预测出其捕集 CO₂ 时的碳酸化转化率。

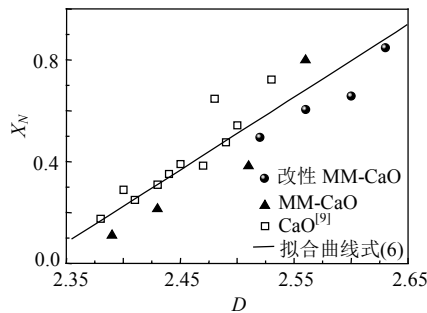


图 6 随 CaO 分形维数变化的改性和天然石灰石碳酸化转化率

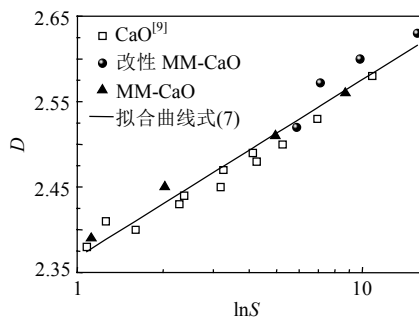
Fig. 6 Carbonation conversions of modified and natural limestones with fractal dimensions of CaO

3.4 分形维数与孔结构参数的关系

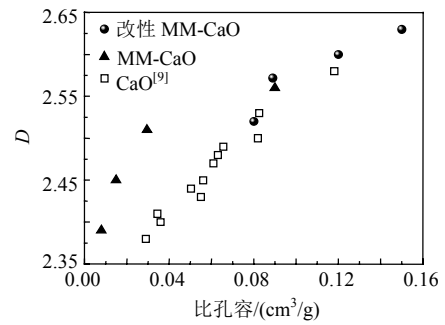
如图 7(a)所示,改性 MM-CaO、MM-CaO 和前期研究的 3 种来自天然石灰石的 CaO,在不同循环次数时随着比表面积增大,分形维数均呈增长趋势。所有 CaO 的比表面积 S 和分形维数 D 经过最小二乘法处理后发现, $D-2.368$ 与 $\ln S$ 呈线性函数关系,拟合方差为 0.958,具有较好的规律性,关系表达式

$$D - 2.368 = 0.091 \ln S \quad (7)$$

式中 S 为 CaO 比表面积, m^2/g 。如图 7(b)所示,对各种 CaO 的比孔容和分形维数也进行了对比分析,



(a) 分形维数与比表面积的关系



(b) 分形维数与比孔容的关系

图 7 来自改性和天然石灰石的 CaO 分形维数与孔结构参数之间的关系

Fig. 7 Relation between fractal dimensions of CaO derived from modified and natural limestones and their pore structure parameters

发现随着比孔容的增加,分形维数呈增大趋势,但并没有表现出良好的规律性。

4 结论

1) 天然石灰石经过醋酸溶液改性后煅烧产物在第 1 次循环时的分形维数得到明显提高;随循环次数增加,相同循环次数时来自改性石灰石的 CaO 分形维数均高于来自天然石灰石的 CaO。随循环次数增加,来自天然石灰石 CaO 的分形维数迅速减小,而来自改性石灰石 CaO 的分形维数则下降缓慢。

2) 随改性和天然石灰石煅烧产物 CaO 分形维数的增加,它们的碳酸化转化率呈增长趋势,且转化率与其煅烧产物 CaO 分形维数近似呈线性关系。

3) 在循环过程中时随着改性和天然石灰石煅烧产物 CaO 比表面积和比孔容的增大,它们的分形维数也呈增长趋势,并且比表面积 S 和分形维数 D 具有如下关系: $D-2.368$ 与 $\ln S$ 线性相关。

4) 改性钙基吸收剂具有更高循环捕集 CO₂ 性能的实质是其煅烧产物 CaO 在循环反应中保持了较大的分形维数。

参考文献

[1] 黄斌,许世森,郜时旺,等. 华能北京热电厂 CO₂ 捕集工业试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 14-20.
Huang Bin, Xu Shisen, Gao Shiwang, et al. Industrial test of CO₂ capture in Huaneng Beijing coal-fired power station[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 14-20 (in Chinese).

- [2] Abanades J C, Grasa G, Alonso M, et al. Cost structure of a postcombustion CO₂ capture system using CaO [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5523-5527.
- [3] Alonso M, Rodriguez N, Gonzalez B, et al. Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(2): 167-173.
- [4] Diego A, Abanades J C. Pore-size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcinations/recarbonation cycles[J]. *Energy Fuels*, 2005, 19(1): 270-278.
- [5] Sun P, Grace J R, Lim C J, et al. The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in Energy systems [J]. *AIChE Journal*, 2007, 53(9): 2433-2442.
- [6] 梁占刚, 何榕, 陈群, 等. CaO 高温脱硫过程数值计算[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(19): 71-74.
Liang Zhangang, He Rong, Chen Qun, et al. Numerical simulation of desulphurization process with CaO at high temperature[J]. *Proceeding of the CSEE*, 2005, 25(19): 71-74(in Chinese).
- [7] 尚建宇, 王松岭, 王春波, 等. 煅烧石灰石过程中团聚体颗粒内的晶粒融合现象分析[J]. *中国电机工程学报*, 2010, 30(14): 44-49.
Shang Jianyu, Wang Songling, Wang Chunbo, et al. The grain amalgamation phenomenon and its influence within calcination limestone aggrate particle[J]. *Proceeding of the CSEE*, 2010, 30(14): 44-49(in Chinese).
- [8] 王春波, 陈传敏, 李永华, 等. CaO 孔结构分形特性研究[J]. *热能动力工程*, 2008, 23(2): 187-190.
Wang Chunbo, Chen Chuanmin, Li Yonghua, et al. A study of fractal characteristics of a CaO porous structure [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2008, 23(2): 187-190(in Chinese).
- [9] 李英杰, 赵长遂, 陈惠超. CO₂ 载体 CaO 循环煅烧/碳酸化反应的分形特征[J]. *化工学报*, 2009, 60(9): 2284-2291.
Li Yingjie, Zhao Changsui, Chen Huichao. Fractal characteristics of CaO as CO₂ carrier during cyclic calcinations/carbonation reactions[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(9): 2284-2291(in Chinese).
- [10] Lu H, Khan A, Smirniotis P G. Relationship between structural properties and CO₂ capture performance of CaO-based sorbents obtained from different organometallic precursors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(16): 6216-6220.
- [11] Sultan D S, Müller C R, Dennis J S. Capture of CO₂ using sorbents of calcium magnesium acetate (CMA) [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(6): 3687-3697.
- [12] Liu W Q, Low N W L, Feng B, et al. Calcium precursors for the production of CaO sorbents for multicycle CO₂ capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 841-847.
- [13] 李英杰, 赵长遂, 李庆钊, 等. 作为新型 CO₂ 吸收剂的乙酸钙循环碳酸化特性[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(8): 65-70.
Li Yingjie, Zhao Changsui, Li Qingzhao. Cyclic carbonation characteristics of calcium acetate as a new CO₂ sorbent[J]. *Proceeding of the CSEE*, 2008, 28(8): 65-70 (in Chinese).
- [14] 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]. *Proceeding of the CSEE*, 2008, 28(2): 55-60(in Chinese).
- [15] Coppens M O, Forment G F. Diffusion and reaction in a fractal catalyst pore, II Diffusion and first-order reaction [J]. *Chemical Engineering Science*, 1995, 50(6): 1027-1039.
- [16] Stantilli C V, Filho N L D. N₂ adsorption isotherms study of the texture changes in silica gel modified by organofunctional groups[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15 (16): 1450-1453.
- [17] Avnir D, Jaroniec M. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials [J]. *Langmuir*, 1989, 5(6): 1431-1433.
- [18] Neimark A V. Determination of the surface fractal dimension from the results of an adsorption experiment [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1990, 64(3): 1398-1403.
- [19] Venkatraman A, Fan L T, Walawender W P. The Influence of the Temperature of Calcination on the Surface Fractal Dimensions of Ca(OH)₂-derived Sorbents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 182(2): 578-585.



李英杰

收稿日期: 2011-05-30。

作者简介:

李英杰(1977), 男, 讲师, 博士后, 研究方向为 CO₂ 捕集及清洁燃烧技术, liyj@sdu.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)