

述 评

CaO 基材料储能辅助燃煤电站碳捕集研究进展

马张珂¹, 吴水木², 李英杰¹

(1. 山东大学 能源与动力工程学院, 山东 济南 250061; 2. 国家电投集团电站运营技术(北京)有限公司, 北京 102209)

摘 要:化石燃料大规模燃烧产生的 CO₂ 加剧了温室效应, 钙循环技术不仅能实现低能耗碳捕集, 也是热化学储能的重要方法之一。为应对全球气候变暖问题, 可再生能源大规模开发与利用, 太阳能具有大规模工业应用的广阔前景。然而, 太阳辐射具有间歇性, 热化学储能技术应运而生。笔者介绍了燃煤电站 CaO 储能辅助碳捕集系统以及太阳能热发电站基于钙循环的高温储能技术, 分析了煅烧条件、材料颗粒粒径等因素对 CaO 基材料循环储能性能的影响, 并介绍了提高 CaO 基材料储能活性和稳定性的多种方法: 用机械掺混、化学燃烧合成等方式制备 CaO/Al₂O₃、CaO/MgO、CaO/SiO₂ 多种复合储能材料。结果表明, 燃煤电站 CaO 储能系统可提高发电效率、减少机组煤耗量、实现 CO₂ 减排; CaO/CaCO₃ 高温热化学系统储能密度高达 3.2 GJ/m³, 储能循环稳定性高, 能够实现能量长期无热损储存; 惰性载体(Al₂O₃、MgO、SiO₂) 的加入可以提高 CaO 储热循环活性和稳定性。基于 CaO 基材料碳酸化/煅烧反应(钙循环)的高温热化学储能具有巨大应用前景。此外, 分析了当前 CaO 基材料储能存在的问题以及研究难点, 并对储能研究方向进行展望。目前 CaO 基材料储能循环活性降低, 高效储能装置距离实际应用还有一定差距。CaO 基储能材料制备应向高储能密度、高循环活性方向发展, 整体发电效率提高是储能系统优化的关键。

关键词: CaO 基材料; 热化学储能; 燃煤电站; 太阳能; 储能密度

中图分类号: X551

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)03-0001-08

Research progress of CO₂ capture with the assist CaO-based energy storage materials at coal-fired power station

MA Zhangke¹, WU Shuimu², LI Yingjie¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Shandong 250061, China;

2. SPIC Power Plant Operation Technology (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: The greenhouse effect is aggravated by CO₂ generated by large-scale combustion of fossil fuels. Calcium cycle technology can not only achieve low-cost CO₂ capture, but also is one of the important methods of the thermochemical energy storage (TCES). In order to cope with the global warming problem, the renewable energy is large-scale developed and utilized, and the solar energy has broad prospects of large-scale industrial applications. However, the solar radiation is intermittent, the thermochemical energy storage technology emerges as the times require. The auxiliary CO₂ capture system of CaO energy storage at coal-fired power stations and the high-temperature energy storage technology based on calcium cycle at solar thermal power stations were introduced. The influence factors including calcination conditions and particle sizes of materials on the cyclic energy storage performance of CaO-based materials were analyzed. In addition, different methods of the improvement of the heat storage performance of CaO-based materials were reviewed; the CaO/Al₂O₃、CaO/MgO、CaO/SiO₂ composite energy storage materials are prepared by mechanical blending or chemical combustion synthesis. The results show that the CaO energy storage system at coal-fired power station can improve power generation efficiency, reduce consumption of coal, and achieve emis-

收稿日期: 2018-12-24; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.18122402

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876105)

作者简介: 马张珂(1995—), 女, 浙江金华人, 硕士研究生, 从事热化学储能方面研究。E-mail: 1197153702@qq.com。通讯

作者: 李英杰, 教授, 博士生导师, 研究方向为 CO₂ 捕集及污染物脱除、生物质制氢、储能、废弃物资源化。E-mail:

liyj@sdu.edu.cn

引用格式: 马张珂, 吴水木, 李英杰. CaO 基材料储能辅助燃煤电站碳捕集研究进展[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 1-8.

MA Zhangke, WU Shuimu, LI Yingjie. Research progress of CO₂ capture with the assist CaO-based energy storage materials at coal-fired power station[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 1-8.



移动阅读

sion reduction of CO_2 . The energy storage density of CaO/CaCO_3 high temperature thermochemical system is as high as $3.2 \text{ GJ}/\text{m}^3$, which has high stability of energy storage cycle and can realize long-term energy storage without heat loss. The addition of inert carrier (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) can improve the activity and stability of CaO heat cycle storage performance. The TCES based on carbonation/calcination reaction (calcium cycle) of CaO -based materials at high temperature has great application prospects. In addition, the existing problems and research difficulties of CaO -based energy storage materials were analyzed, and the research direction of energy storage was prospected. At present, the cycle activity of CaO -based energy storage materials is reduced, and there is still a certain gap between the high-efficiency energy storage devices and practical applications. The preparation of the CaO -based energy storage materials should be developed towards high energy storage density and high cycle activity. The improvement of overall power generation efficiency is the key to the optimization of energy storage systems.

Key words: CaO -based material; thermochemical energy storage; coal-fired power station; solar power; energy storage density

0 引言

随着世界范围内对能源需求的日益增长,化石燃料大规模开发利用, CO_2 、 SO_2 、 NO_x 等污染物排放量不断增加,节能减排引起高度重视^[1]。来自燃煤电站的 CO_2 排放使全球温室效应加剧,为应对全球气候变暖问题,目前 CO_2 减排主要途径包括清洁燃烧^[2]、碳捕集与封存^[3]、发展可再生能源等。基于 CaO 碳酸化/煅烧反应的钙循环(CaL)是化石燃料发电厂捕集 CO_2 的一种有效方式,也是集中太阳能电站(CSP)热化学储能手段之一。Müller等^[4]提出碱土金属氧化物(CaO 、 MgO 等)作为储热载体辅助燃煤电站碳捕集,实现 CO_2 减排40%~50%。徐游波等^[5]提出塔式太阳能集热器与燃煤发电集成系统,以 CaO 作为高温储能介质,同时实现烟气中的 CO_2 捕集,将太阳能热发电效率提高至40.5%。

近年来,各国学者对具有潜力的储能技术进行了大量研究和总结。能量储存主要分为3种方式^[6]:显热储能(SES)、潜热储能(LES)和热化学储能(TCES)。SES系统采用多种具有高热容量的材料,如水、熔盐、矿物油或陶瓷。成熟的熔盐光热发电技术已应用在将热能储存在商业化CSP电厂中(>100 MWh);LES利用相变材料(PCM)在经历阶段相变化时储存潜热^[7],但SES和LES都存在不可避免的能量损失问题。TCES被认为是维持发电系统稳定性的有效技术^[8]。研究表明,TCES储能密度高(0.5~1 kWh/kg),可实现长距离运输,热损失小,但技术复杂、一次性投资大,目前仍处于实验室研究阶段。TCES基于可逆化学反应,使用外部热源(如太阳能)驱动吸热反应发生。当需要能量时,分开储存的反应产物发生逆向放热反应,将储存的化学能转变为电能^[9]。目前研究的主要中高温TCES系统有 SrO/SrCO_3 ^[10-12]、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO/CaCO_3 以及甲烷重整等,其中 CaO 基材料(如

CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)来源广泛,成本低廉,储能密度大,利用 CaO 基材料储能是一种经济、高效的方式。研究者基于钙循环,提出将储能系统与燃煤电站^[4-5]和太阳能电站耦合技术,对整体发电系统进行模拟,计算热力参数表明,储能系统可大幅提高电厂的经济效益。本文主要以TCES中 CaO 基材料的储能特性为核心,对 CaO/CaCO_3 热化学储能系统进行综述。

1 CaO 基材料高温储能特性

CaO 基材料热化学储能方式有: $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的中低温储能^[13-14]和 CaO/CaCO_3 的高温储能^[15-16],储能原理如图1所示。

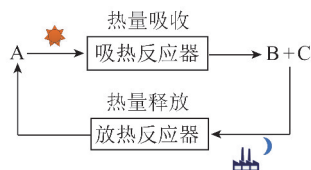


图1 CaO 基材料热化学储能原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of CaO -based materials thermochemical energy storage system

钙基原材料 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ (A)白天吸收太阳能分解,分解产物分别储存下来;夜间需要供能时, CaO (B)吸收 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (C)释放出大量热以辅助发电,发生的可逆反应为

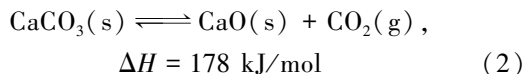
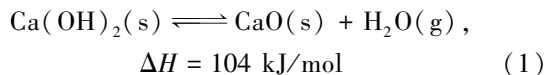
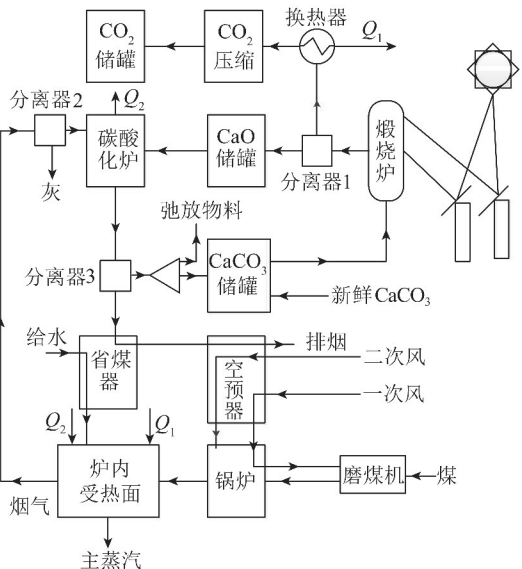


表1为多种热化学储能系统能量密度,可以看出,与 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系统相比, CaO/CaCO_3 系统具有更大的储能密度(约为 $3.2 \text{ GJ}/\text{m}^3$)。从20世纪70年代后期开始,学者对 CaL -CSP集成热化学储能方案进行了研究^[17]。徐游波等^[5]提出了 CaO 高温储热辅助 CO_2 捕集燃煤发电系统如图2所示。

钙基原材料在太阳能煅烧窑中受热分解成 CaO 和 CO₂; CO₂ 压缩封存或利用(如用于藻类养殖场或加氢合成气等)。碳酸化炉布置于燃煤锅炉尾部烟道中,将 CaO 送入碳酸化炉吸收烟气中的 CO₂, 释放出储存的高品位热量加热过热蒸汽驱动汽轮机做功,可将太阳能热发电效率提高至 40.5%,且 CO₂ 排放量减少 15.5 t/h。

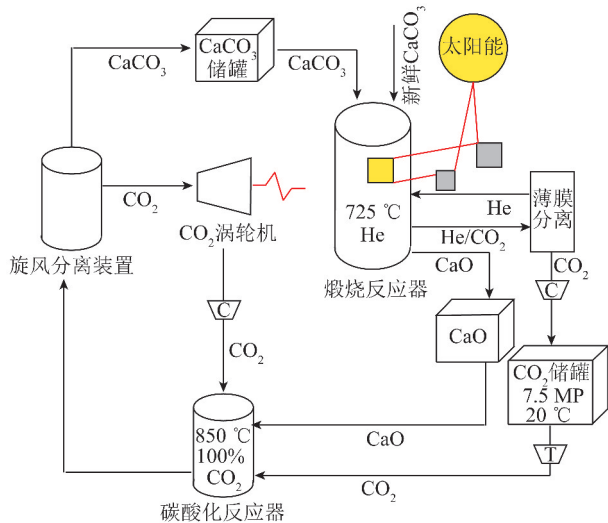
表 1 多种热化学储能系统能量密度^[16]Table 1 Energy density of multiple thermochemical energy storage systems^[16]

热化学储能系统	最高储能温度/℃	储能密度/(MJ·m ⁻³)
SrO/SrCO ₃	1 108	3 948
SO ₃ /SO ₂	782	459
CaO/Ca(OH) ₂	479	1 679
Li ₂ O/H ₂ O	731	2 216
NH ₄ HSO ₄ /NH ₃	467	3 082
CaO/CaCO ₃	895	3 226

图 2 太阳能 CaO 高温储热辅助 CO₂ 捕集燃煤发电系统^[5]Fig. 2 Generating system assisted by solar energy for utilizing high temperature CaO for heat storage and capturing CO₂^[5]

Alovisio 等^[18]提出另一种 CaL-CSP 集成系统,通过闭式 CO₂ 布雷顿循环产生电能,具有高的热效率,系统流程如图 3 所示。该储能系统由太阳能煅烧反应器、碳酸化反应器、CO₂ 压缩储存系统、CaO 和 CaCO₃ 储罐以及 CO₂ 涡轮机组组成。煅烧反应器利用太阳能煅烧 CaCO₃,并提出 2 种煅烧反应器技术:分批式流化床和连续回转窑^[16]。太阳能流化床煅烧反应器温度在 873 ~ 1 573 K,有用功率可达 1.4 kW。煅烧生成的 CaO 在常温、常压下储存高品质化学能,CO₂ 气流则经过中间冷却压缩后以液

态(常温 7.5 MPa)储存。Kyaw 等^[19]提出其他 2 种方法用于储存 CO₂:与 MgO 碳酸化反应和与沸石吸附反应。CO₂ 储存方式如图 4 所示,相比于熔盐储能的储罐,温度必须保持 200 °C 以上以避免凝固, CaL-CSP 集成系统的优点之一是反应产物在环境温度下储存。当需要供能时,将 CaO 和 CO₂ 送入碳酸化反应器中,通过碳酸化反应释放热量,碳酸化反应器采用加压流化床,工作温度为 973 ~ 1 273 K, CO₂ 分压为 0 ~ 1 MPa。过量的高温高压 CO₂ 携带热量进入涡轮机发电,做完功的 CO₂ 构成封闭 CO₂ 布雷顿循环,整个系统的发电效率可高达 44% ~ 46%^[18]。上述 2 个系统面临的主要技术挑战是高效太阳能煅烧反应器、高温气固分离装置、CO₂ 储罐等的设计与制造。未来的研究重点应包括提高塔式太阳能集热器煅烧效率、设计制造高效旋风分离装置、加压碳酸化反应器等。

图 3 钙循环热化学储能系统^[18]Fig. 3 Diagram of the calcium cycle thermochemical energy storage system^[18]

Sarrion 等^[20]基于 CaO 碳酸化/煅烧的 CaL 工艺探索了石灰石和白云石用于 CSP 中的能量存储特性。与 CaL 捕集 CO₂ 条件不同, CaL-CSP 技术采用高温碳酸化(850 °C)和中温煅烧(725 °C)。储能材料性能采用 CaO 储能转化率和储能密度表征,计算公式为

$$X_{\text{CaO},N} = \frac{m_{\text{carb},N} - m_N}{m_N} \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CO}_2)} \quad (3)$$

$$\text{ED} = \frac{\rho \Delta m \Delta H_{\text{rxn},25}^0}{M(\text{CO}_2) m_0} \quad (4)$$

其中, $X_{\text{CaO},N}$ 为第 N 次循环储能转化率; $m_{\text{carb},N}$ 、 m_N 分别为第 N 次循环碳酸化前、后样品的质量; $M(\text{CaO})$ 、 $M(\text{CO}_2)$ 分别为 CaO、CO₂ 的摩尔质量; ED

为材料储能密度; m_0 为储能材料初始煅烧后的质量; Δm 为储能材料储能前后的质量变化; $\Delta H_{\text{rxn}, 25}^0$ 为储能化学反应标准焓; ρ 为材料密度。结果发现,

CaL-CSP 条件下, 石灰石和白云石煅烧生成的 CaO 在短碳化时间内达到高储能转化率(0.8 ~ 1.0), 为开发储能性能良好的 CSP 发电技术奠定了基础。

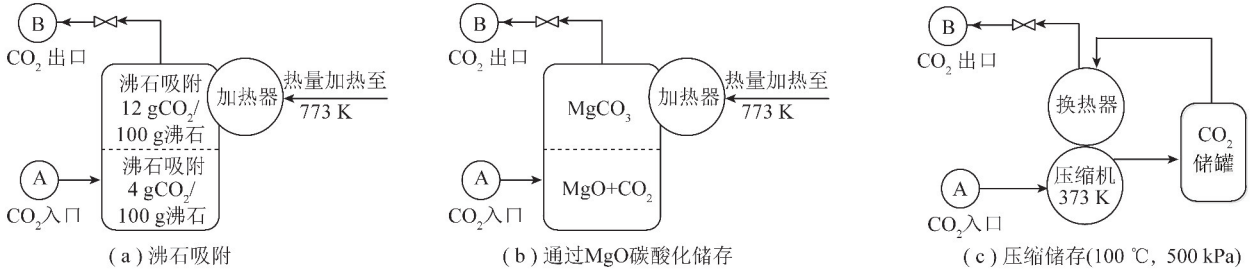


图4 CO₂ 储存方法^[19]

Fig. 4 CO₂ storage methods^[19]

Benitez-guerrero 等^[21-22]研究了不同 CaO 基材料(如石灰石、大理石、白垩)在 CaO/CaCO₃ 储能系统中的热化学储能性能。虽然其化学成分相似(均含高纯度 CaCO₃),但在钙循环中的表现差异明显,主要是由于颗粒粒度和微观结构差异造成的。将 CaO 基材料在 725 °C、纯 He 气氛下煅烧,在 850 °C 纯 CO₂ 气氛下的碳化。虽然第 1 次循环时 CaO 储能转化率相差不大(均接近 0.8),但在 CaL-CSP 储能条件下的 CaO 失活速率不同。随循环储能次数的增加,石灰石储能性能最为稳定,20 次循环后储能转化率保持在 0.51,而大理石储能转化率降至 0.27。除碳酸钙矿石外,成本低廉的 CaO 基工业废

弃物也被用作热化学储能原材料。Perejón 等^[23]研究了 CaL 条件下含钙丰富的钢渣储能性能,最大限度地提高 CSP 储能和发电效率。钢渣是一种无毒、来源广泛的工业废弃物,用醋酸处理钢渣可获得 CaO 固体,在碳化/煅烧储能循环中具有接近 0.8 的稳定转化率。Valverde 等^[24]研究了用醋酸处理后的富钙钢渣和高炉渣代替石灰石储能,发现与石灰石相比,煅烧温度显著降低。此外,将样品经过滤处理, CaL 条件下高炉渣循环活性高且稳定。过滤的目的是去除 SiO₂ 颗粒,利于降低煅烧生成的 CaO 在介孔范围内的孔隙率,减轻孔隙堵塞。表 2 为 CaO 基材料最大高温储能性能。

表 2 多类型 CaO 基材料最佳储能性能

Table 2 Optimal energy storage performance of multi-type CaO-based materials

反应器	反应条件	材料	最大储能转化率	数据来源
热重分析仪	725 °C、He 煅烧, 850 °C、100% CO ₂ 碳化	石灰石, 白云石	0.8, 1.0	文献[20]
	725 °C、He 煅烧, 850 °C、100% CO ₂ 碳化	石灰石, 大理石, 白垩	0.8, 0.78, 0.75	文献[21]
	725 °C、He 煅烧, 850 °C、100% CO ₂ 碳化	钢渣	0.82	文献[23]
	725 °C、He 煅烧, 850 °C、100% CO ₂ 碳化	高炉渣	0.53	文献[24]

2 CaO 基材料高温储能性能的影响因素

在循环过程中, CaO 基材料保持高碳化性能和循环稳定性是 CaO/CaCO₃ 热化学高效储能的关键。在 CaL-CO₂ 捕集条件下, 提高 CaO 基材料的碳捕集性能引起了较多关注, 研究表明, 温度^[25]、反应时间^[26]、气氛^[27]和颗粒粒径^[28]等直接影响 CaO 基材料的碳捕集性能。CaO 基材料应用在高温热化学储能过程中, 储能条件、颗粒粒径等对储能性能和循环稳定性也产生影响。

2.1 煅烧条件

Sarrion 等^[20]对比循环煅烧条件发现, 与 800 °C

的 N₂ 气氛相比, 石灰石和白云石在 725 °C 的 He 气氛中煅烧反应快速发生, 这是由于 He 具有较高的热导率和 CO₂ 扩散速率; 煅烧在 725 °C 的相对低温度下 2 min 内可基本完成。此外, He 与煅烧生成的 CO₂ 采用选择性膜法实现分离^[29], 这使在较低温度下提高煅烧速率成为 CaL-CSP 集成技术的一大优点。

Valverde 等^[30]研究了预煅烧条件对石灰石储能性能的影响。将石灰石样品在 4 种条件下(650 °C 的水蒸气气氛、725 °C 的 He 气氛、760 °C 的 N₂ 气氛和 960 °C 的 CO₂ 气氛)预煅烧后 1 h 进行储能, 试验发现, 在 He、N₂ 和水蒸气下预煅烧对石灰石储能

性能影响不大,而在 960 °C、CO₂ 气氛中预煅烧的石灰石储能活性大幅降低,这是由于石灰石在预煅烧时发生严重高温烧结。

2.2 粒径

Benitez-guerrero 等^[22]用 2 种不同粒径(<45 μm 和>45 μm)的含碳酸钙矿石进行储能试验,发现 2 种粒径的白云石都显示出更高的循环储能转化率(均接近 0.6),这是由于 MgO 的高温抗烧结特性使储能材料在循环储能过程中保持较稳定的孔隙结构,CO₂ 在多孔颗粒内扩散阻力较低。在 CSP 储能条件下,粒径对石灰石和大理石的影响较大,随循环次数的增加,>45 μm 的颗粒储能性能大幅下降,储能转化率在第 20 次循环时降至 0.16,<45 μm 颗粒的储能转化率则保持 0.4 以上。

3 提高 CaO 基材料高温储能性能的方法

在 CaO 基材料中,石灰石价格低廉、来源广泛且环保无毒,是良好的储能材料。但 CaL 无论应用在 CO₂ 捕集或 CSP 高温热化学储能,随碳酸化/煅烧循环次数的增加,CaO 活性均有不同程度的下降。研究表明,在 CaL-CO₂ 捕集条件,CaO 晶粒在苛刻煅烧条件下发生明显烧结是 CO₂ 吸附剂失活的主要原因^[31];CaL-CSP 条件下,碳酸化在高温、高 CO₂ 压力下快速反应,使生成的 CaCO₃ 层堵塞 CaO 颗粒的孔隙,孔隙堵塞是储能重要的影响因素^[22]。在 CaL 碳捕集中,为了减轻钙基吸附剂烧结,学者研究了采用不同惰性载体(如 Al₂O₃, La₂O₃, Li₂CO₃, MgO, SiO₂, TiO₂, Y₂O₃ 和 ZrO₂ 等)以提高 CaO 的碳酸化性能^[32-34];在 CSP 储能条件下,对 CaO 基材料进行改性以提高储能性能的方法也有诸多报道^[35-39]。

3.1 CaO/SiO₂ 复合材料

SiO₂ 是具有较好应用前景的惰性载体之一,是来源广泛的可靠惰性材料。已有研究发现,分子筛^[40]和纳米结构^[41-42]SiO₂ 可用于改善 CaO 颗粒结构分散性并减轻烧结。Valverde 等^[29]将 85% 石灰石粉末和 15% SiO₂ 粉末机械掺混,并在水蒸气中预煅烧后进行储能循环试验,发现 SiO₂ 粉末的机械添加使石灰石储能性能下降,这与之前研究^[34]中 CaO/SiO₂ 复合吸收剂提高 CaL 捕集 CO₂ 性能的结果相反。进一步研究发现^[29],纳米 SiO₂ 的添加使 CaO 介孔尺寸分布转为较小的孔径尺寸,加剧了孔隙堵塞,阻碍了 CaO 碳酸化进程。

Benitez-guerrero 等^[35]用稻壳作为支撑体的生

物质模板法改性石灰石,合成 CaO/SiO₂ 复合材料。将稻壳研磨、沸水洗涤后 120 °C 烘干,加 Ca(NO₃)₂ 溶液浸渍,50 °C 搅拌 24 h 后烘干;经两步热处理(600 °C、N₂ 气氛热解 3 h、600 °C 空气燃烧 3 h)制备 2 种复合材料(30% SiO₂/70% CaO 和 10% SiO₂/90% CaO),发现用稻壳作为生物质模板可提高 CaO 储能循环稳定性,同时也有助于减轻孔隙堵塞的影响;70% 和 90% CaO 负载的复合材料均具有良好的多孔结构。与原始石灰石相比,这 2 种复合材料均显示出增强的储能转化率(20 次循环后>0.3)。

Chen 等^[36]通过热重分析和差示扫描量热法分析了 CaO/SiO₂ 复合材料储能的热力学、动力学特性和循环稳定性,将纳米 SiO₂ 和石灰石粉末机械掺混制备复合材料,结果表明,SiO₂ 提高了石灰石煅烧转化率,SiO₂ 最佳掺混比例为 5%;且复合材料比热容增加 20%,表观活化能降低约 40 kJ/mol,该现象可用热量和质量传递理论解释:CaCO₃ 煅烧是表面反应,SiO₂ 的高导热率(10.2 W/(m·K))增加了热量从环境到颗粒表面的传递速率,从而快速达到反应温度;另一个原因是在反应过程中纳米 SiO₂ 扩散到 CaCO₃ 晶体中,影响了内部结构,增加了孔体积,从而增加了反应表面积,提高了储能速率。此外,在最佳碳酸化温度 700 °C 时,SiO₂/CaO 复合材料循环储能转化率下降幅度低至 0.85%,储能循环稳定性提高 28%。

3.2 CaO/Al₂O₃ 复合材料

近年来,研究者基于 CaO/CaCO₃ 体系分析了 Ca/Al 复合材料的 CSP 高温热化学储能性能。Sakellariou 等^[37]采用液相自蔓延高温合成法(LP-SHS)制备 Ca/Al 复合储能材料,将 Ca(NO₃)₂ 和 Al(NO₃)₃ 溶液按不同的 Ca/Al 摩尔比(95/5、81/19 和 52/48)燃烧合成,所有制得的混合物在空气中 900 °C 预煅烧 2 h 后进行储能试验。结果表明,Al 改性的 CaO 基材料提高了 CaO 在循环碳酸化/煅烧中的储能稳定性,最佳 Ca/Al 摩尔比为 81/19,进一步增加 Al 的添加量,则导致储能性能降低(Ca/Al 摩尔比为 52/48)。具有最佳 Ca/Al 摩尔比的复合材料比表面积大、微观结构疏松多孔,经 20 次循环后,储能转化率仅降低 14%。XRD 分析表明,Ca₃Al₂O₆ 混合相的形成改善了复合材料的化学稳定性。Obermeier 等^[38]采用相同方法,用醋酸钙和硝酸铝合成 Ca/Al 复合材料(Ca/Al 摩尔比分别为 95/5、89/11、81/19 和 75/25 等),研究发现,Al 改性 CaO 基材料比原始 CaO 储能密度高 3.5 倍,储能效率高 1.2 倍,且最佳 Ca/Al 摩尔比为 95/5。同时研

究了在 CaL-CSP 储能条件下增加中间水合步骤对碳酸化的影响,结果表明,将第 5 次循环煅烧生成的 CaO 在 250 °C、62% 水蒸气中水合一次后,碳酸化性能提高 38.6%;进一步提高水合温度(350、450 °C)复合材料储能性能提高幅度下降。

Benitez-guerrero 等^[39]将 Al₂O₃ 粉末和石灰石粉末研磨混合均匀,制备不同 Al₂O₃ 含量(5%、10%、20%)的复合材料,并对比了 CaL-CSP 储能和 CaL-CO₂ 捕集条件下的 CaO 循环性能。研究发现,CaL-CSP 储能条件下 CaO 的储能转化率比 CO₂ 捕集条件下高,这是由于储能条件下 CaO 在高温、高 CO₂ 浓度下进行碳酸化,反应活性高、速率快;添加 5% Al₂O₃ 显著提高了复合材料储能转化率和稳定性,但对 CO₂ 捕集性能影响不大;进一步提高 Al₂O₃ 添加量,2 种条件下的储能转化率均降低,主要是因为 2 种不同的钙循环条件下形成了 2 种不同类型的钙铝酸盐:在 CaL-CSP 条件下形成的 Ca₄Al₆O₁₃ 有助于稳定 CaO 微观结构,并减少孔隙堵塞;在 CaL-CO₂ 条件下,煅烧温度较高,形成结晶相 Ca₃Al₂O₆,使吸附剂中活性 Ca 相对减少^[32]。

3.3 CaO/MgO 复合材料

MgO 被认为是减轻 CaCO₃ 由于高温烧结引起活性损失的良好惰性载体^[43-45]。André 等^[46]研究了 MgO 按不同比例(30% 和 45%)机械掺混石灰石得到的复合材料的储能稳定性,结果发现,加入 30% MgO 后,随循环次数的增加,储能转化率呈下降趋势,但失活速率减慢,储能循环稳定性增强;增加 MgO 含量(45%)不能进一步增强储能稳定性,随循环次数增加,储能转化率下降,第 3 次循环储能转化率降至 0.54。

3.4 CaO/TiO₂ 复合材料

Aihara 等^[47]利用 TiO₂ 改性石灰石得到 CaTiO₃ 掺杂材料以改善储能性能,在煅烧 1 023 K 的 N₂ 气氛和碳酸化 1 023 K、CO₂ 占比 20% 的 N₂/CO₂ 气氛下进行热重分析,研究发现,10 次循环后 CaO 基储能材料保持 0.65 的储能转化率,具有良好的稳定性和抗烧结性。

将钙基原材料添加惰性物质改性,在一定程度上提高了循环储能转化率和稳定性,但仍无法避免长循环储能材料失活,因此,制备高活性循环稳定储能材料仍是研究的方向。

4 总结与展望

随着能源革命、电力体制改革推进,能源科技日新月异,未来能源行业的新模式、新业态都将随之不

断涌现。太阳辐射能作为一种自然清洁能源,以其可再生性且无污染性显示了独特的优势,已被国际公认为未来最具竞争性的能源之一。然而,太阳能光热发电具有间歇性、不稳定性和难以持续供应的缺点,高效且低成本的能源储存是确保经济且持续的电力供应的重要手段。目前太阳能热化学储能技术尚处于试验研究阶段,对太阳能热化学储能示范性系统的建设仍需加强。CaO/CaCO₃ 高温热化学储能体系未来发展方向如下:

1) CaO/CaCO₃ 储能辅助烟气 CO₂ 捕集可实现燃煤电站节能减排,提高发电效率。太阳能热发电站 CaO/CaCO₃ 储能可实现电力连续供应,提高整体经济性。利用太阳能为钙基原材料煅烧提供热量,旨在将太阳能转化为高品质化学能传输至储能介质,在需要供能时释放热量,可有效提高能源效益。CaO 基材料高温 TCES 储能密度大;吸热放热均在较高温度下进行(650 ~ 850 °C),反应焓值高;在环境温度下可实现无毒无热损运输和储存,具有广泛的应用前景。

2) CaO 基材料高温热化学储能技术的研究应关注 2 个方面:① 提高储能材料能量密度和储能效率、长循环周期中的高反应活性和循环吸热/放热稳定性等;与数值软件模拟结合,研究吸放热反应特性和传热特性,对传热传质与化学反应机理更深入研究。② 燃煤电站及太阳能电站 CaO 基材料储能系统的优化,设计制造高效储能装置以及分析能量物质平衡,提高整体发电效率。

参考文献 (References):

- [1] 娄彤,方晓东,陆明智,等. 燃煤烟气多污染物协同治理试验研究[J]. 洁净煤技术,2018,24(5):132-135,141.
LOU Tong, FANG Xiaodong, LU Mingzhi, et al. Experimental study on synergistic treatment of multi-pollutants from coal fired flue gas [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5): 132-135, 141.
- [2] 徐皓鹏,任少辉,邵敬爱,等. 对冲锅炉生物质气与煤粉混燃模拟研究[J]. 洁净煤技术,2018,24(5):61-67.
XU Haopeng, REN Shaohui, SHAO Jingai, et al. Numerical study on co-combustion process of biomass gas and pulverized coal in an opposed boiler[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5): 61-67.
- [3] 邵世康,朱书全,李宇琦. 中国动力煤应用现状及碳捕集与封存展望[J]. 洁净煤技术,2014,20(5):66-69.
TAI Shikang, ZHU Quanshu, LI Yuqi. Steam coal utilization and carbon capture and storage in China[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 66-69.
- [4] MÜLLER B, ARLTA W, WASSERSCHIED P. A New concept for the global distribution of solar energy: Energy carrying compounds [J]. Energy Environmental Science, 2011, 4: 4322-4331.
- [5] 徐游波,赵明,邱亚林,等. 太阳能 CaO 高温储热辅助 CO₂ 捕集

- 燃煤发电系统[J]. 太阳能学报, 2017, 38(1): 180-185.
- XU Youbo, ZHAO Ming, QIU Yalin, et al. Performance of coal power generation integrating CaO based solar energy storage with CO₂ capture[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2017, 38(1): 180-185.
- [6] 郭苏, 杨勇, 李荣, 等. 太阳能热发电储能系统综述[J]. 太阳能, 2015(12): 46-49.
- GUO Su, YANG Yong, LI Rong, et al. Review of solar thermal power generation system[J]. Solar Energy, 2015(12): 46-49.
- [7] NITHYANANDAM K, PITCHUMANI R. Design of a latent thermal energy storage system with embedded heatpipes[J]. Applied Energy, 2014, 126: 266-280.
- [8] MAHLIA T M I, DAN T J, JANNIFAR A, et al. A review of available methods and development on energy storage: Technology update[J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2014, 33: 532-545.
- [9] WU Sike, ZHOU Cheng, ELHAM D, et al. A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides red-ox cycle[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 168: 421-453.
- [10] LAURIE A, STÉPHANE A. Evaluation and performances comparison of calcium, strontium and barium carbonates during calcination/carbonation reactions for solar thermochemical energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2017, 13: 193-205.
- [11] NATHAN R R, AMEY B, KELVIN R, et al. Solar thermochemical energy storage through carbonation cycles of SrCO₃/SrO supported on SrZrO₃[J]. Chem. Sus. Chem., 2015, 8: 3793-3798.
- [12] ELHAM B, JUSTIN T, FUQIONG L, et al. Investigation into SrO/SrCO₃ for high temperature thermochemical energy storage[J]. Solar Energy, 2018, 160: 85-93.
- [13] YOLANDA A C, MÓNICA A, ABANADES J C. Enhancement of a CaO/Ca(OH)₂ based material for thermochemical energy storage[J]. Solar Energy, 2016, 135: 800-809.
- [14] KYRIAKI G S, YOLANDA A C, NIKOLAOS I T, et al. Multi-cyclic evaluation of composite CaO-based structured bodies for thermochemical heat storage via the CaO/Ca(OH)₂ reaction scheme[J]. Solar Energy, 2017, 146: 65-78.
- [15] ORTEGA-FERNÁNDEZ I, CALVET N, GIL A, et al. Thermo-physical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material[J]. Energy, 2015, 89: 601-609.
- [16] KYAW K, MATSUDA H, HASATANI M. Applicability of carbonation/decarbonation reactions to high-temperature thermal energy storage and temperature upgrading[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, 29: 119-125.
- [17] WENTWORTH W E, CHEN E. Simple thermal-decomposition reactions for storage of solar thermal-energy[J]. Solar Energy, 1976, 18(3): 205-214.
- [18] ALOVISIO A, CHACARTEGUI R, ORTIZ C, et al. Optimizing the CSP-calcium looping integration for thermochemical energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 136: 85-98.
- [19] KYAW K, SHIBATA T, WATANABE F, et al. Applicability of zeolite for CO₂ storage in a CaO-CO₂ high temperature energy storage system[J]. Energy Conversion and Management, 1997, 38: 1025-1033.
- [20] SARRION B, VALVERDE J M, PEREJÓN A, et al. On the multi-cycle activity of natural limestone/dolomite for cheap, efficient and non-toxic thermochemical energy storage of concentrated solar power[J]. Energy Technology, 2016, 4(8): 1013-1019.
- [21] BENITEZ-GUERRERO M, VALVERDE J M, SANCHEZ-JIMENEZ P E, et al. Multicycle activity of natural CaCO₃ minerals for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants[J]. Solar Energy, 2017, 153: 188-199.
- [22] BENITEZ-GUERRERO M, SARRION B, PEREJÓN A, et al. Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 168: 14-21.
- [23] PEREJÓN A, VALVERDE J M, MIRANDA-PIZARRO J, et al. Large-scale storage of concentrated solar power from industrial waste[J]. Sustainable Chemistry Engineering, 2017, 5: 2265-2272.
- [24] VALVERDE J M, MIRANDA-PIZARRO J, PEREJÓN A, et al. Calcium-looping performance of steel and blast furnace slags for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 22: 143-154.
- [25] LEE M G, JANG Y N, RYU K W, et al. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO₂ sequestration[J]. Energy, 2012, 47(1): 370-377.
- [26] PEREJÓN A, MIRANDA-PIZARRO J, PEREZ-MAQUEDA L A, et al. On the relevant role of solids residence time on their CO₂ capture performance in the calcium looping technology[J]. Energy, 2016, 113: 160-171.
- [27] DUELLI G, CHARITOS A, DIEGO M E, et al. Investigations at a 10 kWth calcium looping dual fluidized bed facility: Limestone calcination and CO₂ capture under high CO₂ and water vapor atmosphere[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 33: 103-112.
- [28] N'TSOUKPOE K E, RESTUCCIA G, SCHMIDT T, et al. The size of sorbents in low pressure sorption or thermochemical energy storage processes[J]. Energy, 2014, 77: 983-998.
- [29] CHACARTEGUI R, ALOVISIO A, ORTIZ C, et al. Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle[J]. Applied Energy, 2016, 173: 589-605.
- [30] VALVERDE J M, BAREA-LÓPEZ M, PEREJÓN A, et al. Thermochemical energy storage for concentrated solar power using natural limestone: Thermal pretreatment and nanosilica addition[J]. Energy Fuels, 2017, 31: 4226-4236.
- [31] STANMORE B R, GILOT P. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(16): 1707-1743.
- [32] KIERZKOWSKA A M, PACCIANI R, MÜLLER C R. CaO-based CO₂ sorbents: From fundamentals to the development of new, highly effective materials[J]. ChemSusChem, 2013, 6(7): 1130-1148.
- [33] VALVERDE J M. Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency[J]. Journal of Mater Chemistry A, 2013, 1

- (3):447-468.
- [34] ERANS M, MANOVIC V, ANTHONY E J. Calcium looping sorbents for CO₂ capture[J]. *Applied Energy*, 2016, 180:722-742.
- [35] BENITEZ-GUERRERO M, VALVERDE J M, PEREJÓN A, et al. Low-cost Ca-based composites synthesized by biotemplate method for thermochemical energy storage of concentrated solar power[J]. *Applied Energy*, 2018, 210:108-116.
- [36] CHEN X, JIN X, LIU Z, et al. Experimental investigation on the CaO/CaCO₃ thermochemical energy storage with SiO₂ doping[J]. *Energy*, 2018, 155:128-138.
- [37] SAKELLARIOU K G, TSONGIDIS N I, KARAGIANNAKIS G, et al. Development and evaluation of materials for thermochemical heat storage based on the CaO/CaCO₃ reaction couple[C]//AIP Conference Proceedings, 2016.
- [38] OBERMEIER J, SAKELLARIOU K G, TSONGIDIS N I, et al. Material development and assessment of an energy storage concept based on the CaO-looping process[J]. *Solar Energy*, 2017, 150:298-309.
- [39] BENITEZ-GUERRERO M, VALVERDE J M, SANCHEZ-JIMENEZ P E, et al. Calcium-Looping performance of mechanically modified Al₂O₃-CaO composites for energy storage and CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:2343-2355.
- [40] HUANG C H, CHANG K P, YU C T, et al. Development of high-temperature CO₂ sorbents made of CaO-based mesoporous silica[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1/2):129-135.
- [41] VALVERDE J M, PEREJÓN A, PEREZ-MAQUEDA L A. Enhancement of fast CO₂ capture by a nano-SiO₂/CaO composite at Ca-looping conditions[J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46(11):6401-6408.
- [42] SANCHEZ-JIMENEZ P E, PEREZ-MAQUEDA L A, VALVERDE J M. Nanosilica supported CaO: A regenerable and mechanically hard CO₂ sorbent at Ca-looping conditions[J]. *Applied Energy*, 2014, 118:92-99.
- [43] SUN J, LIU W, LI M, et al. Mechanical modification of naturally occurring limestone for high-temperature CO₂ capture[J]. *Energy Fuels*, 2016, 30:6597-6605.
- [44] LI L, KING D L, NIE Z, et al. Magnesia-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high temperature CO₂ capture[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2009, 48:10604-10613.
- [45] DAUD F D M, VIGNESH K, SREEKANTAN S, et al. Improved CO₂ adsorption capacity and cyclic stability of CaO sorbents incorporated with MgO[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40:231-237.
- [46] ANDRÉ L, ABANADES S. Evaluation and performances comparison of calcium, strontium and barium carbonates during calcination/carbonation reactions for solar thermochemical energystorage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2017, 13:193-205.
- [47] AIHARA M, NAGAI T, MATSUSHITA J, et al. Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction[J]. *Applied Energy*, 2001, 69:225-238.