改性白云石制备 CO₂ 吸收剂的活化条件优化

杨新芳^{①②*}, 赵丽凤^{①②}, 肖云汉^{①②}

① 中国科学院先进能源动力重点实验室(工程热物理研究所), 北京 100190;

② 中国科学院能源动力研究中心, 连云港 222069

* E-mail: yangxinfang@mail.etp.ac.cn

收稿日期: 2015-06-28; 接受日期: 2015-09-07; 网络出版日期: 2015-11-11

国家自然科学基金项目(批准号: 51406198)、国际科技合作计划项目(编号: 2013DFB60140-03)和连云港工业攻关项目(编号: CG1317)资助

摘要 为了确定利用 NaNO₃ 改性白云石制备 CO₂ 吸收剂 MgO-CaCO₃ 的制备工艺, 本文利用热重分析仪研究了活化条件对钙镁复盐吸收剂活化程度及活化后所得吸收剂吸收性能的影响. 研究表明活化温度越高、活化时间越长、活化气氛用空气代替 N₂ 时, NaNO₃ 改性白云石制备的钙镁复盐在活化过程中的失重量越大. 然而活化后所得吸收剂的 CO₂ 吸收性能并不与样品在活化过程中的失重量成正比. 结合钙镁复盐 MgCO₃-CaCO₃ 的分解反应机制和熔融的 NaNO₃ 通过离子液体通道促进离子扩散机制, 分析了活化条件对吸收剂吸收性能的影响机理. 样品活化过程过于剧烈会增大 CaCO₃ 晶粒和 MgO 晶粒之间的间距, 减弱 CaCO₃ 对 MgO 基吸收剂 CO₂ 吸收能力的促进作用, 得到在高温条件下基本无 CO₂ 吸收能力的独立的 MgO 吸收剂.

关键词

MgO-CaCO₃ 吸收剂
MgO 基吸收剂
碳捕集

1 引言

整体煤气化联合循环(IGCC)被认为是一种清洁、高效的煤气发电技术. 通过对气化所得煤气进行水汽变换反应((1)式)可提高煤气中 H₂ 含量, 用于 IGCC 清洁发电. 在水汽变换过程中, 通过引入有效的 CO₂ 吸收剂, 不仅有利于促进水汽变换反应向 H₂ 含量增多的方向进行, 减少水汽变换工艺中 H₂O 的消耗, 而且能实现对燃烧前煤气中 CO₂ 的捕获^[1]. 因此, 基于水汽变换过程的碳捕集技术具有重要意义.

在水汽变换工艺中捕获煤气中 CO₂ 的关键是寻找适用于煤气转化条件的固体 CO₂ 吸收剂. 目前研究较多的主要是高温钙基 CO₂ 吸收剂^[2,3]和中温镁基

CO₂ 吸收剂. 在 IGCC 系统中, 为了利用煤气中占煤气热值 15% 以上的显热, 对煤气进行脱硫、除尘等净化工艺的有效温度窗口是 300~500℃^[4]. 因此, 结合煤气净化工艺, 在 300~500℃ 引入 CO₂ 吸收剂促进煤气进行水汽变换反应, 可减少工艺过程中因煤气冷却与再热造成的显热损失^[5,6].

研究者已围绕 MgO 基 CO₂ 吸收剂开展了较多研究, 结果表明碱金属碳酸盐及碱土金属碳酸盐, 如 K₂CO₃, Na₂CO₃, CaCO₃ 等促进的 MgO 基吸收剂在 300~500℃ 具有一定的碳捕集潜力. Duan 和 Sorescu^[7] 对碱金属碳酸盐及碱土金属碳酸盐促进的 MgO 基 CO₂ 吸收剂的热力学性能研究表明, 该吸收剂在 327~427℃ 具有较好的 CO₂ 热力学吸收性能, 且在 350~500℃ 可实现分解再生, 有利于降低吸收剂的再

引用格式: 杨新芳, 赵丽凤, 肖云汉. 改性白云石制备 CO₂ 吸收剂的活化条件优化. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 1262–1268
Yang X F, Zhao L F, Xiao Y H. Optimization of the activation conditions of modified dolomites for preparing CO₂ absorbents (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 1262–1268, doi: 10.1360/N092015-00191

生能耗. 研究者也通过实验研究了碱金属碳酸盐及碱土金属碳酸盐促进的 MgO 基 CO_2 吸收剂的吸收性能. Mayorga 等人^[8]对共沉淀法制备的 $\text{MgO-K}_2\text{CO}_3$ 吸收剂的研究表明, 该吸收剂在 375°C 的吸收能力可达到 $0.484\text{ g CO}_2/\text{g}$ 吸收剂. Xiao 等人^[9]对 $\text{MgO-K}_2\text{CO}_3$ 吸收剂的研究表明, 该吸收剂在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、常压、纯 CO_2 气氛下的最优 CO_2 吸收能力约为 $0.086\text{ g CO}_2/\text{g}$ 吸收剂. Zhang 等人^[10]对 $\text{MgO-Na}_2\text{CO}_3$ 吸收剂的研究表明, 该吸收剂的 CO_2 吸收能力可达到 $0.15\text{ g CO}_2/\text{g}$ 吸收剂. Li 等人^[11]和 Yang 等人^[12]对共沉淀法制备的 MgO-CaCO_3 吸收剂的研究表明, 该吸收剂在 400°C 的 CO_2 吸收能力可达到 $0.18\text{gCO}_2/\text{g}$ 吸收剂. 研究者对 $\text{MgO-Na}_2\text{CO}_3$ 和 MgO-CaCO_3 吸收剂的研究表明, 吸收剂制备过程中引入的 NaNO_3 对吸收剂吸收性能有很大影响, 这可能是造成不同研究者制备所得吸收剂吸收性能差异的原因之一.

鉴于共沉淀法制备的 CaCO_3 促进的 MgO 基吸收剂在中温条件下的碳捕集潜力, 再结合自然界中丰富的白云石矿物资源, 为了降低钙镁复盐吸收剂的制备成本, Yang 等人^[12]采用向白云石中引入 NaNO_3 的方法进行 NaNO_3 改性白云石的制备研究. 研究结果表明向白云石中引入 NaNO_3 能有效降低白云石的活化分解温度、提高活化所得 MgO-CaCO_3 吸收剂的 CO_2 吸收能力. 但目前对 NaNO_3 改性白云石的制备与活化工艺还缺乏系统的认识, 仅在 500°C 开展了吸收剂的活化研究^[12], 在实现吸收剂的工业应用前还需对吸收剂的活化工艺开展较为系统的研究. Olivares^[13]对 NaNO_3 热稳定性的研究表明, NaNO_3 热分解速率受到反应温度和反应气氛(N_2 或空气)的影响. 因此, 结合熔融的 NaNO_3 通过离子液体通道促进离子扩散的作用机理, NaNO_3 改性白云石吸收剂中 NaNO_3 引入量、样品活化分解生成 MgO-CaCO_3 的反

应温度、时间、气氛等都可能影响样品最终的活化程度和活化所得吸收剂的 CO_2 吸收性能.

本文将从 NaNO_3 改性白云石制备 MgO-CaCO_3 吸收剂的制备工艺出发, 研究活化温度、活化时间及活化气氛对吸收剂吸收性能的影响规律, 为吸收剂的工业运用提供理论依据.

2 实验样品与方法

2.1 吸收剂的制备

通过不同浓度的 NaNO_3 溶液对白云石进行浸渍改性. 白云石样品中各组分的质量百分数如表 1 所示, 样品中 MgCO_3 与 CaCO_3 摩尔比约为 1:1. 称取白云石样品 1 g, 然后分别按照 NaNO_3 与白云石的质量比为 0.1, 0.15 和 0.2 称取一定质量的 NaNO_3 配成一定浓度的 NaNO_3 溶液. 将 1 g 白云石浸渍在不同浓度的 NaNO_3 溶液中, 80°C 搅拌 15 min, 然后在 120°C 干燥 2 h. 根据浸渍液中 NaNO_3 与白云石的质量比为 0.1, 0.15 和 0.2, 对应得到 3 种不同 NaNO_3 含量的钙镁复盐 0.10Na-dol, 0.15Na-dol 和 0.20Na-dol. 按照同样的制备方法, 也开展了担载于惰性物质 SiO_2 上的 NaNO_3 的制备, 如 0.20Na- SiO_2 表示 NaNO_3 与 SiO_2 的质量比为 0.2. 制备完成后, 在一定温度下对制备所得钙镁复盐 $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$ 进行第一次煅烧分解, 以得到 MgO-CaCO_3 吸收剂, 将此过程称为对 NaNO_3 改性白云石制备所得钙镁复盐的活化. 期望样品中的白云石在活化过程中只发生部分分解, 即仅 MgCO_3 分解, 以得到 CaCO_3 促进的 MgO 基吸收剂 MgO-CaCO_3 . 根据白云石样品组分计算制备的 NaNO_3 改性白云石样品中仅 MgCO_3 分解和 MgCO_3 , CaCO_3 均分解情况下样品的理论失重百分比, 结果如表 2 所示.

表 1 白云石样品组分

组分	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	P	S	加热失重
含量(wt%)	30.33	20.88	1.26	0.404	0.286	0.012	0.016	0.028	46.11

表 2 活化过程中吸收剂的理论失重

	MgCO_3 分解失重百分比	MgCO_3 , CaCO_3 均分解失重百分比
0.10Na-dol	20.87%	42.52%
0.15Na-dol	19.97%	40.69%
0.20Na-dol	19.13%	38.98%

2.2 实验装置和条件

利用热重分析仪 Thermax 500 开展吸收剂的活化实验研究和吸收剂的循环吸收性能实验研究. 热重分析仪反应管直径为 38 mm, 样品坩埚直径为 24 mm. 实验前将 30 mg NaNO₃ 改性的白云石样品均匀地平铺在样品坩埚里. 然后在 600 mL/min 的 N₂ 或空气气氛下、在 450~550℃ 开展钙镁复盐样品的活化分解研究. 0.20Na-dol (N₂-500℃) 代表样品 0.20Na-dol 在 500℃, N₂ 气氛下活化.

活化所得吸收剂的循环吸收/再生性能测试中, 碳酸化反应气氛为 100% CO₂, 煅烧再生气氛与样品活化气氛保持一致, 对应为 N₂ 或空气. 为了研究样品从室温加热到煤气温度的过程对样品吸收性能的影响, 第一次碳酸化反应从室温以 6℃/min 加热到 400℃, 然后在 400℃ 持续 60 min. 其余碳酸化反应均在 400℃ 进行, 持续 60 min; 煅烧再生反应持续 30 min.

2.3 实验数据处理

在初始钙镁复盐样品量相同的条件下, 煅烧过程中样品的失重量因活化条件的差异而不同. 本文以相同质量的钙镁复盐原材料为基准, 选择活化后吸收剂的 CO₂ 吸收量(mg)来比较不同条件下活化所得样品的 CO₂ 吸收能力.

2.4 样品分析测试

本文使用 Micromeritics ASAP 2000 型氮吸附仪测定活化所得吸收剂的比表面积.

3 结果与讨论

3.1 活化温度对吸收剂活化及 CO₂ 吸收性能的影响

图 1 显示的是 0.20Na-dol 在 N₂ 条件下 450, 500 和 550℃ 的活化曲线, 可以看出样品活化过程的失重量随活化温度升高而增大. 为了明确活化过程中 NaNO₃ 分解失重量对样品总失重量的影响, 我们通过样品 0.20Na-SiO₂ 开展了担载在惰性物质 SiO₂ 上的 NaNO₃ 的分解实验. 结果表明活化过程中因 NaNO₃ 分解产生的失重量不足 2%(图 2), 所以在比较改性白云石活化过程中的失重量时可近似忽略 NaNO₃ 分解失重的影响. 在此前提下分析图 1 可知, 0.20Na-dol 在 450℃ 活化 2 h 的失重低于 11%, 在 500℃ 活化 2 h

的失重不到 15%, 均低于表 2 所示 0.20Na-dol 样品中 MgCO₃ 完全分解的理论失重 19.13%. 当活化温度升高至 550℃, 活化时间达 1 h 时, 样品的失重已达到 24%, 超过样品中 MgCO₃ 完全分解的理论失重, 但未达到 MgCO₃, CaCO₃ 均完全分解时的理论失重 38.98%, 且此时样品仍处于快速失重阶段. 为避免样品中 CaCO₃ 的过度分解, 本文将样品在 550℃ 的活化时间控制在 1 h. 从样品的失重情况来看, 对 NaNO₃ 改性白云石来说, 550℃ 的活化温度过高, 会造成样品中 CaCO₃ 的分解.

图 3 显示的是不同温度下活化所得吸收剂在 400℃, 100% CO₂ 气氛下的循环吸收性能. 结果表明样品在 500℃ 活化后吸收性能最优, 在 450℃ 活化后吸收性能略低, 而在 550℃ 活化后的吸收性能则很差. 样品在 550℃ 活化分解过程中 MgCO₃ 和 CaCO₃ 均有分解, 而不是生成期望的 MgO-CaCO₃ 吸收剂, 造成所得吸收剂在循环过程中吸收性能较差. 但活化后

图 1 不同活化温度下 NaNO₃ 改性白云石的失重曲线

图 2 担载在惰性物质 SiO₂ 上的 NaNO₃ 在 450 和 500℃ 的分解曲线

图3 活化温度对 0.20Na-dol 在 N_2 条件下活化所得吸收剂 CO_2 吸收性能的影响(吸收反应: $400^\circ C$, CO_2 气氛; 再生反应: $400^\circ C$, N_2 气氛)

的 0.20Na-dol(N_2 - $550^\circ C$)在循环第 1 次(从室温升至 $400^\circ C$ 的过程中) CO_2 吸收量最高, 这是由于无 $CaCO_3$ 促进的 MgO 吸收剂在低温条件下有一定的 CO_2 吸收能力; 吸收温度为 $400^\circ C$ 时, 只有在 MgO 表面的 CO_2 分压高于 20 个大气压时才能进行 CO_2 的吸收, 所以在 $400^\circ C$ 的恒温循环过程中 0.20Na-dol(N_2 - $550^\circ C$)的 CO_2 吸收能力很差^[14,15].

针对活化温度为 $500^\circ C$ 时所得吸收剂的吸收性能优于 $450^\circ C$ 的现象, 开展了 2 种温度下所得吸收剂的比表面积分析. $500^\circ C$ 活化所得吸收剂比表面积为 $1.52\text{ m}^2/\text{g}$, 循环 15 次后比表面积增至 $7.95\text{ m}^2/\text{g}$. $450^\circ C$ 活化所得吸收剂比表面积为 $1.10\text{ m}^2/\text{g}$, 循环 15 次后比表面积增至 $1.55\text{ m}^2/\text{g}$. 比表面积结果表明, 吸收剂在 $500^\circ C$ 活化时分解更剧烈, 使得颗粒破碎产生更多的小颗粒和更大的比表面积, 从而有利于后期分解生成更多的 MgO - $CaCO_3$ 吸收剂.

综上, 吸收剂在 450 , 500 和 $550^\circ C$ 的活化分解情况及活化后所得吸收剂的吸收性能测试表明, 吸收剂活化分解的理想温度在 $500^\circ C$ 左右.

3.2 活化时间对吸收剂活化及 CO_2 吸收性能的影响

图 4 显示的是 0.15Na-dol 样品在 $500^\circ C$ 空气气氛下活化不同时间的失重曲线, 表明样品活化分解的快速反应阶段主要集中在活化过程的前 1 h, 活化过程前 1 h 样品失重量约 16.8%, 而活化过程后 3 h 样品总失重量仅 3.6%.

图 5 显示的是 0.15Na-dol 在不同活化时间条件下所得 MgO - $CaCO_3$ 吸收剂的 CO_2 吸收能力. 结果表明

图4 不同活化时间下 0.15Na-dol 样品的失重曲线

图5 活化时间对活化后的 0.15Na-dol 样品 CO_2 吸收性能的影响($500^\circ C$ 、空气下活化; 吸收反应: $400^\circ C$, 100% CO_2 ; 再生反应: $400^\circ C$, 空气)

活化 1 h 所得样品 CO_2 吸收量最少; 当活化时间增至 2 h, 样品 CO_2 吸收量增加较多; 当活化时间增至 3, 5 h 时, 样品 CO_2 吸收量又会逐渐减少. 研究表明活化时间控制在 2 h 左右所得吸收剂的 CO_2 吸收能力较好. 活化时间过短则不利于样品充分活化, 如熔融 $NaNO_3$ 在样品颗粒中的渗透不充分. 活化时间过长吸收剂吸收性能下降, 可能是由于活化过程中离子的长时间迁移造成 MgO 与 $CaCO_3$ 分子间间距过大, 使得 $CaCO_3$ 对 MgO 的促进作用消失, 生成高温条件下基本无 CO_2 吸收能力的 MgO 吸收剂^[14,15].

3.3 活化气氛对吸收剂活化及 CO_2 吸收性能的影响

图 6 显示的是 $NaNO_3$ 改性白云石在 $500^\circ C$ 、 N_2 或空气下的活化曲线, 结果表明同种吸收剂在空气下比其在 N_2 下更易于活化分解. 为了进一步理解活化气氛的影响机理, 在 500 和 $550^\circ C$ 开展了 $NaNO_3$ 在

N₂ 和空气下的分解实验研究, 结果如图 7. NaNO₃ 的分解随反应温度升高而增大, 且其在 N₂ 下的分解速率比其在空气下的分解速率快. 因此, 样品在空气下活化时熔融的 NaNO₃ 对白云石分解过程中离子扩散的促进作用更持久, 则样品在空气下的活化失重大于其在 N₂ 下的活化失重.

图 8 显示的是不同活化气氛下所得吸收剂在 400℃、100% CO₂ 气氛下的 CO₂ 吸收能力. 综合分析图 6 和 8 可知, 活化过程中样品的失重量受白云石中 NaNO₃ 引入量及活化气氛的综合作用, 且活化后样品的吸收能力与活化过程中样品的失重量并非正相关. 0.10Na-dol 在空气下活化后 CO₂ 吸收能力大于其在 N₂ 下活化后的吸收能力, 这说明 0.10Na-dol 样品中引入的 NaNO₃ 量不足. 0.15Na-dol 在空气下活化后 CO₂ 吸收能力略低于其在 N₂ 下活化后的吸收能力,

图 6 不同活化气氛下 NaNO₃ 改性白云石的失重曲线(活化温度: 500℃; 活化气氛: N₂ 或空气)

图 7 NaNO₃ 在 500 和 550℃, N₂ 和空气下的分解

图 8 活化气氛对 NaNO₃ 改性白云石活化所得吸收剂 CO₂ 吸收性能的影响(活化温度: 500℃; 吸收反应: 400℃, CO₂%; 再生反应: 400℃. Air, N₂ 代表活化、再生气氛)

说明 0.15Na-dol 样品中 NaNO₃ 的含量既适用于空气下活化也适用于 N₂ 下活化. 0.20Na-dol 样品在空气下活化后的 CO₂ 吸收能力却远低于其在 N₂ 下活化后的吸收能力, 说明引入 NaNO₃ 略多的 0.20Na-dol 样品适用于在 N₂ 下活化, 且所得吸收剂吸收性能较好. 空气下活化时, NaNO₃ 含量从 0.15 到 0.20 的微小变化便会对吸收剂吸收性能造成很大的不稳定性影响.

活化气氛对 3 种不同 NaNO₃ 含量的改性白云石的影响研究表明, 对 NaNO₃ 引入量充足的改性吸收剂, 其在 N₂ 下活化所得吸收剂的吸收性能优于其在空气下活化所得吸收剂的吸收性能. 0.20Na-dol 在 N₂ 下活化后所得吸收剂吸收性能最优. 结合 N₂ 条件下活化所得吸收剂吸收性能更稳定的特性, 确定最佳吸收剂的获得可通过 0.20Na-dol 在 N₂ 条件下活化实现.

4 讨论

确定了活化条件对吸收剂吸收性能的影响规律, 为了进一步明确活化条件的影响机理, 将结合钙镁复盐 MgCO₃-CaCO₃ 分解生成 MgO-CaCO₃ 的分解机理^[16-18]与 NaNO₃ 活化改性白云石的改性机理进行分析. 结合已有关于白云石部分分解机理的研究报道^[16-18], 作出 MgCO₃-CaCO₃ 分解生成 MgO-CaCO₃ 的过程示意图(图 9). 将钙镁复盐颗粒看作圆球, 其在分解过程中 MgO 晶粒向颗粒外表面生长, 并伴随着 CO₂ 在颗粒表面的释放, 而 CaCO₃ 晶粒则向颗粒内表面生长, 圆球中心是未分解的白云石. 该示意图

图9 白云石分解过程 MgO 和 CaCO₃ 生长迁移情况

说明了粒径小、比表面积大的白云石颗粒更易于活化, 且活化后颗粒外表面的 MgO 与内表面的 CaCO₃ 间的联接作用更紧密. 从而更有利于得到 CaCO₃ 促进的 MgO 基吸收剂. 该结论也很好地质释了 500℃ 活化所得的比表面积较大的 MgO-CaCO₃ 吸收剂的活性较 450℃ 活化所得的比表面积较小的吸收剂活性好的原因.

此外, NaNO₃ 改性的白云石在分解过程中, 白云石颗粒表面覆盖的熔融的 NaNO₃ (熔点在 303℃ 左右)^[12] 为 Mg²⁺, Ca²⁺ 的扩散提供离子液体通道, 促进离子扩散, 从而有利于白云石的活化分解, 降低白云石的活化分解温度. 因此, 空气与 N₂ 气氛下 NaNO₃ 分解快慢的不同便会影响 NaNO₃ 提供离子液体通道的时间长短, 从而影响 Mg²⁺, Ca²⁺ 向颗粒内外表面的迁移距离.

综上所述, 活化温度、活化时间、活化气氛都是通过影响活化过程中 Mg²⁺, Ca²⁺ 在颗粒内部的迁移规律来影响活化所得吸收剂的性能的. 随着样品颗粒

粒径的增大、样品分解反应程度的加深, 或 Mg²⁺, Ca²⁺ 迁移能力的增强, MgO 与 CaCO₃ 晶粒间的间距会逐渐加大, 弱化 CaCO₃ 与 MgO 晶粒间的关联, 从而减弱 CaCO₃ 对 MgO 基 CO₂ 吸收剂的促进作用. 当两者间距增大到一定程度时, 就使得在高温条件下具有一定 CO₂ 吸收潜力的 CaCO₃ 促进的 MgO 基吸收剂 MgO-CaCO₃ 转变成在高温条件下基本无 CO₂ 吸收能力的 MgO 吸收剂^[14,15].

5 结论

通过研究活化条件对 NaNO₃ 改性白云石活化情况的影响、以及对活化所得吸收剂 CO₂ 吸收性能的影响, 得出如下结论.

(1) 活化温度越高、活化时间越长、活化反应气氛为空气时, NaNO₃ 改性白云石的钙镁复盐 MgCO₃-CaCO₃ 越易分解, 但活化后所得吸收剂的 CO₂ 吸收性能并不与活化过程中钙镁复盐的活化程度正相关. 活化后 CO₂ 吸收性能最佳的吸收剂是 0.20Na-dol 在 500℃、N₂ 下活化 2 h 所得的吸收剂.

(2) 明确了活化温度过高、活化时间过长、以及引入 NaNO₃ 量较多的改性白云石在空气下活化所得 MgO 基吸收剂的 CO₂ 吸收性能较差的原因. 过于剧烈的活化过程使得活化后 MgO 与 CaCO₃ 晶粒间距过大, 减弱了碱土金属碳酸盐(CaCO₃)对 MgO 的促进作用, 得到的是在高温下基本无 CO₂ 吸收能力的 MgO 吸收剂.

参考文献

- 1 Van Selow E R, Cobden P D, Verbraeken P A, et al. Carbon capture by sorption-enhanced water-gas shift reaction process using hydrotalcite-based material. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 4184-4193
- 2 陈玉民, 赵永椿, 张军营, 等. CO₂ 固定-甲烷蒸汽重整一体化制氢: 不同吸附剂的比较. *中国科学: 技术科学*, 2011, 41: 1541-1550
- 3 张明明, 计超, 孙泽, 等. CaO 高温吸附捕集 CO₂—制备 CaO 的钙基前驱体材料筛选. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 320-328
- 4 Iyer M, Ramkumar S, Fan L S. Enhance hydrogen production integrated with CO₂ separation in single-stage reactor. Report, DOE Contract NO: DE-FC26-03NT41853, 2006
- 5 Harrison D P. Calcium enhanced hydrogen production with CO₂ capture. *Energy Procedia*, 2009, 1: 675-681
- 6 Siriwardane R V, Robinson C, Shen M, et al. Novel regenerable sodium-based sorbents for CO₂ capture at warm gas temperatures. *Energy Fuels*, 2007, 21: 2088-2097
- 7 Duan Y H, Sorescu D C. CO₂ capture properties of alkaline earth metal oxides and hydroxides: A combined density functional theory and lattice phonon dynamics study. *J Chem Phys*, 2010, 133: 074508
- 8 Mayorga S G, Weigel S J, Gaffney T R, et al. Carbon Dioxide Adsorbents Containing Magnesium Oxide Suitable for use at High Temperatures. US Patent, 6,280, 503 B1, 2001

- 9 Xiao G, Singh R, Chaffee A, et al. Advanced adsorbents based on MgO and K₂CO₃ for capture of CO₂ at elevated temperatures. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2011, 5: 634–639
- 10 Zhang K L, Li X H S, Duan Y H, et al. Roles of double salt formation and NaNO₃ in Na₂CO₃-promoted MgO absorbent for intermediate temperature CO₂ removal. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2013, 12: 351–358
- 11 Li X H S, Zhang K L, Li L Y, et al. Mg-CaCO₃ double salt absorbents for CO₂ removal at 300–500°C. In: *Proceedings of the Twenty Ninth Annual International Pittsburgh Coal Conference*, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA, 2012
- 12 Yang X F, Zhao L F, Xiao Y H. Effect of NaNO₃ on MgO-CaCO₃ absorbent for CO₂ capture at warm temperature. *Energy Fuels*, 2013, 27: 7645–7653
- 13 Olivares R I. The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres. *Sol Energy*, 2012, 86: 2576–2583
- 14 Gregg S J, Ramsay J D. Adsorption of carbon dioxide by magnesia studied by use of infrared and isotherm measurements. *J Chem Soc A*, 1970. 2784–2787
- 15 Li L, Li Y, Xia W, et al. CO₂ capture over K₂CO₃/MgO/Al₂O₃ dry sorbent in a fluidized bed. *Energy Fuels*, 2011, 25: 3835–3842
- 16 Xu L L, Deng M. Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent. *Cem Concr Res*, 2005, 35: 1480–1485
- 17 Hashimoto H, Komaki E, Hayashi F, et al. Partial decomposition of dolomite in CO₂. *J Solid State Chem*, 1980, 33: 181–188
- 18 Galai H, Pijolat M, Nahdi K, et al. Mechanism of growth of MgO and CaCO₃ during a dolomite partial decomposition. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 1039–1047

Optimization of the activation conditions of modified dolomites for preparing CO₂ absorbents

YANG XinFang^{1,2}, ZHAO LiFeng^{1,2} & XIAO YunHan^{1,2}

¹ Key Laboratory of Advanced Energy and Power Institute, Chinese Academy of Science (Institute of Engineering Thermophysics), Beijing 100190, China;

² Research Center for Clean Energy and Power, Chinese Academy of Science, Lianyungang 222069, China

To further clarify the preparation techniques of the CO₂ absorbent of MgO-CaCO₃ using NaNO₃ modified dolomites, the effects of activation conditions on the activation degree of the calcium and magnesium double salts and on the CO₂ absorption ability of the activated absorbents were investigated using the thermogravimetric analysis. The results indicated that the weight loss of the prepared calcium and magnesium double salts was bigger during the activation, when the activation temperature was higher, the activation time was longer, and the activation atmosphere was air instead of N₂. However, the CO₂ absorption ability of the activated absorbent was not proportional to its weight loss during the activation. The affecting mechanism of the activation conditions on the CO₂ absorption ability of the activated absorbent was analyzed combined the decomposition mechanism of MgCO₃-CaCO₃ double salts, and the promoting mechanism of molten NaNO₃ on the diffusion of ions by providing ionic liquid channel. The too intense activation process would result in a long distance between the CaCO₃ grains and the MgO grains, and weaken the promoting effect of CaCO₃ on the CO₂ absorption ability of MgO-based absorbent, and then obtain the separate MgO absorbent with almost no CO₂ absorbent ability under high temperature.

MgO-CaCO₃ absorbent, MgO-based absorbent, CO₂ capture

doi: 10.1360/N092015-00191