

## 2060碳中和



罗聪 教授  
华中科技大学

罗聪, 华中科技大学能源与动力工程学院煤燃烧与低碳利用全国重点实验室教授、博士生导师、国家环境保护燃煤低碳利用与重金属污染控制工程技术中心副主任。一直专注于能源低碳利用的基础理论和关键技术研发, 特别是基于吸附原理的 $\text{CO}_2$ 捕集转化、热化学储能、氢能相关前沿工作。重点关注火力发电、水泥生产、燃油汽车领域的 $\text{CO}_2$ 捕集。开发了排量150 kg/h的甲醇重卡车载尾气 $\text{CO}_2$ 高效捕集系统, 连续行驶百公里期间的 $\text{CO}_2$ 捕集效率超99%, 正在开展燃煤尾气规模化 $\text{CO}_2$ 捕集的工业示范。近5年主持了国家重点研发计划课题“用于 $\text{CO}_2$ 捕集的固体吸附材料及技术-多反应器间能量高效转移与回收关键技术”、国家自然科学基金“天然钙基 $\text{CO}_2$ 吸附剂的盐改性及低温热活化造孔机制研究”、国际合作“大孔骨架复合钙基吸附剂颗粒的 $\text{CO}_2$ 捕集与储热基础研究”等多项国家级和省部级项目, 获得了湖北省自然科学一等奖1项, 发表相关学术论文100余篇。

## 钙循环热化学储能及其耦合 $\text{CO}_2$ 捕集技术研究进展

代金雨, 罗聪, 李小珊, 邬凡, 张立麒

(华中科技大学能源与动力工程学院煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 钙循环热化学储能的基本原理是采用钙基热载体(以 $\text{CaO}$ 为主)与 $\text{CO}_2$ 的化学链循环可逆反应进行循环的储热与放热过程。由于钙基原料的成本低廉、来源广泛、储放热密度高, 钙循环技术被认为是一种十分有潜力的热化学储能技术, 具有良好的应用前景。此外, 在钙循环储放热过程中, 可利用碳酸化反应捕集 $\text{CO}_2$ , 形成储能与 $\text{CO}_2$ 捕集耦合以降低碳捕集的能量需求。但钙基热载体在循环利用过程中易失活和磨损, 且钙循环热化学储能系统大部分研究仍处于实验室阶段, 而与碳捕集耦合会加剧钙基热载体的烧结失活。对此, 国内外开展了大量基础研究, 提出了一系列增强钙基载体活性, 减少磨损, 提高钙循环储热效率的方法。综述了钙循环热化学储能及其耦合 $\text{CO}_2$ 捕集技术的研究进展, 从钙基热载体的物化特性与改性方法、钙循环储能和 $\text{CO}_2$ 捕集系统的流程设计、反应器设计3方面归纳了近年来钙循环储热技术的研究进展, 包含钙循环储能辅助太阳能发电、钙循环热化学储能耦合 $\text{CO}_2$ 捕集系统的改进方法, 以及直接与间接辐照煅烧储热反应器的开发研究现状。最后总结了现阶段存在的主要问题, 并提出该技术未来研究方向。

**关键词:** 钙循环; 二氧化碳捕集; 热化学储能; 光热发电; 烧结

**中图分类号:** TK11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4772(2024)10-0001-18

### Recent advances on calcium looping thermochemical energy storage and its coupling for $\text{CO}_2$ capture

DAI Jinyu, LUO Cong, LI Xiaoshan, WU Fan, ZHANG Liqi

收稿日期: 2023-01-16; 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CN23011602

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52176109)

作者简介: 代金雨(2002—), 男, 辽宁本溪人, 博士研究生。E-mail: jdai@hust.edu.cn

通讯作者: 罗聪(1984—), 男, 湖北武汉人, 教授, 博士。E-mail: cluo@hust.edu.cn

引用格式: 代金雨, 罗聪, 李小珊, 等. 钙循环热化学储能及其耦合 $\text{CO}_2$ 捕集技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 1-18.

DAI Jinyu, LUO Cong, LI Xiaoshan, et al. Recent advances on calcium looping thermochemical energy storage and its coupling for  $\text{CO}_2$  capture[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 1-18.



(State Key Laboratory of Coal Combustion and Low Carbon Utilization, School of Energy and Power Engineering,  
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The principle of calcium looping thermochemical energy storage is to use the reaction of calcium-based heat carrier (mainly CaO) and CO<sub>2</sub> to form a reversible endothermic and exothermic chemical looping cycle. Due to the low cost, wide source, high heat storage density of calcium-based raw materials, calcium looping technology is considered as a very potential thermochemical heat storage technology with good application prospects. In addition, in the process of calcium looping heat storage and release, CO<sub>2</sub> can be captured by carbonation reaction to form a coupling between heat storage and CO<sub>2</sub> capture, which decreases the energy consumption of CO<sub>2</sub> capture. However, calcium-based heat carrier is prone to deactivation and abrasion in the process of recycling, and most of research in calcium looping thermochemical energy storage system is still in the laboratory stage. Furthermore, its coupling with CO<sub>2</sub> capture aggravate the sintering deactivation of calcium based heat carrier. In this regard, a lot of basic research has been carried out, and a series of methods have been proposed to enhance the activity of calcium base carrier, reduce attrition and improve the efficiency of calcium looping heat storage. The research progress of calcium looping thermochemical energy storage and its coupling with CO<sub>2</sub> capture technology was reviewed. The research progress of calcium looping technology in recent years was summarized from three aspects: physicochemical properties and modification methods of calcium-based materials, design of calcium looping heat storage and CO<sub>2</sub> capture system, and design of calcium looping reactor, including the calcium looping heat storage assisting solar power generation, the improvement of calcium looping coupled CO<sub>2</sub> capture system, the characteristics and problems of direct and indirect irradiation reactors. At last, the main problems at the present stage and the research direction of this technology in the future was summarized.

**Key words:** calcium looping; carbon dioxide capture; thermochemical energy storage; solar power; sintering

## 0 引言

为了实现将全球平均气温上升限制在 1.5 °C 以内的目标<sup>[1]</sup>, 开发、采用和推广低碳技术已成为世界各国重点考虑的方案, 中国也提出绿色发展理念, 构建以低碳为主的经济结构<sup>[2]</sup>。为实现这一目标, 根据国际能源署 (IEA) 评估, 到 2050 年可再生能源将提供全球约 73% 的能源需求<sup>[3]</sup>。一直以来, 太阳能作为最有前途的可再生能源技术之一, 业界对其进行大量研究和应用。推动光伏发电和太阳能多元化利用也是中国实现“双碳”目标、治理环境污染的重要方面<sup>[4]</sup>。截至 2021 年底, 我国光伏发电累计装机量已达 3.06 亿 kW, 占全国发电总装机容量的 12.89%<sup>[5]</sup>。但太阳能光伏发电技术生产的大部分电力为间歇性, 可能导致不可分配的可再生能源产量增加。近年来, 聚光太阳能发电 (Concentrated Solar Power, CSP) 作为可再生能源发电技术之一受到关注。而与储热技术 (Thermal Energy Storage, TES) 集成的聚光太阳能发电系统成功克服了太阳能发电的不稳定性, 有望取代传统化石能源进行大规模能源供应。考虑到 CSP 电厂节能高效的特点, 预计到 2030 年 CSP 电厂将为全球提供 7% 的电力, 而到 2050 年这一数字将增长为 25%<sup>[6]</sup>。

一般来说, CSP 应用的热储能方法有显热储能 (Sensible Energy Storage, SES)、潜热储能 (Latent Energy Storage, LES) 和热化学储能 (Thermal Chemical Energy Storage, TCES) 3 种。与其他 2 种储能方式相比, TCES 具有储能密度高、成本低等优点。更重

要的是, TCES 介质在长期储存下更稳定和安全<sup>[7]</sup>。截至目前, 已有 70 多种化学反应被用于实现热能的储存和释放。在这些化学反应中, 钙循环 (CaL) 工艺作为最有前途的技术之一受到关注<sup>[8-9]</sup>。钙循环工艺包括 CaCO<sub>3</sub> 的煅烧和 CaO 的碳酸化<sup>[10-11]</sup>。

该技术通过在煅烧器中进行 CaCO<sub>3</sub> 分解反应这一吸热过程将热量储存于 CaO, 分解热量的来源由聚光太阳能供给。生成的 CaO 和 CO<sub>2</sub> 分别在储存容器中储存, 而后在碳酸化器中通过 CaO 的碳酸化反应释放热量, 产生的 CaCO<sub>3</sub> 进入储存容器, 以此完成一个吸热/放热循环。

在众多热化学储能体系中, CaO/CO<sub>2</sub> 体系具有较高的能量密度<sup>[9]</sup>(约 3.2 GJ/m<sup>3</sup>, 作为比较, 目前商业工厂使用的熔盐的能量密度约 0.8 GJ/m<sup>3</sup><sup>[12]</sup>)。另一方面, 其反应平衡温度 (定义为在标准大气压下, CO<sub>2</sub> 分压下反应达到平衡的温度) 接近 900 °C, 符合聚光太阳能电厂可达到的理想高温范围。这一特性将克服目前由商业聚光太阳能发电中使用的熔融盐所造成的 550 °C 限制, 从而使储存的能量更有效发电<sup>[13-14]</sup>。

虽然可再生能源的份额正稳步增加, 但 2022 年中国煤炭消费量占能源消费总量的 56.2%, 长期以来形成的“以煤为主”的能源结构短期内难以根本改变<sup>[15]</sup>。无论是化石燃料的清洁利用或是使用可再生能源, 在短期内都难以完全取代传统的化石燃料使用<sup>[16-17]</sup>。碳捕集、利用与封存技术 (Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS) 被认为是一种可行的碳减排技术。CCUS 既能收集和封存化石

能源消费利用产生的 CO<sub>2</sub>, 也能通过直接空气碳捕集技术降低大气中 CO<sub>2</sub> 浓度<sup>[18]</sup>。然而, 现有的 CO<sub>2</sub> 捕集成本普遍较高<sup>[19]</sup>, 与 CO<sub>2</sub> 运输和储存步骤相比, CO<sub>2</sub> 捕集的成本占 CCUS 总成本的 60% ~ 70%<sup>[20]</sup>。因此, 开发低成本的 CO<sub>2</sub> 捕获技术同样迫在眉睫。过去几年, 利用固体吸附剂捕获 CO<sub>2</sub> 被认为是一种十分实用和廉价的方法<sup>[21-23]</sup>。基于可逆煅烧/碳酸化反应的钙循环 CO<sub>2</sub> 捕集技术具有较高 CO<sub>2</sub> 捕集能力和较低成本, 被认为是一种新兴的、极具发展前景的 CO<sub>2</sub> 捕集技术。但传统钙循环 CO<sub>2</sub> 捕集技术存在包括能量损失 (发电厂安装 CCUS 系统所产生的发电损失) 在内的问题, 阻碍了其大规模应用。而钙循环优良的热化学储能性能可通过收集太阳能、余热回收及补偿发电等形式减少钙循环 CO<sub>2</sub> 捕集系统的能量损失。将钙循环的储能与碳捕集形成系统集成, 在技术、经济和环境方面具有良好的性能。

钙循环热化学储能技术存在的主要问题是钙基热载体的失活。随着反应进行, 钙基热载体活性逐渐降低, 导致载体的储热性能快速下降, 系统对新鲜钙基载体的需求增大, 限制了钙循环热化学储能技术的规模化应用, 如何降低失活对钙基热载体的影响已成为钙循环热化学储能技术的重要研究方向之一。

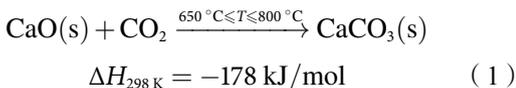
综上所述, 钙循环热化学储能技术在碳中和路线上拥有巨大潜力, 无论是单独用于高效储能还是将储能与 CO<sub>2</sub> 相耦合, 均具有良好的前景。鉴于此, 笔者从钙循环热化学储能技术的基本原理出发, 介绍了钙循环热化学储能及其耦合 CO<sub>2</sub> 捕集的最新技术进展, 并对该技术的发展进行展望。

## 1 钙基热载体的物化特性

### 1.1 钙基热载体碳酸化/煅烧循环反应特性

#### 1.1.1 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化放热

碳酸化反应的化学反应式如下<sup>[10]</sup>:



在该阶段, CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应的同时将化学能转化为大量热量, 可实现热量供应或热发电。碳酸化反应是典型的气固反应, 早在 1991 年, CAZORLA 等<sup>[24]</sup> 利用热重-差热分析、程序升温脱附、程序升温还原等技术对碳酸化反应进行热力学和动力学研究。结果表明, 323 ~ 573 K, CaO 表面发生不可逆的化学吸附, CO<sub>2</sub> 吸附局限在颗粒表面。吸附过程中, CO<sub>2</sub> 吸附率随温度升高而增加; 提高压力也可

提高反应转化率。英国学者 BAKER 最早研究了碳酸化反应的宏观反应动力学<sup>[25]</sup>。系统研究式 (1) 的可逆反应, 发现 CO<sub>2</sub> 在 CaO 上的吸附符合第 IV 型等温线。碳酸化反应的第 1 步是在 CaO 表面吸附 CO<sub>2</sub> 分子。碳酸化反应的时间不宜过长或过短, 时间过短不能使反应完全进行, 而时间过长可能破坏钙基载体的孔隙结构。对 CO<sub>2</sub> 在 CaO 上的吸附行为需考虑外部传质、CO<sub>2</sub> 在孔隙内的扩散、CO<sub>2</sub> 在产物层中的扩散和化学反应等。CaO 与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化反应 (式 (1)) 是钙循环储能技术的能量释放环节, 在该阶段 CaO 捕获 CO<sub>2</sub>, 同时将化学能转化为大量热量, 可以实现热量供应或热发电。

研究表明, CO<sub>2</sub> 在 CaO 上的吸附分为 2 个阶段: 化学反应控制的快速反应阶段和产物层扩散控制的慢反应阶段<sup>[26-28]</sup>。在化学反应控制阶段, CO<sub>2</sub> 在多孔 CaO 表面发生反应。随反应进行, CaO 颗粒被 CO<sub>2</sub> 碳化, 形成 CaCO<sub>3</sub> 产物层。对于后续与内部 CaO 的反应, CO<sub>2</sub> 需通过 CaCO<sub>3</sub> 产物层扩散, 导致转化率和反应速率降低, 这一阶段称为产物层控制阶段。

为研究 CaO 对 CO<sub>2</sub> 吸附的动力学特性, 学者建立气固反应动力学模型来描述碳酸化过程。这些模型可计算碳酸化活化能、产物层厚度、碳酸化反应速率和转化率等, 以有效预测 CaO 反应性能, 有利于工业规模碳酸化反应器的设计等实际应用。早在 1980 年, BHATIAE 等<sup>[29]</sup> 建立了描述碳酸化动力学反应过程的随机孔隙模型。此外, 还有收缩核模型<sup>[30]</sup>、颗粒模型<sup>[31]</sup>, 各个模型汇总见表 1。

收缩核模型在宏观尺度上考虑了气固反应从外层到内层的收缩, 描述了碳酸化的反应和扩散阶段, 但未考虑固体反应物的内部孔隙结构。颗粒模型考虑了颗粒的体积膨胀和形状因素, 但未考虑固体反应物孔隙结构对反应动力学的影响。随机孔隙模型考虑了固体材料内部的孔隙结构, 利用孔隙结构参数表征动力学反应, 与碳酸化过程较一致。这 3 个动力学模型简单易用, 但均未考虑碳酸化过程中产物的成核和生长。而 LI 等<sup>[32]</sup> 提出的速率方程理论对这一问题进行研究, 该理论考虑了产物成核、表面反应与扩散、晶界与晶格扩散等因素, 为碳酸化过程提供较准确的描述。

从热力学角度看, 由于 CaO 晶体表面缺少氧原子, 存在点缺陷、台阶边缺陷和角缺陷。SOLIS 等<sup>[33]</sup> 用微量量热法测定了 CO<sub>2</sub> 在 CaO 表面的吸附焓, 得出 CO<sub>2</sub> 首先以单齿碳酸盐的形式在台阶边缘被吸附, 然后在台阶部位吸附。结果表明, 吸附位点的稳定性由高到低依次为: 单原子序、角序、边缘

表1 碳酸化过程的模型汇总

Table 1 Summary of carbonation process models

模型	模型内容	模型主要公式	文献
随机孔隙模型	将孔隙结构看作随机连接的孔隙网络, 反应在孔隙表面开始, 在孔周围形成产物层。反应物通过产物层扩散到发生化学变化的反应表面	$\frac{dX}{dt} = \frac{k_s C^n S_0}{1 - \varepsilon_0} (1 - X)^m$	[29]
收缩核模型	假设固体反应物颗粒为球形, 气固反应由外向内逐渐推进。随反应进行, 颗粒外层转化为产物层, 由未反应固相组成的核逐渐缩小	$\frac{dX}{dt} = k_0 \left(1 - \frac{X}{X_u}\right)^2$	[30]
颗粒模型	假设固体反应物颗粒为球形, 晶粒中心随机位于颗粒内部。随反应进行, CaCO <sub>3</sub> 在每个晶粒外层生成, 晶粒体积膨胀, 半径增大, 未反应的CaO核半径减小	$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{-V(\text{CaO})D_s(C - C^*)}{r_c \left(1 - \frac{r_c}{r_g}\right) + \left(\frac{D_s}{k}\right)}$	[31]

式中,  $X$ 为CaO转化率;  $t$ 为时间;  $k_s$ 为表面反应的速率常数;  $C$ 为CO<sub>2</sub>体积分数;  $n$ 为与反应气体有关的常数;  $S_0$ 为初始反应比表面积;  $\varepsilon_0$ 为孔隙率;  $m$ 为颗粒形状因子

式中,  $k_0$ 为与模型有关的参数;  $X_u$ 为CaO最终转化率

式中,  $r_c$ 为颗粒内未反应部分的半径;  $V(\text{CaO})$ 为CaO摩尔体积;  $D_s$ 为CO<sub>2</sub>在固体产物中的扩散系数;  $C^*$ 为CO<sub>2</sub>平衡体积分数;  $r_g$ 为颗粒半径;  $k$ 为固有速率常数

序、双原子序和平台序。

CaO晶体具有立方晶系结构的Fm-3m空间群, 一个CaO晶胞由4个Ca原子和4个O原子组成, 其Wyckoff坐标分别为4a和4b<sup>[34]</sup>。CaO的晶体结构如图1所示。近年来, 基于密度泛函理论(DFT)在模拟、计算材料科学和计算化学等方面的广泛应用, 一些学者开始用这种方法在原子尺度研究CO<sub>2</sub>在CaO晶体上的吸附。BESSON等<sup>[35]</sup>通过DFT理论计算分析了CO<sub>2</sub>在CaO上的吸附行为, 得出CO<sub>2</sub>在CaO上的吸附遵循典型的朗缪尔行为。升高温度降低了CO<sub>2</sub>在CaO表面的覆盖率。

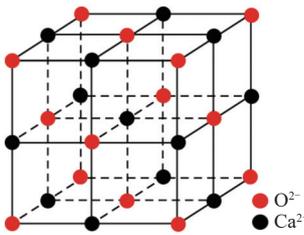


图1 CaO晶体结构示意图

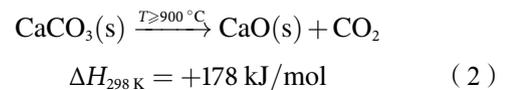
Fig. 1 Crystal structure diagram of CaO

在低覆盖率(<1/3 ML, ML定义为吸附上的原子占基底原子的比例)下, CO<sub>2</sub>和CaO之间只形成C—O吸附键。在中等浓度(4/9~7/9 ML)时, CaO晶体的表面出现一些空洞。在高覆盖度(>8/9 ML)时, CO<sub>2</sub>增加导致部分Ca和O原子从表层离开, CaO可从产生的空隙向表层以下扩散渗透, 并与下层原子结合, 形成碳酸盐。吸附在CaO表面的平均吸附能随覆盖度的增加先减小后增大<sup>[36]</sup>。CaO晶体对CO<sub>2</sub>的吸附存在4种吸附模式。氧顶位: CO<sub>2</sub>平

行于O原子吸附; 四重洞位: CO<sub>2</sub>垂直吸附于Ca—Ca—O洞上方; 二重桥位: CO<sub>2</sub>垂直吸附在2个相邻的Ca原子之间; 钙顶位: CO<sub>2</sub>垂直吸附在Ca原子上<sup>[37]</sup>。李晓东等<sup>[38]</sup>利用广义梯度密度泛函理论和周期板模型方法表明, CaO表面的氧顶位是对CO<sub>2</sub>最稳定的吸附位点。

### 1.1.2 CaCO<sub>3</sub>的煅烧分解吸附

在钙循环热化学储能技术煅烧过程中, CaCO<sub>3</sub>颗粒受热分解产生CaO, 释放CO<sub>2</sub>的同将热能转化为稳定的化学能进行储存, 其化学反应式如下:



钙循环过程中的煅烧分解反应通常被认为是一个快速的化学控制反应<sup>[39]</sup>。对煅烧反应的准确描述可以为钙循环技术研究提供大量帮助。在流化床条件下的煅烧反应得到广泛研究, 并提出了几种反应速率模型, 如收缩核模型<sup>[40]</sup>、颗粒尺寸变化模型<sup>[41]</sup>、一维数值粒子模型<sup>[42]</sup>等。各模型的汇总见表2。

收缩核模型考虑了粒子周围CaO—CaCO<sub>3</sub>明确界面处CaCO<sub>3</sub>的分解和CO<sub>2</sub>通过多孔CaO释放到粒子表面的扩散, 是一种描述极端条件下细颗粒煅烧反应的反应模型, 能较好描述初始孔隙率非常低的石灰岩煅烧过程。应用于煅烧反应的随机孔隙模型将固体在煅烧过程中的转化与其孔隙结构的演变联系起来。颗粒尺寸变化模型假设固体结构由非常小的等温球形颗粒组成, 产物CaO在未反应的

表 2 煅烧过程的模型汇总

Table 2 Summary of calcination process models

模型	模型内容	模型主要公式	文献
收缩核模型	假定反应物为等温球体, 在CaO层上存在CO <sub>2</sub> 浓度梯度。煅烧过程逐层发生, 生成多层均匀的CaO产物。同一层内物理性质恒定。最新形成的CaO层具有最大的表面积	$R_D = k_D(P_e - P), \quad k_D = 0.00122e^{\frac{-4.026}{T}}$ $P_e = e^{(17.74 - 0.00108T + 0.332\ln T - \frac{22.020}{T})}$	[40]
颗粒尺寸变化模型	假定颗粒由若干初始半径均匀的无孔球形颗粒组成, 产物在未反应的固相周围形成小颗粒。未反应的CaCO <sub>3</sub> 核随反应进行而缩小, 而CaO产物由于其相对于原始CaCO <sub>3</sub> 的较低摩尔体积而产生多孔结构	$X'(t) = \frac{\int_0^{R_0} 4\pi R^2 \left[ 1 - \left( \frac{r_2}{r_0} \right)^3 \right] dR}{\frac{4}{3}\pi R_0^3}$	[41]
一维数值粒子模型	假设颗粒是球形, 边界条件和初始条件对称。采用一维分析, 不考虑颗粒形状和大小(直径)变化。假定每种气体和气体混合物均遵循理想气体的状态方程, 所有气体均有共同的有效扩散率值	$\frac{d}{dt} \int_V \epsilon_g \rho_g dV = - \oint_A (\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} dA + \int_V \sum_i v_i S_i dV$ $\frac{d}{dt} \int_V c_p \rho_{tot} dV = - \oint_A (k_{eff} \nabla T) \cdot \mathbf{n} dA + \int_V \Delta H S dV$	[42]

式中,  $R_D$ 为CaCO<sub>3</sub>分解速率;  $k_D$ 为与温度有关的常数;  $P_e$ 为CO<sub>2</sub>平衡压力;  $P$ 为CaO-CaCO<sub>3</sub>界面的CO<sub>2</sub>分压;  $T$ 为反应绝对温度

$X'(t)$ 为CaCO<sub>3</sub>分解率;  $t$ 为反应时间;  $R_0$ 为颗粒半径;  $R$ 为颗粒中的径向坐标;  $r_2$ 为未反应颗粒半径;  $r_0$ 为初始颗粒半径

式中,  $V$ 为体积;  $\epsilon_g$ 为CO<sub>2</sub>体积分数;  $\rho_g$ 为CO<sub>2</sub>密度;  $A$ 为面积;  $\mathbf{v}$ 为速度矢量;  $\mathbf{n}$ 为面积 $A$ 上的单位法向矢量; 下标 $i$ 为种类;  $v_i$ 为速度;  $S_i$ 为源汇比;  $c_p$ 为比热容;  $\rho_{tot}$ 为总密度;  $k_{eff}$ 为有效导热率;  $\nabla$ 为哈密顿算子;  $T$ 为温度;  $\Delta H$ 为反应焓

CaCO<sub>3</sub> 颗粒周围形成小颗粒。颗粒模型只适用于有限的孔隙率范围, 因为其描述的是比表面积的单调增长/减少, 与实际情况有所不同。因此, 出现所谓的重叠颗粒模型。在这些模型中, 假设颗粒与相邻颗粒重叠, 即 CaCO<sub>3</sub> 由一组部分重叠的球形颗粒组成, 而孔隙位于固体结构周围。一维数值粒子模型基于控制体积法考虑粒子内部动态质量和能量传递, 描述了颗粒物理性质(密度、孔隙率、导热系数和热容)和工艺参数(温度、气体浓度、有效扩散率和转化率)的时空变化。

值得注意的是, 煅烧过程中, 由于 CaCO<sub>3</sub> 分解温度较高, 可能导致钙基热载体的晶粒长大, 孔隙率减少, 比表面积收缩而导致钙剂材料发生烧结失活<sup>[43]</sup>, 这是钙循技术中钙基热载体最主要的失活形式, 下面将主要讨论钙基热载体的失活。

## 1.2 钙基热载体的失活

钙基热载体在钙循环过程中的失活已成为制约钙循环技术发展的最重要问题之一。研究表明, 随循环次数增加, 钙基热载体活性迅速下降, 导致反应转化率降低, 大幅影响系统效率。ABANADES等<sup>[44]</sup>总结了钙基热载体中CaO与CO<sub>2</sub>结合能力随循环次数下降的半经验公式:

$$X_N = f_m^N(1 - f_w) + f_w \quad (3)$$

其中,  $X_N$ 为钙基热载体在 $N$ 次循环后的碳酸化转化率;  $f_m$ 、 $f_w$ 为与物性有关的常数, 钙基热载体的

前驱体为石灰石时,  $f_m$ 为0.77,  $f_w$ 为0.17;  $N$ 为循环次数。钙基热载体主要失活方式有烧结、磨损。此外, 如果使用煤炭为反应提供热量或将钙基热载体用于工厂含硫烟气的CO<sub>2</sub>捕集, 则可能导致酸性更强的SO<sub>2</sub>优先与CaO反应生成具有高热稳定性的CaSO<sub>4</sub>, 在吸附颗粒周围形成硫酸化层, 消耗有效钙基热载体的同时阻碍CO<sub>2</sub>扩散, 导致失活<sup>[45-48]</sup>。COPPOLA等<sup>[47]</sup>研究发现, 气体中SO<sub>2</sub>的存在显著降低了钙基载体与CO<sub>2</sub>的结合能力, 然而, SO<sub>2</sub>体积分数(110×10<sup>-6</sup>~1800×10<sup>-6</sup>)的影响不如预期明显, 即使少量SO<sub>2</sub>也足以显著阻碍钙基载体与CO<sub>2</sub>的结合能力<sup>[48]</sup>。下面主要讨论钙基热载体的烧结和磨损失活。

### 1.2.1 钙基热载体的烧结失活与改性

CaO 烧结失活机理如图 2 所示。在高温作用下, CaO 晶粒相互融合, 小孔隙相互聚合为大孔隙, 使 CaO 比表面积减小, 致使材料反应性能下降<sup>[49]</sup>。钙循环技术中的烧结失活主要发生在 CaCO<sub>3</sub> 的煅烧过程, 生成的 CaO 在高温环境下发生烧结, 从而使 CaO 反应转化率降低。CaO 烧结机理为固体达到塔曼温度时, 离子的空腔扩散被激活, 相邻 CaO 晶粒之间的接触面积增大, 晶粒结合团聚。一些孔隙结构崩溃甚至消失, 最终导致孔隙率和比表面积降低<sup>[50]</sup>。

近年来, BAZAIKIN 等<sup>[51]</sup>研究了 CaO 的烧结

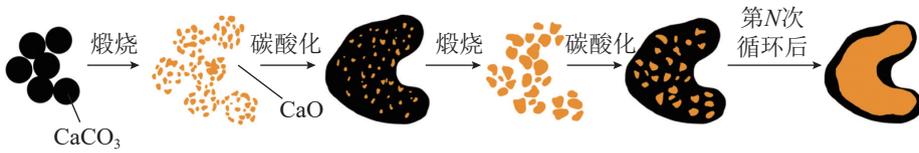


图2 CaO 烧结失活机理

Fig. 2 Mechanism of sintering deactivation of CaO

过程,认为烧结过程中CaO晶粒之间首先发生点接触,然后由表面能量梯度引起的质量传递导致晶粒生长,从而导致烧结。SUN等<sup>[52]</sup>研究了钙循环过程中孔隙结构的变化,发现在碳酸化/煅烧循环过程中,直径小于220 nm的孔隙结构收缩,直径大于220 nm的孔隙结构增大。直径小于220 nm的孔隙结构收缩是固相烧结的基本特征,而直径大于220 nm的孔隙增长是CaO烧结所特有的现象。小孔隙收缩和大孔隙增长会导致钙基热载体比表面积减小,导致碳酸化反应转化率降低。

为对影响烧结的因素有更清晰认知,开展了一系列关于不同煅烧次数和温度<sup>[53-54]</sup>、不同粒径<sup>[55]</sup>等因素对烧结的影响。一般来说,煅烧温度越高、煅烧时间越长,材料粒径越大,烧结失活越严重。结果表明,煅烧温度越高,对钙基热载体孔隙结构破坏越严重,比表面积衰减越快。而粒径较小的钙基热载体失活速度较粒径较大的材料慢,主要原因是较小颗粒的比表面积多由外表面提供,烧结引起的孔隙结构堵塞对总比表面积的影响较低,减缓了钙基热载体活性下降的速度。同时,煅烧时间对烧结也有影响,煅烧时间越长,钙基热载体孔隙率越低,但与煅烧温度相比,煅烧时间的影响较小。值得注意的是,研究表明反应物在碳化器的停留时间对钙基热载体的烧结失活也有影响<sup>[56]</sup>。在碳化器中停留时间过短会导致钙基热载体快速失活,而过长的停留时间无明显提升效果。

一直以来,改善钙基热载体在钙循环系统中的烧结失活问题得到关注。白云石由于含有惰性MgO,阻碍了CaO晶粒的聚集烧结,从而相较天然石灰石拥有更好的抗烧结性能<sup>[56]</sup>。此外,还有诸如水化改性<sup>[57]</sup>、酸洗改性<sup>[58-59]</sup>、掺杂改性<sup>[60-70]</sup>等改性方法减少烧结带来的影响。水化改性原理是利用水蒸气对材料进行重新活化,生成同样对CO<sub>2</sub>具有吸附作用的Ca(OH)<sub>2</sub>,Ca(OH)<sub>2</sub>结构较不稳定,反应过程中易坍塌开裂,赋予材料更大的比表面积。同时Ca(OH)<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>反应会释放水蒸气,增大材料的孔隙率<sup>[57]</sup>。酸洗改性是用有机酸溶液对石灰石进行预处理。预处理过程中会产生气体,使钙基热载体具有更丰富的孔隙率和更大的比表面积<sup>[58-59]</sup>。但有机酸高昂的价格制约了这一技术的大规模应用。近

年来,应用工业废酸对石灰石进行预处理引起了广泛关注,可有效解决有机酸溶液成本较高的问题<sup>[58]</sup>。掺杂改性即向材料中加入添加剂,使复合材料具有更优良的结构和性能。掺杂改性工艺较灵活,向材料中掺杂含氧空穴物质(如CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等)可利用氧空穴提供O<sup>2-</sup>,O<sup>2-</sup>与CO<sub>2</sub>反应产生CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,随后CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>分解再次释放CO<sub>2</sub>,使CO<sub>2</sub>层层通过CaCO<sub>3</sub>产物层<sup>[65-66]</sup>;掺杂钾/钠盐可形成钾/钠-钙双盐(如Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),增加材料对CO<sub>2</sub>的吸附能力。钾/钠盐掺杂越多,钙基热载体的稳定性越高,但过量的掺杂又会引起钙基热载体初始循环能力降低。同时,可与惰性物质(主要是一些氧化物)掺杂,如Al<sup>[62-68]</sup>、Mg<sup>[69]</sup>、Ti<sup>[70]</sup>的氧化物等。其在复合材料中起到骨架作用,阻止CaO晶粒聚集生长,提高材料的抗烧结性能。此外,RAGANATI等<sup>[71]</sup>提出了一种利用声波扰动克服细颗粒之间吸引力,从而抑制钙基热载体的烧结失活。通过150 dB声压级,频率120 Hz的声波扰动,成功在20次循环后将钙基热载体的碳化率由0.059提升至0.497。

### 1.2.2 钙基热载体的磨损失活

磨损定义为意外的颗粒破碎导致的固体结构崩溃及颗粒大小和数量变化,受与系统设计有关的大量变量影响,如固体性质和反应环境等<sup>[72]</sup>。由于现阶段钙循环技术一般在流化床反应器中进行,钙基热载体在循环过程中的磨损和破碎不可避免。流化床反应器中的磨损导致钙基热载体粒径分布发生变化,产生大量细颗粒,这些细颗粒可能从流化床反应器的旋风分离器中逸出,导致钙基热载体损失,最终导致钙基热载体与CO<sub>2</sub>反应能力降低,增加对新鲜热载体的需求。

在流化床中,磨损主要是由机械运动和颗粒内部温度或压力梯度引起<sup>[73-74]</sup>。机械运动引起的主要磨损机制是磨蚀(Abrasion)和破碎(Fragmentation)。磨蚀发生在颗粒表面,使颗粒表层破裂而产生细小微粒,破碎则是整个颗粒被碎裂成类似粗碎片<sup>[72,75]</sup>。磨蚀通常由致密层中颗粒低速碰撞引起。研究表明,磨蚀的细颗粒生成一个初始峰值,然后会随颗粒圆整而逐渐减少<sup>[76-78]</sup>。破碎通常由于网格射流、旋风分离器和循环流化床反应器出口的高速撞击引

起。颗粒破碎程度随撞击速度和次数的增加而增加, 同时也受固体自身性质影响。而内力引起的主要磨损机制是退化, 也叫初级破碎 (Decripitation), 这一过程会产生粗颗粒和细颗粒, 这种现象一般在快速加热过程中的热冲击或固体中气体快速释放过程中部分产生<sup>[72]</sup>。

随循环次数增加, 钙基热载体逐渐变硬、变圆, CO<sub>2</sub> 吸附能力大幅降低<sup>[79-80]</sup>。CaO 的硫酸盐化会大幅减少颗粒磨损, 这是因为表面形成的硫酸盐层提高了颗粒强度<sup>[81-82]</sup>。与热冲击相比, 第 1 次煅烧时 CO<sub>2</sub> 释放对颗粒形态的改变在颗粒磨损上的影响更大<sup>[81]</sup>。ALONSO 等<sup>[83]</sup> 在一个流化床试验装置中, 研究了 4 种化学成分相似的商业石灰石的耐磨性, 通过研究粒度分布随时间演变确定了每种石灰石随时间演变的主要磨损机制。COPPOLA 等<sup>[84]</sup> 认为热-化学处理联合处理改善了石灰石的颗粒结构, 增加了其表面耐磨性。此外, 还发现碳酸化过程中反应温度和 CO<sub>2</sub> 浓度均会影响钙循环过程中钙基热载体的磨损行为。FENNELL 等<sup>[85]</sup> 指出石灰石在第 1 次煅烧时表现出较高的磨损率。GONZÁLEZ 等<sup>[86]</sup> 研究了双流化床反应器中 2 种石灰石在钙循环过程中的磨损行为, 发现石灰石在第 1 个循环中发生快速磨损, 颗粒迅速收缩, 然后保持稳定长达 140 h。LU 等<sup>[87]</sup> 发现在双流化床反应器中的 3 次和 25 次循环后, 30% 和 60% 的石灰石在旋风分离器中被捕获为细颗粒。

虽然钙基热载体改性得到大量研究, 但大部分主要考虑改性对钙基热载体抗烧结能力的影响, 而磨损方面的影响讨论较少。FENNELL 等<sup>[88]</sup> 指出水化改性可能促进系统内可洗脱细粒的形成, 进而使钙基热载体的机械稳定性降低。为避免磨损现象, SMEDLEY 等<sup>[89]</sup> 提出了一种重新激活吸附剂的方法, 该方法使用蒸汽和 CO<sub>2</sub> 在高温 (620 °C) 下对钙基热载体进行过热脱水, 形成了可以多次循环的活性 CaCO<sub>3</sub>。用该方法制备的吸附剂减少了细粒的形成, 具有较好的力学性能。XU 等<sup>[63]</sup> 用脆性测试仪研究了钠盐 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 掺杂的同时水化-浸渍工艺对钙基热载体机械性能的影响, 结果表明钠盐作为黏结剂可增加球团颗粒强度, 提高钙基热载体的抗磨损性能。SUN 等<sup>[70]</sup> 对 TiO<sub>2</sub> 修饰的钙基热载体微球的抗磨损性能进行测试, 发现 TiO<sub>2</sub> 修饰的钙基热载体球团旋转 3 000 次后失重均在 2% 以下, 最低可达 0.62%。这是因为 TiO<sub>2</sub> 颗粒分布均匀, 初始形成的水合物具有较强的结合力, 从而提高了钙基吸附剂的抗磨损性能。SAKELLARIOU 等<sup>[90]</sup> 利用高岭石对钙基热载体进行改性, 提高了颗粒的力学性能并

保持其长期运行的稳定性。另外, 使用铝酸钙水泥作为黏结剂的人工石灰基球团也被认为是在长期钙循环过程中提高耐磨性的有良好前景的方法<sup>[91]</sup>。

## 2 钙循环热化学储能系统设计

### 2.1 钙循环热化学储能辅助光热发电

光热发电是目前正积极发展的一项可再生能源技术。其中抛物线槽与太阳能塔是 2 个已被证明技术和经济可行的系统。太阳能塔系统中太阳能的高集中度使其可在比抛物线槽系统更高的温度和效率下运行, 一些光热电厂的规模已进入工厂示范阶段<sup>[92-94]</sup>。但太阳能发电系统受到包括昼夜循环、云层遮挡等因素影响, 从而引起发电的不稳定性。与储热技术集成可有效解决这一问题, 被认为是十分有前景的太阳能发电模式。近年来, 钙循环热化学储能辅助光热发电系统得到大量研究。

#### 2.1.1 钙循环光热电厂工艺流程

典型的钙循环光热电厂如图 3 所示。白天在煅烧器中由太阳能提供热能进行 CaCO<sub>3</sub> 的煅烧反应, 并将反应生成的 CaO 和 CO<sub>2</sub> 储存在储存容器中。CaCO<sub>3</sub> 储罐在白天被清空而 CaO 储罐被填满, 完成热能储存。夜间由于没有太阳能, 分解炉不运行; 而无论白天、夜间, 只要 CaO 和 CO<sub>2</sub> 储罐中存在 CaO 与 CO<sub>2</sub>, 便可进行碳酸化反应释放储存的热能。这一热量用于供给发电模块发电。为优化工厂效率, 还需使用一些固体-气体热交换器回收固体热量。

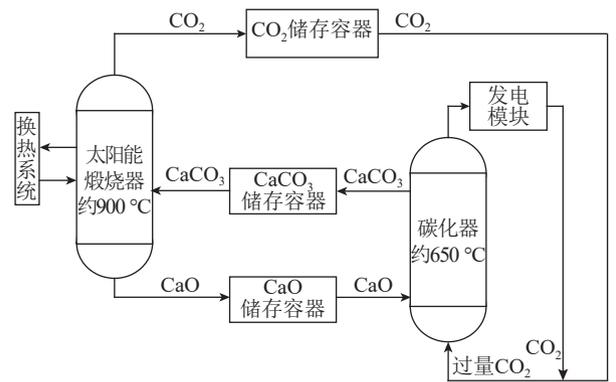


图 3 钙循环光热电厂示意

Fig. 3 Schematic diagram of calcium looping solar power plant

钙循环光热电厂中发电模块一般有 2 种形式, 第 1 种是间接集成, 即通过热交换器将碳热器放出的热量传递给独立的发电系统 (如朗肯循环) 进行发电; 而另一种方式是直接集成, 即通过循环产生的高温气体直接通过汽轮机进行发电。EDWARDS 等<sup>[95]</sup> 在 2012 年最早提出一个钙循环光热电厂系

统,该系统发电模块是一个开放的再热布雷顿循环。但考虑到反应的平衡,碳化器反应平衡时碳化将停止。因此,碳化器排出气体中一定数量的 $\text{CO}_2$ 将不可避免在开放循环中释放到环境中,其浓度取决于碳化器温度。为保证无 $\text{CO}_2$ 排放,必须采用封闭循环。CHACARTEGUI等<sup>[96]</sup>在系统中采用一个直接集成的封闭 $\text{CO}_2$ 布雷顿循环,该系统的特点是所有气体都被储罐储存,未排放到大气中。由于方案依赖于一个封闭的 $\text{CO}_2$ 循环,因此必须从分解炉中输出纯 $\text{CO}_2$ 气流。可通过在100% $\text{CO}_2$ 气氛下进行煅烧或在易从 $\text{CO}_2$ 中分离的气体环境下进行煅烧解决(如氦气)。碳化器放出的热量以 $\text{CO}_2$ 为载体,直接通过汽轮机发电,电厂效率达45%以上。也有研究将钙循环光热电厂与超临界 $\text{CO}_2$ 布雷顿循环集成起来<sup>[97]</sup>,该系统采用间接集成,通过换热装置为超临界 $\text{CO}_2$ 布雷顿循环提供能量来发电。TESIO等<sup>[98]</sup>对间接集成的He布雷顿循环和超临界 $\text{CO}_2$ 布雷顿循环进行比较。He布雷顿循环的优点是高温、低压和良好的热性能以及较高的能量效率,然而存在泄漏、压缩机所需级数过多等问题。而超临界 $\text{CO}_2$ 循环在较低温度和较高压力下运行,投资成本较低,但存在腐蚀问题。且超临界 $\text{CO}_2$ 循环技术仍处于发展早期阶段。就投资成本而言,对于2个系统,碳化器在钙循环侧的影响较大,钙循环本身对整个体系的权重较大。而2个系统投资区别在于能量损失的分布和发电模块成本。分析表明,超临界 $\text{CO}_2$ 循环集成适合使用绝热碳化器,而He循环应优先使用非绝热碳化器。ORTIZ等<sup>[99]</sup>对间接集成的朗肯再热循环、超临界 $\text{CO}_2$ 布雷顿循环和直接集成的封闭 $\text{CO}_2$ 布雷顿循环进行比较,结果表明 $\text{CO}_2$ 封闭布雷顿循环综合性能最佳,如果在碳化温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 左右和汽轮机出口压力约 $3.5\times 10^5\text{ Pa}$ 下运行,效率可达44%以上。

使用钙循环储热技术辅助光热发电系统优点很多。钙基热载体的能量密度非常高,可储存 $1.7\text{ MJ/kg}$ 潜热和 $0.87\text{ MJ/kg}$ 感热。而作为原料的石灰石是一种廉价而丰富的材料,已广泛应用于各行业,且可在大气条件下长期储存。碳化器的高温可直接为汽轮机发电供能,减少光热电厂对水的需求。水是光热电厂的一个重要考虑因素,选择太阳能发电厂的地点主要在日照时间长、土地成本低的沙漠等缺水地区。若采用封闭系统,不会排放任何污染气体,排出系统的废弃物是失活的钙基热载体。

### 2.1.2 钙循环光热电厂的性能

KARASAVVAS等<sup>[100]</sup>对聚光太阳能发电和钙循环储热系统耦合进行能量和焓分析。该研究对系统

的能量效率在不同操作制度下进行评估,研究了不同 $\text{CO}_2$ 入口温度( $1\ 000$ 、 $1\ 050$ 、 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ )、碳酸化反应的压力( $10^5$ 、 $3\times 10^5$ 、 $5\times 10^5$ 、 $7\times 10^5\text{ Pa}$ )和 $\text{CaO}$ 储存温度( $200$ 、 $500$ 、 $690\text{ }^\circ\text{C}$ )对整体能量效率的影响。结果表明在这一参数范围内,整个系统的能量效率达31.5%,而在基本情况下,相应效率可达30.5%。该研究还在不同关键参数下,确定了系统主要部分的不可逆性。焓分析表明太阳能接收器(36.6%)和蒸汽朗肯循环部分(20.6%)产生的焓损失占系统整体焓损失的57.2%,除非采用新的更高效的太阳能接收装置或发电模块,否则这一损失难以减小。蒸汽朗肯循环的焓损失主要来自汽轮机、蒸发器、冷凝器、水泵和热交换器。在碳酸化阶段,总焓损失仅4.8%,因为只有一小部分初始热能最终可传递到碳酸化反应中被利用。钙循环规模越大、煅烧器中 $\text{CO}_2$ 的输入温度越高,焓损失越大。而煅烧器和碳化器对应的焓损失分别仅为5.2%和0.4%。碳酸化压力对体系的不可逆性和焓效率的影响可忽略不计,而较高的 $\text{CaO}$ 存储温度可提高系统焓效率,显著降低碳酸化阶段固体存储的不可逆性。始热能最终可传递到碳酸化反应中被利用。钙循环规模越大、煅烧器中 $\text{CO}_2$ 的输入温度越高,焓损失越大。而煅烧器和碳化器对应的焓损失分别仅为5.2%和0.4%。

PASCUAL等<sup>[101]</sup>对 $\text{CaO}$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CaCO}_3$ 储罐的不同储热/放热组合可能产生的大量潜在操作点进行分析,确定了不同储热放热比对热交换器和反应堆尺寸的影响。其在另一项研究中<sup>[102]</sup>对钙循环光热电厂的运行模式进行深入分析,定义了最大限度提高热能可用性和储能效率的操作,并基于初步试验结果研究了一种用于部分碳酸化固体管理的新方法。对2种阈值情景进行了分析:大多数钙循环热化学储能研究中考虑无 $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ 固体分离情况和理想的固体分离情况,结果表明固体分离的加入可使储能效率最大提高26%,并使受固体流影响的热交换器尺寸减小53%~74%。

为提高钙循环光热电厂的能量效率,解决钙基热载体的失活问题,近年来开展大量研究。DI等<sup>[103]</sup>研究了3种不同工艺对系统性能的改善:①使用石灰石,将所有反应阶段的煅烧温度由 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ ,以减少热烧结程度,而不会过度影响动力学;②使用石灰石,首先在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧(预煅烧),然后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧;③使用白云石代替石灰石,煅烧阶段为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 。所有方案均提供不同程度的优化。石灰石试验中,煅烧温度降至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时,平均碳化率最佳。在此条件下,循环次数为10和20

时, 平均碳化率增加显著, 分别约 11.4% 和 9.0%。将钙循环过程分为 3 步: ① 将反应器预热至 700 °C 后将 CaCO<sub>3</sub> 送入反应器在 750 °C 下正式煅烧, 随后冷却至 650 °C; ② 重新将反应器加热至 700 °C, 通入空气与 CO<sub>2</sub> 的气体混合物进行碳化; ③ 流化气体切换为空气, 在 750 °C 进行煅烧; ④ 反应器冷却至 650 °C, 完成 1 次循环。利用比表面积容量测量法的 N<sub>2</sub>-物理吸附分析数据表明在较低温度下煅烧时, 石灰石在第 1 步和第 3 步煅烧后烧结程度较低, 比表面积较大, 反应性增加, 平均碳化率更高。但较低的煅烧温度导致钙基热载体在煅烧炉的停留时间较长。而在 750 °C 预煅烧, 然后在 850 °C 进行标准循环则可改善这种问题。基本原理是: 首先通过在较低温度下煅烧材料诱导多孔结构的形成, 在随后的高温循环中增加钙基热载体的反应性。白云石为反应材料, 在 850 °C 煅烧温度下第 1 个循环中的碳化率达 88.0%, 而循环次数超过 10 和 20 个反应周期时, 碳化率增加相对传统钙循环情况分别为 41.2% 和 33.4%。ALOVISIO 等<sup>[104]</sup> 对钙循环光热电厂换热系统进行改良, 通过夹点分析法提出适用于大部分运行条件的换热系统配置。ORTIZ 等<sup>[105]</sup> 分析了一种基于一个空气压力腔式太阳能接收器和一个间接加热的低压煅烧器的新型钙循环光热电厂方案, 可将煅烧器内 CO<sub>2</sub> 绝对压力降至 10<sup>3</sup> Pa, 使煅烧和碳化反应具有更低的反应平衡温度, 显著减少烧结的影响。

虽然较低的煅烧温度导致能量效率降低最多 (8%), 但煅烧器和太阳能接收器的低温降低了太阳能的辐射损失, 可将太阳能接收器效率提高 10% 以上。热重分析表明低压煅烧使钙基热载体的碳化率由一般条件下的 0.15 左右提高至 0.42 左右。而在能量储存方面, 低压煅烧下的能量储存密度达 589 MJ/m<sup>3</sup>, 远高于常压煅烧情况下的 318 MJ/m<sup>3</sup>。较高的储能密度也一定程度上弥补了低压煅烧导致的发电效率损失。该低压煅烧系统可解决直接集成的封闭系统中煅烧器内 CO<sub>2</sub> 分压过高导致的严重烧结。ORTIZ 等<sup>[106]</sup> 为在效率和复杂性之间权衡最有利的配置, 对 4 种钙循环光热电厂布局进行分析, 主要包括基本情况、引入气固热交换器、低压压缩机 (该电厂系统能耗较大的设备) 采用两级中间冷却 CO<sub>2</sub> 压缩机、在环境压力下进行碳化反应。改进的 3 种布局均对系统效率有不同程度提升, 基本情况的总体能量效率为 32.1%。通过在煅烧炉和碳化炉两侧同时添加气固热交换器, 整个装置效率达 34.7%。而低压压缩机采用两级中间冷却压缩和在环境压力下进行碳化反应均将效率提高至 38.1%。

CHEN 等<sup>[107]</sup> 提出了一种集成钙循环、CO<sub>2</sub> 动力循环和甲烷重整的新型系统。在传统钙循环光热电厂系统基础上, 将甲烷重整子系统分别引入储能单元和释放单元, 并命名为 ES 和 ER 系统。对 2 种系统性能进行深入分析, ES 系统不仅实现了 CO<sub>2</sub> 动态储存, 而且不需传统钙循环光热电厂系统中用于存储 CO<sub>2</sub> 的压缩机, 系统发电效率达 47%, 与常规系统相比提高了 4% 左右。ER 系统通过平衡换热器冷热端各物质的质量流量, 优化了换热网络效率, 降低了系统的废热损失。虽然 ER 系统无法显著提高 CSP-CaL 子系统的发电效率, 但在甲烷重整子系统中集成的超临界 CO<sub>2</sub> 布雷顿循环可额外输出 4.13 MW 净功率, 相当于 ER 系统中钙循环太阳能发电模块净输出功率的 20%。

COLELLI 等<sup>[108]</sup> 以生命周期评估 (Life Cycle Assessment, LCA) 为基础, 对钙循环光热电厂的环境影响进行评价。采用了基于 CHACARTEGUI 等<sup>[96]</sup> 设计的直接集成封闭 CO<sub>2</sub> 布雷顿循环系统和 ORTIZ 等<sup>[106]</sup> 提出的在环境压力下进行碳化反应的系统, 讨论了煅烧产物在高温下的短期储存和在常温下的季节性储存 2 种操作模式, 并假定发电模块以 1 MW 功率连续工作 25 a。LCIA 表明, 在累计能源的需求上太阳能电场和储存容器是占比最大的组件, 占累积能源需求的 90%。在运维方面, 能源需求主要与太阳能反光镜面清洗 (23.6 MJ) 和冷却 (10.7 MJ) 有关。因为发电模块基于 2 个选定配置的 CO<sub>2</sub> 涡轮机运行, 用水量基本也只与这 2 个因素相关。短期高温储存的累计能源需求比季节性常温储存高 14%, 主要是因为短期高温储存需要更多的资源来保持固体的高温储存环境。在对环境的影响上, 储存系统和太阳能厂几乎占据全部影响, 而与短期高温储存相比, 季节性常温储存的影响相对较小。其中, 水生和陆地生态毒性造成的影响最显著。而在全球增温潜势上, 2 个操作模式的全球变暖潜值 (Global Warming Potential, GWP) 分别为 25.3 和 23.2 kg/(MW·h) (以 CO<sub>2</sub> 计, 下同), 明显低于熔融盐光热电厂的 32~42 kg/(MW·h)<sup>[109]</sup>。

## 2.2 钙循环储热耦合碳捕集系统

钙循环 CO<sub>2</sub> 捕集技术的实现面临的重要挑战是煅烧步骤所需高温, 其所需热量通常通过化石燃料燃烧实现。RODRIGUEZ 等<sup>[110]</sup> 研究用 CaO 捕获 CO<sub>2</sub> 系统的煅烧炉热需求。研究了 CaO 转化率、煅烧器和碳化器之间的吸附剂投入量与进入碳化器的 CO<sub>2</sub> 流量的比值以及煤成分对煅烧所需热量占发电厂输入热量百分比的影响。CaO 转化率 92.5%、燃料中不含硫且不补充钙基热载体的情况下, 煅烧器

的热量需求为发电厂输入热量的 36.9%。在该研究数据条件下,假设  $\text{CO}_2$  捕获速率为  $1 \text{ mol/s}$ ,则每捕获  $1 \text{ mol CO}_2$  所需能量约  $3.9 \text{ MJ}^{[111-112]}$ ,捕集成本昂贵。但若利用钙循环过程高效储热的技术特点辅助自身碳捕集系统,可在减少成本的同时保证太阳能驱动的钙循环  $\text{CO}_2$  捕获过程不间断进行。

TREGAMBI 等<sup>[113]</sup>论述了钙循环储热耦合碳捕集系统相对于传统钙循环技术的优势:①系统通过太阳能和钙循环储热系统提供和传递热能,避免辅助燃料的氧化燃烧及空气分离的相关复杂工序、成本以及从吸附剂中分拣燃料灰的问题;②煅烧器中产物中  $\text{CaO}$  继续参与循环, $\text{CO}_2$  在后续处理中储存和利用,避免了在煅烧器中产生固体(灰分)或气体污染物;③煅烧器一般在高  $\text{CO}_2$  环境下反应,从中喷出的高浓度  $\text{CO}_2$  气流中没有过量氧气,有利于  $\text{CO}_2$  进一步储存和利用。综上所述,钙循环储热耦合碳捕集系统在技术、经济和环境方面应用前景很好,近年来得到了大量研究。

### 2.2.1 钙循环储热耦合碳捕集系统的工艺流程

典型的钙循环储热耦合碳捕集系统工作流程如图 4 所示。日照良好期间,在碳化器和煅烧器之间进行钙循环  $\text{CO}_2$  捕集过程,不同之处是利用太阳能来维持煅烧所需高温。而除循环的  $\text{CaCO}_3$  外,煅烧器还需处理来自储罐之外的  $\text{CaCO}_3$ ,煅烧后产生的  $\text{CaO}$  存储在  $\text{CaO}$  储罐中,用于夜间操作。因此, $\text{CaCO}_3$  存储容器在白天被清空,而  $\text{CaO}$  存储容器将被填满。而在夜间,煅烧器不运行而碳化器正常运行。 $\text{CaO}$  储罐提供  $\text{CO}_2$  捕获所需吸附剂到碳化器,而反应后的钙基热载体被运输到  $\text{CaCO}_3$  储罐。所以需设计满足需要的储罐最大储存量,以保证系统整晚运行。在整个系统运行过程中,随循环不断进行,需将失活的钙基热载体从煅烧器中清除,并补充新鲜钙基热载体。

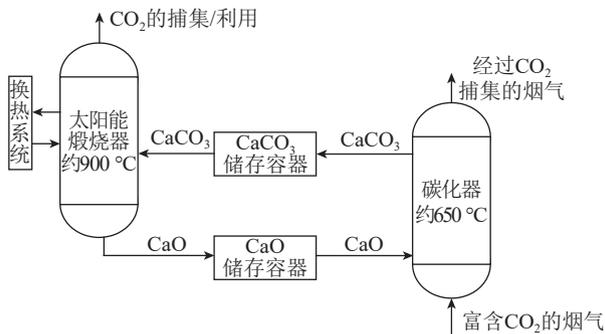


图 4 钙循环储热耦合碳捕集系统示意

Fig. 4 Schematic diagram of calcium looping thermal energy storage and carbon dioxide capture coupling system

换热系统在整个技术中尤为重要,煅烧器与碳

化器反应生成的产物温度较高,通过对产物进行热回收为即将进入反应器的原料进行预热,可有效提升能量效率,减少对外部能量的需求,降低成本。MATTHEWS 等<sup>[114]</sup>研究表明碳酸化温度  $673 \text{ K}$ 、煅烧温度  $1273 \text{ K}$ 、 $\text{CO}_2$  体积分数  $300 \times 10^{-6}$  且没有热回收的情况下,所需太阳能输入大于  $45 \text{ MJ/mol}$  (以  $\text{CO}_2$  计,下同);100% 固体热回收和无气体热回收时,所需太阳能输入的最小值为  $303 \text{ kJ/mol}$ ;100% 气体热回收和无固体热回收时,所需太阳能输入为  $283 \text{ kJ/mol}$ ;100% 气体和固体热回收时,所需太阳能输入为  $207 \text{ kJ/mol}$ 。对低  $\text{CO}_2$  浓度烟气进行  $\text{CO}_2$  捕集时气体热回收更重要,因为必须将大量惰性气体加热至碳酸化温度;而  $\text{CO}_2$  输入体积分数接近 15% 时,固体热回收几乎与气体热回收同样重要,气体热回收可减少所需太阳能 22%~99%,而固体热回收可减少所需太阳能 0.1%~26.0%。这一研究表明,需在基于钙循环技术的  $\text{CO}_2$  捕获系统中进行热回收,以降低能源需求,从而降低在工业规模上使用此类系统的成本。气体热回收在降低能源需求方面潜力更大,但在输入气流中  $\text{CO}_2$  浓度较高的情况下实施固体热回收效益良好。因此,良好的换热系统设计也是提升钙循环储热耦合碳捕集系统效率的关键。

### 2.2.2 钙循环储热耦合碳捕集系统的性能

钙循环储热耦合碳捕集系统近年来得到广泛的研究。MATTHEWS 等<sup>[114]</sup>对耦合系统进行了热力学分析,确定了输入  $\text{CO}_2$  浓度、反应温度对所需总太阳能输入的影响。从理想二元气体混合物中分离  $\text{CO}_2$  所需功在  $\text{CO}_2$  物质的量分数低于  $8 \times 10^{-4}$  时超过  $20 \text{ kJ/mol}$ ,并随  $\text{CO}_2$  物质的量分数的增加迅速减小, $\text{CO}_2$  物质的量分数为 0.15 时,可降至  $7 \text{ kJ/mol}$ 。 $\text{CO}_2$  物质的量分数为 0.1(中等值),无气体热回收时,随碳酸化温度升高,所需总太阳能输入逐渐增加,约  $900 \text{ K}$  时,所需总太阳能输入急剧增加。随碳化温度升高, $\text{CO}_2$  平衡物质的量分数随之增加。但由于  $\text{CO}_2$  输入物质的量分数是常数,平衡物质的量分数接近输入物质的量分数时,只有很少  $\text{CaO}$  被碳酸化,导致循环过程中捕获的  $\text{CO}_2$  减少。

TREGAMBI 等<sup>[115]</sup>基于吸附粒子的种群平衡模型,考虑系统循环运行下,评估了主要操作参数对碳化程度和效率、吸附剂洗脱损失、煅烧器热功率需求和碳化器产生的热功率的影响。该模型考虑了一个  $100 \text{ MW}_{\text{th}}$  火力发电装置,使用具有典型性质和成分的烟煤作为燃料,从燃烧室产生的  $\text{CO}_2$  气流达  $0.20 \text{ kmol/s}$ 。结果表明循环的平均碳化率为 0.22, $\text{CO}_2$  捕获效率接近 89%。钙基热载体从碳化

器的洗脱速率为 5.72 mol/s (以 Ca 计, 下同), 补充到煅烧炉的流量为 108.5 mol/s。为储存白天运行产生的多余 CaO 和夜间运行产生的 CaCO<sub>3</sub>, 需要 2 个容量接近 2 200 m<sup>3</sup> 的存储容器。在白天循环中必须提供给分解炉的热功率为 135 MW, 这需要一个 0.26 km<sup>2</sup> 的定日镜场提供。在整个白天和夜间循环中, 碳化器产生的可用热功率为 50 MW, 燃烧装置和钙循环储热耦合碳捕集系统的集成使系统总热通量达 150 MW<sub>th</sub>。此外, TREGAMBI 等<sup>[116]</sup> 对比了钙循环储热耦合碳捕集系统与传统的钙循环碳捕集系统, 试验由内床直径 0.102 m、高度 0.1 m 的流化床反应器组成。反应器上部连接一个锥形截面, 高 0.4 m, 上部安装一个陶瓷玻璃光学窗。模拟太阳辐射通过该光学窗到流化床反应器床层, 而模拟传统的钙循环系统则通过电加热方式为煅烧过程供能。研究发现, 钙循环储热耦合碳捕集系统与传统的钙循环 CO<sub>2</sub> 捕集系统在循环过程中无明显差别, 但储热技术辅助的钙循环系统能在煅烧阶段更快将反应器加热至预定温度。值得注意的是, 氙灯光源工作时, 无法保证对床体进行良好的温度控制, 在某些试验条件下, 上层体床温度可能超过设定温度 10 °C。但在传统钙循环过程中, 未观察到床层表面有超温现象。此外, 对测试结束时回收的钙基热载体的微观结构性质进行表征, 发现整个孔径范围内, 传统钙循环过程所得钙基热载体的累积比孔体积均大于储热技术辅助的钙循环过程所得吸附剂的累积比孔体积。这被认为是钙基热载体在钙循环储热耦合碳捕集系统测试中经历的较高峰值温度强化了烧结, 使钙循环储热耦合碳捕集系统的 CO<sub>2</sub> 捕集能力相较传统钙循环过程降低约 41%。耦合系统中更严重的烧结情况表明需进一步开发储热系统辅助情况下抵消钙基热载体烧结失活的措施, 包括优化辐射通量, 建立更有利的流态化模式改善热平衡, 对吸附剂样品进行预处理以保持其长期性能等。

ZHANG 等<sup>[117]</sup> 从能源效率角度考察了一种煤和储热技术共同驱动的煅烧过程, 与单独的煤驱相比, 共驱具有降低化石燃料消耗、避免产生额外 CO<sub>2</sub>、降低补充钙基热载体和循环固体质量流量的潜力。将共驱动工艺集成到超超临界 1 019 MW 电厂的热效率为 35.37%, 整体效率损失 9.63%。造成效率损失的原因包括较低的热回收效率、太阳能供能的能量损失 (CSP 效率仅 56.8%) 以及 CO<sub>2</sub> 捕集系统自身运行的耗电量。该研究还指出 CO<sub>2</sub> 捕集效率升高会提高煤耗、进料速率和循环固相流速; 而增加太阳能能量占比虽然能减少化石燃料使用, 但由于太阳能热效率较低, 会降低系统整体效率。值得

注意的是, 虽然钙循环储热耦合碳捕集系统也能进行一定程度储能, 但与 CO<sub>2</sub> 捕集系统集成会限制钙循环储热系统的储热性能。TREGAMBI 等<sup>[113]</sup> 研究表明, 与碳捕集耦合系统相比, 单纯在热化学储能条件下的钙循环系统具有更强的钙基热载体活性, 材料碳化率更大, 比表面积更大, 特征孔径更小。在单纯的高效热化学储能情况下测得的储热密度为 960 ~ 1 130 MJ/m<sup>3</sup>, 而钙循环储热耦合碳捕集系统的储能效率为 760 ~ 980 MJ/m<sup>3</sup>。如何提升碳捕集工作环境下钙基热载体的反应性能将是提升整个系统的能量效率的重要研究方向。

DI 等<sup>[103]</sup> 发现降低煅烧温度、预煅烧、使用白云石代替石灰石等方法对 CO<sub>2</sub> 捕集模式下的钙循环储热技术具有与光热电厂情形同样的改善效果。ZHAI 等<sup>[118]</sup> 设计了直接耦合系统和间接耦合系统 2 种钙循环储热耦合碳捕集系统。在直接钙循环储热耦合碳捕集系统中, 太阳能的热能直接提供给煅烧器, 剩余热量由燃煤提供。而在间接钙循环储热耦合碳捕集系统中, 太阳能热能被提供给发电模块, 以补偿 CO<sub>2</sub> 气体捕集过程的能量损失。研究发现, 直接耦合和间接耦合的效率惩罚分别为 13.44% 和 13.57%。该研究设计的直接耦合系统中, 部分离开煅烧器的 CO<sub>2</sub> 会被太阳能塔加热作为传热工质进入碳化器, 这需要将大量 CO<sub>2</sub> 在很高温度下送入煅烧炉作为传热介质, 因此需增加煅烧炉内截面积或传质速度容纳这部分 CO<sub>2</sub>, 不易实现。间接耦合的新鲜吸附剂和循环固体的质量流速小于直接耦合, 因此其更青睐于间接耦合系统。

KHOSRAVI 等<sup>[119]</sup> 模拟了一个钙循环储热耦合碳捕集系统, 并将其与 500 MW 燃煤电厂集成。此外, 还设计了二次动力循环和余热回收的 CO<sub>2</sub> 压缩系统。该研究对大尺度钙循环储热耦合碳捕集系统对燃煤电厂的 CO<sub>2</sub> 捕集进行详细建模, 计算结果表明由于钙循环储能系统的作用, 发电厂未因采用钙循环系统而造成效率损失, 产生 2 519.53 MW · h 净电能。整个系统净电效率为 33.22%, 电厂的 CO<sub>2</sub> 排放量由 827.92 g/(kW · h) 降至 47.108 g/(kW · h)。整个系统在碳酸炉侧和煅烧炉侧的烟效率分别为 88.51% 和 82.61%。对系统进行经济分析, 确定了平准化度电成本为 120.27 美元/(MW · h)。因此, 钙循环储热耦合碳捕集系统在经济和环境方面均具有良好的发展前景。

近年来, 欧盟及多家机构资助的钙循环储热耦合碳捕集系统的 CALyPSOL4 示范项目正在进行<sup>[120]</sup>, 以验证示范钙循环储热耦合碳捕集系统的工艺概念及将该技术集成到水泥厂的可行性。该工艺修改了

钙循环储热耦合碳捕集工艺流程,将其完全集成到水泥厂中。来自水泥厂预热器单元的烟气 $\text{CO}_2$ 体积分数约31%<sup>[121]</sup>,被加热至600~750℃后进行碳化反应。净化后的气体携带很高的热能离开碳化器。在煅烧器中,在920~950℃纯 $\text{CO}_2$ 气氛下煅烧 $\text{CaCO}_3$ ,产生具有高热能的富 $\text{CO}_2$ 气体和 $\text{CaO}$ 颗粒。这种吸热反应所需能量由太阳能提供。富含 $\text{CO}_2$ 的气体被压缩并封存在现有地质层中,也可用于生产化工产品。循环产生的废料和碎料被送至水泥厂熟料窑加工。产物气体离开2个反应器的高热能及放热反应产生的热量通过几种途径回收。如通过换热系统对钙基热载体进入煅烧器前进行预热以减少煅烧器对能量的需求,或在额外发电模块中回收气体热量发电<sup>[122]</sup>。为确保连续操作,必须对2个储存容器进行设计。最近研究表明,将定日镜场放大约1.6倍,可将储存容器的容积大幅减少78%<sup>[123]</sup>。

钙循环储热耦合碳捕集系统与其他技术集成也得到广泛研究。TREGAMBI等<sup>[123]</sup>将钙循环储热耦合碳捕集系统与 $\text{CO}_2$ 甲烷化集成,由集中太阳能为煅烧器提供能量,而 $\text{CO}_2$ 的甲烷化由光伏场或风电场供电。通过模拟得到的 $\text{CO}_2$ 捕获率约75%,每年甲烷产量约 $7.9 \times 10^4$  t。将模型中捕获的 $\text{CO}_2$ 全部甲烷化所需电能约2100 GW·h/a,如果甲烷化所需能量来自过剩或非峰值电力,这种电力转气方法还可增强电网稳定性,提高不同可再生技术的整体效率和可调度性。在大气中直接捕集 $\text{CO}_2$ 的系统也得到研究,NIKULSHINA等<sup>[124]</sup>提出一种热化学循环工艺和相应的反应器,通过钙循环储热耦合碳捕集系统连续去除环境空气中 $\text{CO}_2$ 。通过添加 $\text{SiO}_2$ 颗粒和在碳酸化过程中引入水蒸气以增强钙基热载体的动力学性能。自制实验室规模反应器由1根内含1个石英管的流化床组成,外径25 mm,内径22 mm,高25 cm。经过5次循环后,从空气中脱除 $\text{CO}_2$ 的物质的量分数接近99.9%。其还研究了水蒸气浓度对该系统反应动力学和 $\text{CO}_2$ 去除能力的影响<sup>[125]</sup>。研究发现390℃下,经过2500 s后,在湿空气和干空气中碳化率分别为0.58和0.35。干燥空气中产物层的扩散阻碍了碳酸化反应进行,但水蒸气体积分数3%~17%对 $\text{CO}_2$ 捕集影响不大。

### 3 反应器的设计

钙循环储热技术与传统钙循环过程最大区别在于煅烧反应器需采用辐照太阳能的方式,一般可以分为直接辐照和间接辐照。其中直接辐照太阳能的反应器中,反应物直接受太阳辐射加热,不存在中间介质。而间接辐照太阳能的反应器一般有2种典

型配置:①通过太阳能加热中间介质,随后由中间介质将热量提供给反应器内部;②预先在一个腔室内通过太阳能加热工质,而后将其通入反应器提供热量。

#### 3.1 直接辐照式煅烧储热反应器

IMHOF<sup>[126]</sup>和STEINFELD等<sup>[127]</sup>设计了一种开放式太阳能夹带流反应器,在该反应器中聚集的太阳能辐射从上部透过一开口直接进入反应器,固相反应物由气相携带从腔体上方进入反应器,从下方通入流动空气,反应生成的固体产物从炉膛下方排出。通过这种设计,温度最高可达1000℃,煅烧分解率达53%~94%,能量效率达43%。但开放的反应器显然不能满足钙循环储热系统的运行要求,而且这种配置存在反应物受热不均匀问题。

NIKULSHINA等<sup>[128-129]</sup>设计了一种可同时进行 $\text{CO}_2$ 催化重整制甲烷和 $\text{CaCO}_3$ 煅烧的夹带流反应器,该反应器横向布置,太阳能通过石英窗从一侧进入反应器,固相和气相反应物从另一侧进入并通过涡流抵达炉膛另一端后排出。850~1145℃,太阳能-化学能转换效率在7%~10%,而 $\text{CaCO}_3$ 分解率达83%。FLAMANT等<sup>[130]</sup>提出一种太阳能流化床间歇式反应器,采用0.3 m高的透明石英壁,横截面积 $10^{-3} \text{ m}^2$ 。结果表明,该反应器热效率为20%~40%,化学效率为20%,流化床内温度分布均匀。在总热损失中,通过石英窗热对流和热传导损失占14.3%,热辐射的损失占32%。为避免辐射损失,建议提高材料吸收率。但该研究并未讨论墙壁上的磨损或灰尘,将降低透光率,从而减少吸收的能量。NIKULSHINA等<sup>[124]</sup>也提出一个类似设计。MATTHEWS等<sup>[114,131]</sup>设计了一种直接辐照的间歇式透明石英壁流化床反应器,使用总功率接近3 kW的短弧氙灯阵列模拟太阳能,辐射通过椭圆反射器照射在床面上。研究表明第4个煅烧循环后, $\text{CO}_2$ 释放量减少,说明发生烧结导致钙基热载体性能下降,而后设计了一个实验室规模的流化床反应器<sup>[132]</sup>,将一个漏洞状的太阳能接收器和一个双管热交换器耦合,进入炉膛的反应物颗粒通过固体反应产物的显热进行预热。除流化床外,直接辐照式太阳能回转窑也得到研究。MOUMIN等<sup>[133]</sup>提出一种太阳能回转窑设计并进行分析,该回转窑使用开放式系统和封闭式系统2种反应器配置进行水泥生料煅烧。流量4~12 kg/h,输入功率14 kW的条件下, $\text{CaCO}_3$ 煅烧分解率为24%~99%,总效率为19%~40%,太阳能-化学能转换效率为8%~20%。回转窑可有效解决温度分布不均的问题,但反应器旋转需要一定能量投入。

由于直接辐照式反应器不存在中间介质, 热量直接传入反应器获得更高温度, 然而使反应堆内部温度均匀分布可能很困难。反应材料的吸收率对有效的辐射换热至关重要, 可通过掺杂高吸收率的添加剂提高能量效率。直接辐照式反应器需安装石英窗使辐射直接传递到反应器内部, 保证系统封闭性, 但高温可能导致窗口的开裂和失效<sup>[134]</sup>。同时石英窗必须保持清洁, 以避免影响辐射传递到反应室。

### 3.2 间接辐照式煅烧储热反应器

ESENCE 等<sup>[135]</sup> 模拟并测试了一个用于白云石煅烧的流化床连续反应器。该反应器由 4 个间接辐照室串联而成, 辐射通过加热器壁加热内部反应材料。隔室的使用减少了颗粒停留时间的分散, 增加了产品转换的均匀性。输入太阳能 25 kW, 反应物质量流量 9.4 kg/h 的反应条件下, 化学效率为 6.6%。而后测试了一个类似流化床连续反应器对 CaCO<sub>3</sub> 的煅烧, 辐射功率为 55 kW, 反应物质量流量为 20 kg/h。在这一反应条件下, 转化率达 95% 以上, 化学效率为 17%, 总效率为 29%<sup>[136]</sup>。

BADIE 等<sup>[137]</sup> 对直接辐照式回转窑进行系统优化, 通过在腔室中心轴线上加 1 根直接暴露在太阳辐射下的不锈钢管充当间接热源, 更均匀分配反应器内热量提高反应器性能。MEIER 等<sup>[138-139]</sup> 提出了一种间接辐照式回转窑用以煅烧 CaCO<sub>3</sub> 颗粒并生产高纯度 CaO。反应器由 1 个 10.6 kW 回转窑、1 个多管吸收器和 1 个预热室组成。反应温度 1 127 °C, 石灰石粒径 2 ~ 3 mm 时, CaO 生成速率可达 4 kg/h, 化学效率为 30% ~ 35%。如果通过预热 CaCO<sub>3</sub> 颗粒降低热传导损失并回收显热, 反应器效率将更高。ABANADES 等<sup>[140]</sup> 设计了另一种间接辐照式的管状回转窑, 该回转窑穿过具有透明半球形窗口的太阳能吸收腔。太阳辐射通过窗口进入吸收腔, 并加热回转窑炉壁以提供反应所需热量。结果表明, 反应器前后部分之间没有温度梯度。对于粒径 50 ~ 100 μm 的 CaCO<sub>3</sub> 颗粒, 煅烧分解率可达 100%。质量流量为 160 g/h 的情况下, 化学效率为 16.6%。

在间接辐照式反应器的 2 个典型配置中, 通过太阳能加热反应器外壁可能会导致反应堆壁面温度分布不均问题; 而通过太阳能提前在一个腔室中预热的配置仅适用于绝大多数产物处于气态并迅速移出反应室的过程, 否则在未反应的材料上生成的产物层可能阻碍热量传递<sup>[141]</sup>。而反应材料自身的吸收性能同样影响系统的运行温度和能量效率。

## 4 结语与展望

本文从钙基热载体特性、储热系统效率、煅烧

储热反应器设计 3 方面梳理了钙循环储热技术的研究进展。钙循环技术具有优良的储热性能、广泛廉价的材料来源, 被认为是一种很有前景的储热技术, 可有效改善光热发电系统的稳定性, 并耦合 CO<sub>2</sub> 捕集形成低能耗碳捕集系统。但对于大规模应用, 还需考虑以下问题:

1) 钙循环储热具有优秀的储热性能, 但钙基热载体易失活, 导致系统增大对新鲜材料的补给, 是现阶段钙循环技术面临的主要问题。钙基热载体的失活方式主要有烧结和磨损, 在含硫环境下也会导致材料的硫中毒, 其中烧结影响最显著。为减少材料烧结, 近年来研究了诸如水化改性、酸洗改性、掺杂改性及声学扰动等方法, 但在成本或效果上存在一定问题。寻找廉价高效的改性方法或优良的钙源将是未来主要方向。

2) 钙循环储热辅助光热发电可有效解决光热发电的不稳定性, 被认为是一种很有前景的太阳能发电技术, 已存在较多集成方案设计。其中间接集成的朗肯再热循环技术较成熟, 而直接集成的封闭布雷顿循环系统可达到更高的系统效率。钙循环储热与超临界 CO<sub>2</sub> 循环耦合也被认为是很有前景的技术, 但处于早期阶段。值得注意的是, 大部分相关研究都处于实验室阶段, 针对系统设计与评估还有待进一步研究。

3) 钙循环储热的另一个主要应用是与碳捕集系统的耦合。通过利用钙循环的高效储热性能, 可有效缓解 CO<sub>2</sub> 捕集系统的能量需求, 从而减少 CO<sub>2</sub> 捕集成本。如何提高系统的集成优化将是亟需研究的重点, 如换热系统强化、操作条件优化、新技术开发(如低压煅烧等)及与其他热能利用技术高效耦合。同时, 该技术的环境影响和经济效益也需进一步评估。

4) 煅烧储热反应器的设计是钙循环储热技术的关键, 直接辐照式反应器可达到更高温度, 但面临温度分布不均匀和高温下石英窗破裂问题。同时灰尘和杂质也会影响石英窗对辐射的透过率。而间接辐照反应器不需石英窗, 但存在温度分布不均和热传递受阻等限制。现阶段, 煅烧储热反应器的相关研究主要集中在模拟研究和小试研究, 对反应器安全性、稳定性的评估有限, 且缺少可应用于大型系统的反应器研究。已有反应器在钙循环系统下的性能评估和新式反应器设计将是今后研究重点。

### 参考文献 (References):

- [1] IPCC. Global warming of 1.5 °C [EB/OL]. (2018-10-18) [2023-01-10]. <https://doi.org/10.1017/9781009157940>.

- [2] 赵鲁涛, 李丰荣, 李照源, 等. 中国绿色低碳经济政策: 进展与展望[J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 128-137.  
ZHAO Lutao, LI Fengrong, LI Zhaoyuan, et al. China's green and low-carbon economic policies: Progress and prospects[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 128-137.
- [3] IEA. World Energy Outlook 2022 [EB/OL]. (2022-10-13)[2023-01-10]. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>.
- [4] 王锋, 李皓浩, 吴建雄. 中国经济绿色发展的政策演变、评价方法和实现路径[J]. 绿色矿山, 2024, 2(2): 34-47.  
WANG Feng, LI Haohao, WU Jianxiang. Policy evolution, evaluation methods and realization paths of economic green development in China[J]. Journal of Green Mine, 2024, 2(2): 34-47.
- [5] 陈海生, 李泓, 马文涛, 等. 2021年中国储能技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(3): 1052-1076.  
CHEN Haisheng, LI Hong, MA Wentao, et al. Research progress of energy storage technology in China in 2021[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(3): 1052-1076.
- [6] IZQUIERDO S, MONTAÑÉS C, DOPAZO C, et al. Analysis of CSP plants for the definition of energy policies: The influence on electricity cost of solar multiples, capacity factors and energy storage[J]. Energy Policy, 2010, 38(10): 6215-6221.
- [7] CHEN Q C, WANG C Y, ZHANG Y J, et al. Realizing dynamic storage of carbon dioxide and waste heat recovery by integrating methane reforming with CSP-CaL system[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 255: 115317.
- [8] SAKELLARIOU K G, KARAGIANNAKIS G, CRIADO Y A, et al. Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants[J]. Solar Energy, 2015, 122: 215-230.
- [9] ORTIZ C, VALVERDE J M, CHACARTEGUI R, et al. The calcium-looping (CaCO<sub>3</sub>/CaO) process for thermochemical energy storage in Concentrating Solar Power plants[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 113: 109252.
- [10] 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(1): 119-125.
- [11] RODRIGUEZ N, ALONSO M, GRASA G, et al. Heat requirements in a calciner of CaCO<sub>3</sub> integrated in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138(1/2/3): 148-154.
- [12] 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.
- [13] PENG Q, YANG X X, DING J, et al. Design of new molten salt thermal energy storage material for solar thermal power plant[J]. Applied Energy, 2013, 112: 682-689.
- [14] PENG Q, DING J, WEI X L, et al. The preparation and properties of multi-component molten salts[J]. Applied Energy, 2010, 87(9): 2812-2817.
- [15] 吴志强, 杨盼曦, 郭伟, 等. 富油煤绿色低碳转化技术研究进展[J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 138-165.  
WU Zhiqiang, YANG Panxi, GUO Wei, et al. Research progress on green and low-carbon conversion technology of oil-rich coal[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 138-165.
- [16] HOFFERT M I, CALDEIRA K, BENFORD G, et al. Advanced technology paths to global climate stability: energy for a green-house planet[J]. Science, 2002, 298(5595): 981-987.
- [17] MURADOV N Z, VEZIROĞLU T N. "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(23): 6804-6839.
- [18] 王双明, 寇海波, 申艳军, 等. 含煤岩系 CO<sub>2</sub> 突出对浅层 CO<sub>2</sub> 地质封存的启示[J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 33-47.  
WANG Shuangming, KOU Haibo, SHEN Yanjun, et al. Implications of CO<sub>2</sub> outburst from coal-bearing rock series for the CO<sub>2</sub> geological sequestration under shallow layers[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 33-47.
- [19] 刘通, 王辰, 宋毅文, 等. 化学链燃烧减排二氧化碳技术展望[J]. 绿色矿山, 2024, 2(2): 104-118.  
LIU Tong, WANG Chen, SONG Yiwen, et al. Research on chemical looping combustion technology[J]. Journal of Green Mine, 2024, 2(2): 104-118.
- [20] BHOWN A S, FREEMAN B C. Analysis and status of post-combustion carbon dioxide capture technologies[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(20): 8624-8632.
- [21] WANG J Y, HUANG L, YANG R Y, et al. Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(11): 3478-3518.
- [22] ZHANG Y, GAO Y S, PFEIFFER H, et al. Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(14): 7962-8005.
- [23] HU Y C, GUO Y F, SUN J, et al. Progress in MgO sorbents for cyclic CO<sub>2</sub> capture: A comprehensive review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(35): 20103-20120.
- [24] CAZORLA A, LINARES S, SALINAS M, et al. Calcium-carbon interaction study: Its importance in the carbon-gas reactions[J]. Carbon, 1991, 29(3): 361-369.
- [25] 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.
- [26] GRASA G, MURILLO R, ALONSO M, et al. Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction[J]. AIChE Journal, 2009, 55(5): 1246-1255.
- [27] WU S F, LAN P Q. A kinetic model of nano-CaO reactions with CO<sub>2</sub> in a sorption complex catalyst[J]. AIChE Journal, 2012, 58(5): 1570-1577.
- [28] ZHOU Z M, XU P, XIE M M, et al. Modeling of the carbonation kinetics of a synthetic CaO-based sorbent[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 95: 283-290.
- [29] BHATIA S K, PERLMUTTER D D. A random pore model for fluid-solid reactions: I. isothermal, kinetic control[J]. AIChE Journal, 1980, 26(3): 379-386.
- [30] LEE D K. An apparent kinetic model for the carbonation of

- calcium oxide by carbon dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 100(1-3): 71-77.
- [31] LIU W, DENNIS J S, SULTAN D S, et al. An investigation of the kinetics of CO<sub>2</sub> uptake by a synthetic calcium based sorbent[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 69(1): 644-658.
- [32] LI Z S, SUN H M, CAI N S. Rate equation theory for the carbonation reaction of CaO with CO<sub>2</sub>[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 4607-4616.
- [33] SOLIS B H, CUI Y, WENG X F, et al. Initial stages of CO<sub>2</sub> adsorption on CaO: A combined experimental and computational study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(6): 4231-4242.
- [34] CHEN H, ZHANG Y, LI Y, et al. A DFT study on the adsorption of CO<sub>2</sub> molecules on CaO(001) surface at different coverages[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2019, 38(1): 17-24.
- [35] BESSON R, ROCHA VARGAS M, FAVERGEON L. CO<sub>2</sub> adsorption on calcium oxide: an atomic-scale simulation study[J]. *Surface Science*, 2012, 606(3/4): 490-495.
- [36] 刘亮, 洪迪昆, 冯于川, 等. CaO 基 CO<sub>2</sub> 吸附剂掺杂/负载活性组分的第一性原理 [J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 23(5): 412-417. LIU Liang, HONG Dikun, FENG Yuchuan, et al. Promoted CaO-based CO<sub>2</sub> sorbents by first-principles calculations[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2017, 23(5): 412-417.
- [37] 张莹. 二氧化碳分子在 CaO 表面吸附机理的理论研究 [D]. 福州: 福州大学, 2016: 47-57. ZHANG Ying. Theoretical study on adsorption mechanism of carbon dioxide molecules on CaO surface[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2013: 47-57.
- [38] 李晓东, 刘成龙, 王长青, 等. 第一性原理分析 CO<sub>2</sub> 在 CaO(100) 表面的吸附性能 [J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33(5): 893-900. LI Xiaodong, LIU Chenglong, WANG Changqing, et al. First-principles analyses of the adsorption properties of CO<sub>2</sub> molecule on CaO(100) surfaces[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2016, 33(5): 893-900.
- [39] DENNIS J S, HAYHURST A N. The effect of CO<sub>2</sub> on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds[J]. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42(10): 2361-2372.
- [40] SILCOX G D, KRAMLICH J C, PERSHING D W. A mathematical model for the flash calcination of dispersed calcium carbonate and calcium hydroxide particles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, 28(2): 155-160.
- [41] GEORGAKIS C, CHANG C W, SZEKELY J. A changing grain size model for gas-solid reactions[J]. *Chemical Engineering Science*, 1979, 34(8): 1072-1075.
- [42] TAKKINEN S, SAASTAMOINEN J, HYPPÄNEN T. Heat and mass transfer in calcination of limestone particles[J]. *AIChE Journal*, 2012, 58(8): 2563-2572.
- [43] ARCENEGUI-TROYA J, SÁNCHEZ-JIMÉNEZ P E, PEREJÓN A, et al. Kinetics and cyclability of limestone (CaCO<sub>3</sub>) in presence of steam during calcination in the CaL scheme for thermochemical energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129194.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] BLAMEY J, PATERSON N P M, DUGWELL D R, et al. Mechanism of particle breakage during reactivation of CaO-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(8): 4605-4616.
- [47] COPPOLA A, MONTAGNARO F, SALATINO P, et al. Fluidized bed calcium looping: the effect of SO<sub>2</sub> on sorbent attrition and CO<sub>2</sub> capture capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207: 445-449.
- [48] LUO C, ZHENG Y, GUO J, et al. Effect of sulfation on CO<sub>2</sub> capture of CaO-based sorbents during calcium looping cycle[J]. *Fuel*, 2014, 127: 124-130.
- [49] LYSIKOV A I, SALANOV A N, OKUNEV A G. Change of CO<sub>2</sub> carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(13): 4633-4638.
- [50] SILABAN A, HARRISON D P. High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO<sub>2</sub>(g)[J]. *Chemical Engineering Communications*, 1995, 137(1): 177-190.
- [51] BAZAIKIN Y V, MALKOVICH E G, DEREVSCHIKOV V S, et al. Evolution of sorptive and textural properties of CaO-based sorbents during repetitive sorption/regeneration cycles[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 152: 709-716.
- [52] SUN P, GRACE J R, LIM C J, et al. The effect of CaO sintering on cyclic CO<sub>2</sub> capture in energy systems[J]. *AIChE Journal*, 2007, 53(9): 2432-2442.
- [53] BUTLER J W, LIM C J, GRACE J R. CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of pressure swing sorption cycles[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89(9): 1794-1804.
- [54] ZHU Y Q, WU S F, WANG X Q. Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175: 512-518.
- [55] DURÁN-MARTÍN J D, SÁNCHEZ JIMENEZ P E, VALVERDE J M, et al. Role of particle size on the multicycle calcium looping activity of limestone for thermochemical energy storage[J]. *Journal of Advanced Research*, 2020, 22: 67-76.
- [56] SARRION B, VALVERDE J M, PEREJON A, et al. On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for thermochemical energy storage of concentrated solar power[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(8): 1013-1019.
- [57] ARIAS B, GRASA G S, ABANADES J C. Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3): 324-330.
- [58] LI Y, ZHAO C, CHEN H, et al. Enhancement of Ca-based

- sorbent multicyclic behavior in Ca looping process for CO<sub>2</sub> separation[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2009, 32(4): 548–555.
- [59] XU Y Q, ZHANG T, LU B W, et al. Glycine tailored effective CaO-based heat carriers for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 250: 114886.
- [60] YOON H J, LEE K B. Introduction of chemically bonded zirconium oxide in CaO-based high-temperature CO<sub>2</sub> sorbents for enhanced cyclic sorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 850–857.
- [61] 李英杰, 赵长遂, 段伦博, 等. 钾钠盐类对钙基 CO<sub>2</sub> 吸附剂循环碳酸化的影响 [J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(2): 52–57.  
LI Yingjie, ZHAO Changsui, DUAN Lunbo, et al. Effect of potassium and sodium salts on cyclic carbonation of calcium-based CO<sub>2</sub> sorbent[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(2): 52–57.
- [62] LEE C H, CHOI S W, YOON H J, et al. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped CaO-based high-temperature CO<sub>2</sub> sorbent and its sorption kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 103–109.
- [63] XU Y Q, LUO C, ZHENG Y, et al. Macropore-stabilized limestone sorbents prepared by the simultaneous hydration-impregnation method for high-temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 3219–3226.
- [64] SUN R Y, LI Y J, WU S M, et al. Enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity by modifying limestone with propionic acid[J]. *Powder Technology*, 2013, 233: 8–14.
- [65] 张雷, 张力, 闫云飞, 等. 掺杂 Ce、Zr 对 CO<sub>2</sub> 钙基吸附剂循环特性的影响 [J]. *化工学报*, 2015, 66(2): 612–617.  
ZHANG Lei, ZHANG Li, YAN Yunfei, et al. Effect of Ce, Zr on cyclic performance of CaO-based CO<sub>2</sub> sorbents[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(2): 612–617.
- [66] YI K B, KO C H, PARK J H, et al. Improvement of the cyclic stability of high temperature CO<sub>2</sub> absorbent by the addition of oxygen vacancy possessing material[J]. *Catalysis Today*, 2009, 146(1/2): 241–247.
- [67] LIU F Q, LI W H, LIU B C, et al. Synthesis, characterization, and high temperature CO<sub>2</sub> capture of new CaO based hollow sphere sorbents[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(27): 8037–8044.
- [68] HAN R, GAO J H, WEI S Y, et al. Development of highly effective CaO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with hierarchical architecture CO<sub>2</sub> sorbents via a scalable limited-space chemical vapor deposition technique[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3462–3470.
- [69] LIU W Q, FENG B, WU Y Q, et al. Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 3093–3097.
- [70] SUN J, GUO Y F, YANG Y D, et al. Mode investigation of CO<sub>2</sub> sorption enhancement for titanium dioxide-decorated CaO-based pellets[J]. *Fuel*, 2019, 256: 116009.
- [71] RAGANATI F, CHIRONE R, AMMENDOLA P. Calcium-looping for thermochemical energy storage in concentrating solar power applications: Evaluation of the effect of acoustic perturbation on the fluidized bed carbonation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123658.
- [72] BEMROSE C R, BRIDGWATER J. A review of attrition and attrition test methods[J]. *Powder Technology*, 1987, 49(2): 97–126.
- [73] VAUX W G, KEAIRNS D L. Particle attrition in fluid-bed processes[M]//*Fluidization*. Boston: Springer, 1980: 437–444.
- [74] GREGSON V W, FELLERS A W. Measurement of attrition tendency in fluidization[J]. *AIChE Symposium Series*, 1981, 205: 107–115.
- [75] THON A, WERTHER J. Attrition resistance of a VPO catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 376(1/2): 56–65.
- [76] SCALA F, CAMMAROTA A, CHIRONE R, et al. Comminution of limestone during batch fluidized-bed calcination and sulfation[J]. *AIChE Journal*, 1997, 43(2): 363–373.
- [77] SCALA F, SALATINO P, BOEREFIJN R, et al. Attrition of sorbents during fluidized bed calcination and sulphation[J]. *Powder Technology*, 2000, 107(1/2): 153–167.
- [78] MONTAGNARO F, SALATINO P, SCALA F. The influence of temperature on limestone sulfation and attrition under fluidized bed combustion conditions[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2010, 34(3): 352–358.
- [79] COPPOLA A, SCALA F, SALATINO P, et al. Fluidized bed calcium looping cycles for CO<sub>2</sub> capture under oxy-firing calcination conditions: part 1. Assessment of six limestones[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 537–543.
- [80] CHARITOS A, HAWTHORNE C, BIDWE A R, et al. Parametric investigation of the calcium looping process for CO<sub>2</sub> capture in a 10 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(5): 776–784.
- [81] SAASTAMOINEN J, PIKKARAINEN T, TOURUNEN A, et al. Model of fragmentation of limestone particles during thermal shock and calcination in fluidised beds[J]. *Powder Technology*, 2008, 187(3): 244–251.
- [82] SAASTAMOINEN J J, SHIMIZU T, TOURUNEN A. Effect of attrition on particle size distribution and SO<sub>2</sub> capture in fluidized bed combustion under high CO<sub>2</sub> partial pressure conditions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(1): 550–555.
- [83] ALONSO M, ARIAS B, FERNÁNDEZ J R, et al. Measuring attrition properties of calcium looping materials in a 30 kW pilot plant[J]. *Powder Technology*, 2018, 336: 273–281.
- [84] COPPOLA A, MONTAGNARO F, SALATINO P, et al. Fluidized bed calcium looping: The effect of SO<sub>2</sub> on sorbent attrition and CO<sub>2</sub> capture capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207: 445–449.
- [85] FENNEL P S, PACCANI R, 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.
- [86] GONZÁLEZ B, ALONSO M, ABANADES J C. Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO<sub>2</sub> from flue gases[J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2918–2924.
- [87] 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.

- [88] FENNELL P S, DAVIDSON J F, DENNIS J S, et al. Regeneration of sintered limestone sorbents for the sequestration of CO<sub>2</sub> from combustion and other systems[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2007, 80(2): 116–119.
- [89] SMEDLEY S, MATERIC V, HENDERSON C. Gas separation process: WO/2009/148334[P]. 2009–12–10.
- [90] SAKELLARIOU K G, CRIADO Y A, TSONGIDIS N I, et al. Multi-cyclic evaluation of composite CaO-based structured bodies for thermochemical heat storage via the CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> reaction scheme[J]. *Solar Energy*, 2017, 146: 65–78.
- [91] MANOVIC V, FENNELL P S, AL-JEBOORI M J, et al. Steam-enhanced calcium looping cycles with calcium aluminate pellets doped with bromides[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(23): 7677–7683.
- [92] LASICH J B, VERLINDEN P J, LEWANDOWSKI A, et al. World's first demonstration of a 140 kWp heliostat concentrator PV (HCPV) system[C]//2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). Philadelphia: IEEE, 2009: 2275–2280.
- [93] WANG Z F, LI X, YAO Z H, et al. Concentrating solar power development in China[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2010, 132(2): 021203.
- [94] ALEXOPOULOS S, HOFFSCHMIDT B. Solar tower power plant in Germany and future perspectives of the development of the technology in greece and cyprus[J]. *Renewable Energy*, 2010, 35(7): 1352–1356.
- [95] EDWARDS S E B, MATERIĆ V. Calcium looping in solar power generation plants[J]. *Solar Energy*, 2012, 86(9): 2494–2503.
- [96] CHACARTEGUI R, ALOVISIO A, ORTIZ C, et al. Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO<sub>2</sub> power cycle[J]. *Applied Energy*, 2016, 173: 589–605.
- [97] CHEN X Y, JIN X G, LING X, et al. Indirect integration of thermochemical energy storage with the recompression supercritical CO<sub>2</sub> Brayton cycle[J]. *Energy*, 2020, 209: 118452.
- [98] TESIO U, GUELPA E, VERDA V. Comparison of sCO<sub>2</sub> and He Brayton cycles integration in a calcium-looping for concentrated solar power[J]. *Energy*, 2022, 247: 123467.
- [99] ORTIZ C, CHACARTEGUI R, VALVERDE J M, et al. Power cycles integration in concentrated solar power plants with energy storage based on calcium looping[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 149: 815–829.
- [100] KARASAVVAS E, PANOPOULOS K D, PAPADOPOULOU S, et al. Energy and exergy analysis of the integration of concentrated solar power with calcium looping for power production and thermochemical energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2020, 154: 743–753.
- [101] PASCUAL S, LISBONA P, BAILERA M, et al. Design and operational performance maps of calcium looping thermochemical energy storage for concentrating solar power plants[J]. *Energy*, 2021, 220: 119715.
- [102] PASCUAL S, LISBONA P, ROMEO L M. Operation maps in calcium looping thermochemical energy storage for concentrating solar power plants[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105771.
- [103] DI L F, TREGAMBI C, MONTAGNARO F, et al. Improving the performance of calcium looping for solar thermochemical energy storage and CO<sub>2</sub> capture[J]. *Fuel*, 2021, 298: 120791.
- [104] 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.
- [105] ORTIZ C, CARRO A, CHACARTEGUI R, et al. Low-pressure calcination to enhance the calcium looping process for thermochemical energy storage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363: 132295.
- [106] ORTIZ C, ROMANO M C, VALVERDE J M, et al. Process integration of calcium-looping thermochemical energy storage system in concentrating solar power plants[J]. *Energy*, 2018, 155: 535–551.
- [107] CHEN Q C, WANG C Y, ZHANG Y J, et al. Realizing dynamic storage of carbon dioxide and waste heat recovery by integrating methane reforming with CSP-CaL system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 255: 115317.
- [108] COLELLI G, CHACARTEGUI R, ORTIZ C, et al. Life cycle and environmental assessment of calcium looping (CaL) in solar thermochemical energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 257: 115428.
- [109] WHITAKER M B, HEATH G A, BURKHARDT III J J, et al. Life cycle assessment of a power tower concentrating solar plant and the impacts of key design alternatives[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5896–5903.
- [110] RODRIGUEZ N, ALONSO M, GRASA G, et al. Heat requirements in a calciner of CaCO<sub>3</sub> integrated in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 138(1/2/3): 148–154.
- [111] STEINFELD A, PALUMBO R. Solar thermochemical process technology[M]//Encyclopedia of physical science and technology. Amsterdam: Elsevier, 2003: 237–256.
- [112] KODAMA T, GOKON N. Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(10): 4048–4077.
- [113] TREGAMBI C, DI LAURO F, MONTAGNARO F, et al. 110th anniversary: Calcium looping coupled with concentrated solar power for carbon capture and thermochemical energy storage[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(47): 21262–21272.
- [114] MATTHEWS L, LIPINSKI W. Thermodynamic analysis of solar thermochemical CO<sub>2</sub> capture via carbonation/calcination cycle with heat recovery[J]. *Energy*, 2012, 45(1): 900–907.
- [115] TREGAMBI C, MONTAGNARO F, SALATINO P, et al. A model of integrated calcium looping for CO<sub>2</sub> capture and concentrated solar power[J]. *Solar Energy*, 2015, 120: 208–220.
- [116] TREGAMBI C, SALATINO P, SOLIMENE R, et al. An experimental characterization of calcium looping integrated with concentrated solar power[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 794–802.

- [117] ZHANG X L, LIU Y G. Performance assessment of CO<sub>2</sub> capture with calcination carbonation reaction process driven by coal and concentrated solar power[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 70(1): 13–24.
- [118] ZHAI R R, LI C, QI J W, et al. Thermodynamic analysis of CO<sub>2</sub> capture by calcium looping process driven by coal and concentrated solar power[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 117: 251–263.
- [119] KHOSRAVI S, HOSSAINPOUR S, FARAJOLLAHI H, et al. Integration of a coal fired power plant with calcium looping CO<sub>2</sub> capture and concentrated solar power generation: Energy, exergy and economic analysis[J]. *Energy*, 2022, 240: 122466.
- [120] RINCON DUARTE J P, KRIECHBAUMER D, LACHMANN B, et al. Solar calcium looping cycle for CO<sub>2</sub> capturing in a cement plant. Definition of process parameters and reactors selection[J]. *Solar Energy*, 2022, 238: 189–202.
- [121] FREUND P. The IEA greenhouse gas R&D programme[J]. *Energy Conversion and Management*, 1996, 37(6/7/8): 647–652.
- [122] ROMEO L M, LISBONA P, LARA Y, et al. Energy and exergy pertaining to solid looping cycles[M]//Calcium and chemical looping technology for power generation and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture. Amsterdam: Elsevier, 2015: 15–38.
- [123] TREGAMBI C, BARESCINO P, MANCUSI E, et al. Modelling of a concentrated solar power–photovoltaics hybrid plant for carbon dioxide capture and utilization via calcium looping and methanation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 230: 113792.
- [124] NIKULSHINA V, GEBALD C, STEINFELD A. CO<sub>2</sub> capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO<sub>3</sub>-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(2): 244–248.
- [125] NIKULSHINA V, STEINFELD A. CO<sub>2</sub> capture from air via CaO-carbonation using a solar-driven fluidized bed reactor—Effect of temperature and water vapor concentration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(3): 867–873.
- [126] IMHOF A. The cyclone reactor—an atmospheric open solar reactor[J]. *Solar Energy Materials*, 1991, 24(1/2/3/4): 733–741.
- [127] STEINFELD A, IMHOF A, MISCHLER D. Experimental investigation of an atmospheric-open cyclone solar reactor for solid-gas thermochemical reactions[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1992, 114(3): 171–174.
- [128] NIKULSHINA V, HIRSCH D, MAZZOTTI M, et al. CO<sub>2</sub> capture from air and co-production of H<sub>2</sub> via the Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> cycle using concentrated solar power—Thermodynamic analysis[J]. *Energy*, 2006, 31(12): 1715–1725.
- [129] NIKULSHINA V, HALMANN M, STEINFELD A. Coproduction of syngas and lime by combined CaCO<sub>3</sub>-calcination and CH<sub>4</sub>-reforming using a particle-flow reactor driven by concentrated solar radiation[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(12): 6207–6212.
- [130] FLAMANT G, HERNANDEZ D, BONET C, et al. Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO<sub>3</sub>[J]. *Solar Energy*, 1980, 24(4): 385–395.
- [131] TREGAMBI C, SOLIMENE R, MONTAGNARO F, et al. Solar-driven production of lime for ordinary Portland cement formulation[J]. *Solar Energy*, 2018, 173: 759–768.
- [132] TREGAMBI C, PADULA S, GALBUSIERI M, et al. Directly irradiated fluidized bed reactor for thermochemical energy storage and solar fuels production[J]. *Powder Technology*, 2020, 366: 460–469.
- [133] MOUMIN G, TESCARI S, SUNDARRAJ P, et al. Solar treatment of cohesive particles in a directly irradiated rotary kiln[J]. *Solar Energy*, 2019, 182: 480–490.
- [134] PETRASCH J, KLAUSNER J. Integrated solar thermochemical cycles for energy storage and fuel production[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2012, 1(3): 347–361.
- [135] ESENCE T, BENOIT H, PONCIN D, et al. A shallow cross-flow fluidized-bed solar reactor for continuous calcination processes[J]. *Solar Energy*, 2020, 196: 389–398.
- [136] ESENCE T, GUILLOT E, TESSONNEAUD M, et al. Solar calcination at pilot scale in a continuous flow multistage horizontal fluidized bed[J]. *Solar Energy*, 2020, 207: 367–378.
- [137] BADIE J M, BONET C, FAURE M, et al. 52 decarbonation of calcite and phosphate rock in solar chemical reactors[J]. *Chemical Engineering Science*, 1980, 35(1-2): 413–420.
- [138] MEIER A, BONALDI E, CELLA G M, et al. Multitube rotary kiln for the industrial solar production of lime[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2005, 127(3): 386–395.
- [139] MEIER A, BONALDI E, CELLA G M, et al. Solar chemical reactor technology for industrial production of lime[J]. *Solar Energy*, 2006, 80(10): 1355–1362.
- [140] ABANADES S, ANDRÉ L. Design and demonstration of a high temperature solar-heated rotary tube reactor for continuous particles calcination[J]. *Applied Energy*, 2018, 212: 1310–1320.
- [141] KOEPF E, ALXNEIT I, WIECKERT C, et al. A review of high temperature solar driven reactor technology: 25 years of experience in research and development at the Paul Scherrer Institute[J]. *Applied Energy*, 2017, 188: 620–651.