

碳化氨水中碳 氨含量快速测定方法

赵 庆, 王淑娟, 陈昌和, 吴学安

(清华大学 热能工程系 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 用碳酸铵和碳酸氢铵分析纯配制不同总氨浓度是 $[A]$ 和 CO_2 加载程度是 $[Q]/[A]$ 的碳化氨水, 经测定, $[A]$ 分别为 0.55、0.88、1.10、1.32、1.65 和 2.20 mol/L, $[Q]/[A]$ 分别为 0.46、0.55、0.65、0.76、0.88、1.00。在 15、18、21、24、27 和 30 °C 时, 对上述溶液同时进行 pH、电导率 (EC) 测量。结果表明, 碳化氨水的 pH 值主要反映 $[Q]/[A]$; EC 反映 $[A]$ 。又通过对实验数据的分析, 得到了 pH-EC 与 $[Q]/[A]$ 、 $[A]$ 的关系, 提出了一种通过测量取样温度下碳化氨水 pH-EC 值, 快速获得溶液中 $[A]$ 和 $[Q]/[A]$ 的方法。该方法适用于 15~30 °C, $[A]$ 为 0.55~2.20 mol/L, $[Q]/[A]$ 为 0.46~1.00 的碳化氨水, 可为低浓度氨水吸收 CO_2 的实验提供方便快捷的测量监测手段。

关 键 词: 碳化氨水; CO_2 加载程度; pH 值; EC 值

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A

引 言

随着全球气候变暖, 如何有效减少 CO_2 等温室气体排放受到关注。文献 [1~2] 最早提出用氨水吸收电厂烟尾气中的 CO_2 并对吸收剂进行再生循环利用, 国内外许多研究者利用不同的实验设备和方法对该过程进行了研究。

氨水吸收法属于燃烧后碳分离技术, 能直接在电厂现有脱硫脱硝除尘设备下游安装。通入氨水的烟气中 SO_2 、 NO_x 和粉尘的浓度与 CO_2 相比非常低, 与氨水反应的量很少, 目前绝大多数文献所报道的脱碳实验都将其忽略^[3], 而采用 CO_2 和 N_2 的混合气体模拟经脱硫脱硝等预处理后的烟气。在低浓度氨法脱碳实验过程中, 吸收剂以不同 CO_2 加载程度的碳化氨水形式存在, 总氨摩尔浓度 ($[A]$) 和碳氨摩尔浓度比 ($[Q]/[A]$) 是重要的实验参数, $[A]$ 表明单位体积碳化氨水的总脱碳能力, $[Q]/[A]$ 表明 CO_2 加载程度。及时快速掌握碳化氨水的 $[A]$ 和 $[Q]/[A]$, 对于掌握反应进程、分析实验数据有重

要意义。

谭大志通过实验先标定不同温度下一乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA) 等溶液吸收 CO_2 过程中的 pH 值, 而后每次实验中通过测定相同吸收剂浓度的溶液 pH 值来确定 CO_2 吸收量^[4]。此法迅速实用, 但 $pH = -\lg[H^+]$, 主要表征溶液的酸碱度, 不能反映吸收剂总浓度。

考虑到液体中一般以电阻率的倒数—电导率 (EC) 表征其导电能力, 且 EC 值与溶液中总离子浓度密切相关, 实验中同时测量溶液的 pH 和 EC 值, 以分别反映吸收溶液的 CO_2 加载程度和总浓度。

在 15~30 °C 温度范围内, 对 $[A]$ 为 0.55~2.20 mol/L, $[Q]/[A]$ 为 0.46~1.00 的溶液进行 pH-EC 测量, 对实验获得的数据进行分析, 得到了 pH-EC 与 $[Q]/[A]$ 、 $[A]$ 的关系, 提出了快速测定 $[A]$ 和 $[Q]/[A]$ 的具体方法。

1 反应机理

氨水吸收 CO_2 过程中的反应为:



反应式 (1) 和式 (2) 在氨水吸收 CO_2 前就达到平衡, 且都是离子反应, 速度很快, 因此对后续反应进程几乎没有影响。

CO_2 在 $8 < pH < 12$ 的碱性溶液中可按式 (4) 进行水合作用^[5]。但氨属于弱电解质, 氨水中 OH^- 很少, CO_2 加载程度增高时, 溶液碱性减弱, OH^- 更少, 使得 CO_2 的水化减弱。而氨基甲酸与碳酸相比是一种相当强的酸, 故 CO_2 被氨水吸收后大部分与氨快速反应生成氨基甲酸根^[6]:



其中只有很少量 CO_2 被缓慢水化, 生成碳酸氢

收稿日期: 2009-09-03 修订日期: 2009-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50876051); 国家教育部科学技术研究重点基金资助项目 (108123)

作者简介: 赵 庆 (1986-), 女, 山西左权人, 清华大学硕士研究生。

根^[5]：

CO₂ + OH⁻ ⇌ HCO₃⁻ (4)

随后,氨基甲酸根水解,产生碳酸氢根：

NH₂COO⁻ + H₂O ⇌ NH₃ + HCO₃⁻ (5)

反应式(4)和式(5)生成的 HCO₃⁻ 在碱性条件下电离,生成 CO₃²⁻：

HCO₃⁻ ⇌ H⁺ + CO₃²⁻ (6)

综上所述,碳化氨水中可能存在 H₂O、NH₃、CO₂、H₂CO₃ 等分子及 NH₄⁺、H⁺、OH⁻、NH₂COO⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 等离子,由实验测量可知,碳化氨水整体呈碱性,经计算,实验条件下,溶解于碳化氨水而未反应的 CO₂ 最多只占总 C 浓度的 1%,因此,忽略体系中含量很低的 CO₂、H₂CO₃ 和 H⁺^[7],即溶液中总氨浓度 [NH₄⁺] + [NH₃] + [NH₂COO⁻] = [A] (mol/L),总碳浓度 [NH₂COO⁻] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻] = [C] (mol/L)。

2 实 验

2.1 实验条件及方法

由戈育芳等人研究得知^[8],当总氨和总碳量一定时,由氨水吸收 CO₂ 和盐配法得到的碳化液体系是等价的。为模拟低浓度氨法脱碳过程中溶液变化过程,配制了不同 [A] 和 [C]/[A] 的碳化氨水共 36 组,在充分溶解(约 1 h)后进行实验。

由于电厂烟气量巨大,主要成分为惰性气体 N₂,压缩能耗和成本较高,通常氨法脱碳在常压下进行^[9]。但常压时 NH₄HCO₃ 在 20 ~ 50 °C 之间为不相称溶解(溶液组成与原始固相组成不一致),部分固相 NH₄HCO₃ 溶解后分解,CO₂ 逸出,溶液为 NH₄HCO₃ 和 NH₃ 的混合物,且温度越高分解越多^[10]。因此,在用去离子水溶解一定量固体 (NH₃)₂CO₃、NH₄HCO₃ (分析纯级,北京现代东方精细化学品有限公司生产)后,利用滴定、元素分析、TOC 等方法同时对溶液进行测定,所得参数如表 1 所示。

表 1 碳化氨水参数

[C]/[A]	[A]/mol · L ⁻¹
0.46	0.55
0.55	0.88
0.65	1.10
0.76	1.32
0.88	1.65
1.00	2.20

根据 You Jeong Kim 等人和郑显玉的研究结论^[11-12],选定氨法吸收工作温度段内 15、18、21、24、27 和 30 °C 作为溶液环境温度,将待测溶液置于恒温水浴中。利用 PHS-3B 型精密 pH 计(误差 ± 0.02 pH)和 HI98188EC 测定仪(精度 ± 0.01 μs/cm 对上述溶液进行测量。

实验结果的准确度和可靠性主要依赖于仪器的测量准确程度。为考察仪器测量稳定性,在 15 °C 时,在 100 min 内连续测量 [A] = 1.10 mol/L, [C]/[A] 为 0.46 的溶液的 EC, EC 值抖动最大幅度小于测量值最小值的 5%;重复测量结果也表明仪器稳定性较好,数据可靠。

2.2 实验结果及分析

实验得到的主要测量结果如图 1 ~ 图 4 所示。

图 1 和图 2 表明,溶液中 [A] 对溶液 pH 值的影响极小, pH 值主要反映 [C]/[A] 的变化。相同温度下,比较相同 [C]/[A]、不同 [A] 的溶液 pH 值,可发现其 pH 值基本相近,变化范围小于 0.2。

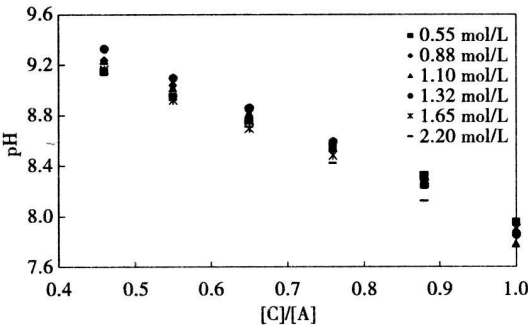


图 1 溶液 pH 值随 [C]/[A] 变化(24 °C, [A] = 0.55、0.88、1.10、1.32、1.65、2.20 mol/L)

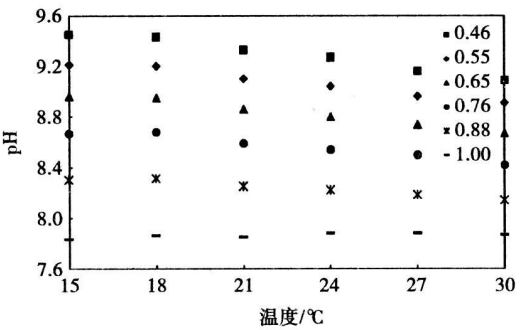


图 2 溶液 pH 值随温度变化([A] = 1.2 mol/L, [C]/[A] = 0.46、0.55、0.65、0.76、0.88、1.00)

目前,由于未查到 NH₂COOH 的电离平衡常数 (K_a),故通过甲酸 (HCOOH) 及其同系物乙酸

(CH₃COOH)对比分析。乙酸中一个 H 被 NH₂ 取代后的产物—甘氨酸(CH₂NH₂COOH)的 K_a 的负对数值(pK_a),如表 2 所示^[13~14]。可见,NH₂ 基团的作用使得甘氨酸的酸性增强,其 pK_a 小于乙酸。同理,推测 NH₂COOH 的 pK_a 小于 NH₂ 取代前的甲酸,即至少小于 3.75。由于电离水解是互逆反应,故 25 ℃ 时 NH₂COO⁻ 水解平衡常数至少大于 10.25。碳化氨水中离子的水解反应方程式为:

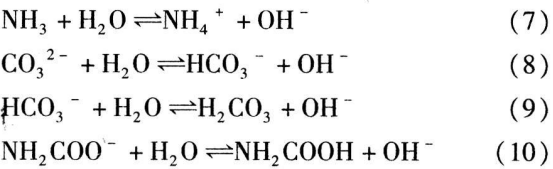


表 2 不同粒子的电离平衡常数(25 ℃)

粒子	pKa
H ₂ CO ₃	6.38
HCO ₃ ⁻	10.25
NH ₄ ⁺	9.24
CH ₃ COOH	4.76
CH ₂ NH ₂ COOH	2.34
HCOOH	3.75
NH ₂ COOH	<3.75

综合表 2 数据可知,当各种粒子构成的纯物质溶液的浓度相同时,碱性强弱比较为:OH⁻ > CO₃²⁻ > HCO₃⁻ > NH₂COO⁻。

当溶液中 [C]/[A] 为 0.46 时,根据 Phillip E 和 Nanping Wen 的研究^[15~16],溶液中各组分浓度含量有如下关系:HCO₃⁻ > NH₂COO⁻ > CO₃²⁻。如图 1 所示,尽管 CO₃²⁻ 的浓度最低,但其碱性要远远强于 HCO₃⁻ 和 NH₂COO⁻。随 [C]/[A] 提高,NH₂COO⁻、特别是 CO₃²⁻ 减少,HCO₃⁻ 浓度大幅度增加,溶液碱性降低,pH 减小。

由文献[17~18]可知,水的离子积随温度而变化。除强酸溶液外,当溶液温度升高后,碱、盐溶液或纯水的 pH 值都要下降。故 [C]/[A] 在 0.9 以下时,碳化氨溶液 pH 值随温度升高而下降。但溶液中 HCO₃⁻ 随 [C]/[A] 增加而增多,温度升高,HCO₃⁻ 水解加剧,产生的 OH⁻ 使碳化氨水整体碱性增强,因此会部分抵消温度对溶液 pH 的下降作用。另外,当 [C]/[A] 为 1 时,pH 会随温度升高略微上升。

如图 3 和图 4 所示,EC 随溶液中 [A] 浓度增加而线性增加,随 [C]/[A] 增加而增加。

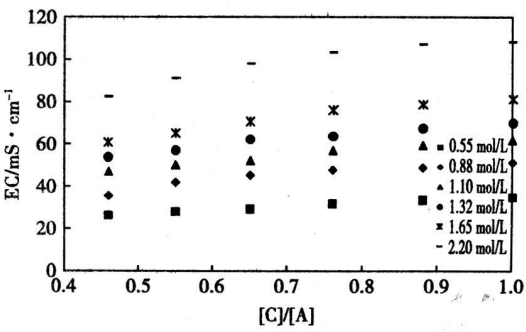


图 3 溶液 EC 值随 [C]/[A] 变化(24 ℃,[A] = 0.55、0.88、1.10、1.32、1.65、2.20 mol/L)

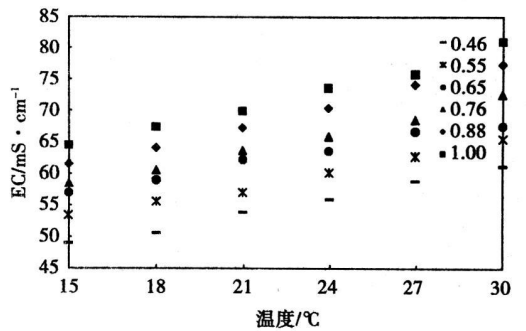


图 4 溶液 EC 值随温度变化([A] = 1.2 mol/L,[C]/[A] = 0.46、0.55、0.65、0.76、0.88、1.00)

溶液的导电能力是由其中离子的种类、浓度和价态所决定的。为说明在浓度无关情况下不同种类离子的导电能力,引入 25 ℃ 水溶液中离子的极限当量电导 Λ_0 (指含有 1 mol 电解质的无限稀释溶液置于相距为单位距离电导池的两个平行电极之间的电导)进行定性解释^[19~20]。

表 3 不同离子极限当量电导 Λ_0 (25 ℃)

离子	$\Lambda_0/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} (\times 10^{-4})$
H ⁺	349.82
NH ₄ ⁺	73.5
CO ₃ ²⁻	72
HCO ₃ ⁻	44.5
OH ⁻	198.6

Λ_0 取决于溶剂性质、离子电荷、温度、压力和离子半径。如图 5 所示,NH₂COO⁻ 和 HCO₃⁻ 结构类似,式量相近(60 和 61),NH₂COO⁻ 和 HCO₃⁻ 的离子半径基本相同,故两者 Λ_0 相同^[21]。

由于 1 mol 的 NH₄⁺ 分别对应 0.5 mol 的 CO₃²⁻ 和 1 mol 的 HCO₃⁻/NH₂COO⁻,折合成极限当量电

导为 36×10^{-4} 和 $44.5\times 10^{-4}\text{ s}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ 可见,仅与 NH_4^+ 相比, CO_3^{2-} 和 $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_2\text{COO}^-$ 对溶液 EC的贡献较小;而 H^+ 、 OH^- 的 Λ_0 尽管较大,但这两种离子与其它离子相比,含量较低,故采用溶液 EC即可间接表征 $[\text{A}]^{[21]}$ 。

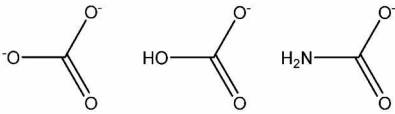


图 5 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 NH_2COO^- 的化学结构式

$[\text{A}]$ 增加会导致溶液中导电离子总数量增加,从而导电能力增强; $[\text{C}]/[\text{A}]$ 增加,即溶液吸收的 CO_2 增多时,溶液中的 CO_3^{2-} 、 NH_2COO^- 逐渐向 HCO_3^- 转化。对应 $[\text{A}]$ 相同的条件下, CO_3^{2-} 的离子极限当量电导小于 $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_2\text{COO}^-$,表明 CO_3^{2-} 的导电能力小于 $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_2\text{COO}^-$,因而随 $[\text{C}]/[\text{A}]$ 增加, CO_3^{2-} 减少, HCO_3^- 增加时, EC也随之增加。

另外,温度升高会引起电解质溶液电离度增加、导电离子增多,离子迁移的动能增大、运动加快,碳化氨水 EC增加。

3 $[\text{A}]$ 、 $[\text{C}]/[\text{A}]$ 的计算方法及验算

为便于使用,将实验结果整理成表 4~表 6和图 6~图 7 的形式。应用中,取一定量低浓度氨法吸收 CO_2 过程中的碳化氨水(处于本研究适用范围内),测量其温度 T 、 pH 和 EC 值,利用 EC 与 $[\text{A}]$ 的关系了解碳化氨水的总脱碳能力;利用 pH 与 $[\text{C}]/[\text{A}]$ 的关系可求出 CO_2 担载量。

3.1 计算方法

(1)测得的 EC 值记为 a ;根据表 4 利用线性插值求出在温度 T 下, $[\text{A}]=0.55\text{ mol/L}$ 溶液的 EC 值并记为 a_0 令 EC 差值 $\bar{y}=a-a_0$ 。

查图 6 及表 5 根据 T 所在的温度区间,取得区间两个温度端点的拟合式, $y_1=k_1x-b_1$ 及 $y=k_2x-b_2$ 对斜率 (k_1 、 k_2) 和截距 (b_1 、 b_2) 进行线性插值,得到 T 温度下的 k 和 b 。

由此,可以得到 T 温度下的 $\bar{y}$ 与 $[\text{A}]$ 倍数 x 的拟合式 $\bar{y}=kx-b$ 代入 $\bar{y}$ 后,将计算得到的 x 乘以 0.55 后即得待测溶液的总氨浓度 $[\text{A}]$ 。

(2)利用测得的 pH 查图 7 及表 6 在此过程

中,仍可能需对温度线性插值,具体步骤可参考上步。得到 $\text{pH}(\bar{y})$ 与 $[\text{C}]/[\text{A}](x)$ 的拟合式 $\bar{y}=kx_2-b$ 代入测得的 pH 值即可解出 $[\text{C}]/[\text{A}]$ 。

表 4 EC 与 T 关系 ($[\text{A}]=0.55\text{ mol/L}$)

温度 / $^{\circ}\text{C}$	EC/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
15	26.753
18	28.137
21	29.463
24	30.715
27	32.013
30	33.428

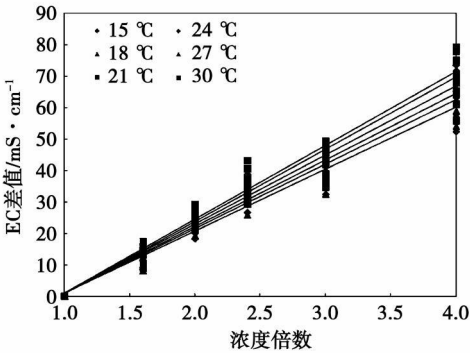


图 6 不区分 $[\text{C}]/[\text{A}]$ 的 EC 差值— $[\text{A}]$ 倍数数值关系

表 5 不区分 $[\text{C}]/[\text{A}]$ 的 EC 差值— $[\text{A}]$ 倍数数值拟合式

温度 / $^{\circ}\text{C}$	拟合直线式	R^2
15	$y_1=20.116x_1-19.179$	0.998 7
18	$y_1=21.005x_1-20.055$	0.998 7
21	$y_1=21.566x_1-20.493$	0.998 1
24	$y_1=22.295x_1-21.219$	0.997 3
27	$y_1=23.233x_1-22.76$	0.998 2
30	$y_1=23.868x_1-23.219$	0.999 0

注: x_1 为 $[\text{A}]$ 倍数; y_1 为测量 EC 值与 a_0 的差值。

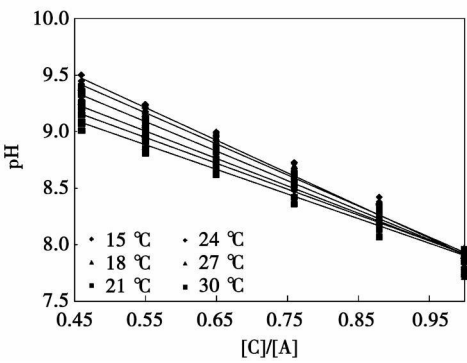


图 7 不区分 $[\text{A}]$ 的 pH — $[\text{C}]/[\text{A}]$

表 6 不区分 [A]₂ 的 pH-[Q]/[A]₂ 拟合式

温度 /℃	拟合直线式	R ²
15	$y_2 = -2.888 \frac{x_2}{2} + 10.80$	0.986
18	$y_2 = -2.747 \frac{x_2}{2} + 10.67$	0.991
21	$y_2 = -2.610 \frac{x_2}{2} + 10.52$	0.995
24	$y_2 = -2.419 \frac{x_2}{2} + 10.33$	0.996
27	$y_2 = -2.282 \frac{x_2}{2} + 10.20$	0.996
30	$y_2 = -2.176 \frac{x_2}{2} + 10.08$	0.997

注: x_2 为 [Q]/[A]₂ 值; y_2 为测量 pH 值。

3.2 方法验算

以 1.065 mol/L [Q]/[A]₂ 为 0.798 的碳化氨水在 24℃ 时测得的 EC(57.48 mS/cm)、pH(8.38) 作为应用实例, 通过上述方法求解, 结果表明, 两者的偏差较小。

表 7 方法计算结果与真值比较

	[A] ₂ /mol·L ⁻¹	[Q]/[A] ₂
实际值	1.065	0.798
计算结果	1.076	0.806
相对偏差 /%	1.04	0.97

4 结 论

(1) 系统测量了 15~30℃, [A]₂ 为 0.55~2.20 mol/L, [Q]/[A]₂ 为 0.46~1.00 的碳化氨水的 pH 和 EC。pH 主要反映 [Q]/[A]₂; 溶液中 [A]₂ 对溶液 pH 值的影响极小; 不同 [Q]/[A]₂ 条件下温度对 pH 的影响不同。EC 主要反映溶液总离子浓度, 间接表征 [A]₂; 随温度升高, EC 基本呈线性上升。

(2) 提出的 [A]₂ 和 [Q]/[A]₂ 的计算方法便于实现, 可快速推算适用范围内未知碳化氨水的浓度和担载程度, 对低浓度氨水吸收 CO₂ 的模拟实验进行快速测量检测。通过测量溶液的简单物理化学参数, 可推知溶液相关参数, 为快速测定其它溶液的参数提供一种新思路。

(3) 依据现有实验结果规律, 只考虑了 pH 与 [Q]/[A]₂、EC 与 [A]₂ 的线性关系, 其相互交叉作用有待进一步考察以减小误差。实际烟气中 SO₂、NO_x 和粉尘对吸收剂体系的影响需要进一步实验研究。

参考文献:

[1] BAIHSUNLING YE H AN CH N Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing [J]. Ind Eng Chem Res 1997, 36: 2490—2493.

[2] YEH JAMES T RESNIK KEVIN P RYGLE KATHY et al Semi batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia [J]. Fuel Processing Technology 2005, 86: 1533—1546.

[3] 张 茂, 赛俊聪, 吴少华, 等. 氨法脱除燃煤烟气中 CO₂ 的实验研究 [J]. 热能动力工程, 2008, 23(2): 191—194.

[4] 谭大志. 溶液法富集 CO₂ 的基础研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2005.

[5] 宁融增. 碳化度 [J]. 纯碱工业, 1984, 2: 30—51—52.

[6] 王 全. 论碳酸化过程的化学反应和反应热 [J]. 纯碱工业, 1999, 5: 26—35.

[7] 郑志胜, 钦淑均, 沈小耀, 等. 低碳化度氨水吸收二氧化碳速率的研究 [J]. 华东化工学院学报, 1984, 2: 137—145.

[8] 李 希, 戈育芳. 碳化氨盐水气液平衡数据的测定及其热力学模型 [J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(3): 268—272.

[9] 张 昀, 李振中, 李成之, 等. 电站烟气中 CO₂ 减排新技术双重效益的研究 [J]. 现代电力, 2002, 19(3): 1—7.

[10] 丹阳化肥厂. 碳化法合成氨流程制碳酸氢铵——碳化 [M]. (第 2 版). 北京: 化学工业出版社, 1982.

[11] YOU JEONG KM JONG KYUN YOU WON H HONG Characteristics of CO₂ absorption into aqueous ammonia [J]. Separation Science and Technology 2008, 43: 766—777.

[12] 郑显玉. 氨法回收电厂烟气中二氧化硫二氧化碳的试验研究 [D]. 北京: 清华大学, 2002.

[13] SW LIA G 自动电位滴定 [M]. 高 立, 译. 北京: 原子能出版社, 1985.

[14] 姚允斌, 解 涛, 高英敏. 物理化学手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

[15] HOLMES PHILLIP E NAAZ MONA POLING BRUCE E Ion concentrations in the CO₂-NH₃-H₂O system from 13C NMR spectroscopy [J]. Ind Eng Chem Res 1998, 37(8): 3281—3287.

[16] WEN NNAPNG BROOKER MURRAY H Ammonium carbonate, bicarbonate and carbamate equilibria: a raman study [J]. J Phys Chem 1995, 99(1): 359—368.

[17] 胡金臣. 温度对溶液 pH 值影响的探讨 [J]. 化学教学, 2003, 4: 48—49.

[18] 徐星汉. 温度对酸碱溶液 pH 值的影响 [J]. 纸和造纸, 1989, 1: 39—40.

[19] 王淑兰. 物理化学 [M]. (第 3 版). 北京: 冶金工业出版社, 2007.

[20] 姚允斌, 解 涛, 高英敏. 物理化学手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

[21] PEIK E JAMES E JOHN CONCANNON P MANLEY DAVID B et al Product distributions in the CO₂-NH₃-H₂O system from fluid conductivity measurements [J]. Ind Eng Chem Res 1992, 31: 2209—2215.

sional combustion furnace coal for use in power plants

碳化氨水中碳/氨含量快速测定方法 = A Method for Quickly Determining the Carbon/ammonia Content in Carbonized Ammonia [刊, 汉] / ZHAO Qing WANG Shujuan CHEN Canghe et al (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering Thermal Energy Engineering Department Tsinghua University Beijing China Post Code 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25 (5). — 529 ~ 533

The ammonium carbonate and bicarbonate at an analytic purity were used to prepare carbonized ammonia with different total ammonia concentrations $[A]$ and CO_2 load-carrying degrees $[C]/[A]$. $[A]$ was determined as 0.55, 0.88, 1.10, 1.32, 1.65 and 2.20 mol/L respectively and $[C]/[A]$, 0.46, 0.55, 0.65, 0.76, 0.88 and 1.00 respectively. When the solutions under discussion were 15, 18, 21, 24, 27 and 30 °C respectively, their pH values and electrical conductivities were measured simultaneously. The test results show that the pH value of the carbonized ammonia mainly reflects $[C]/[A]$ while the electrical conductivity mirrors $[A]$. Through an analysis of the test data, the relationships between the pH value and electrical conductivity as well as between $[C]/[A]$ and $[A]$ were obtained. To this end, a method for quickly obtaining $[A]$ and $[C]/[A]$ by measuring the pH value and electrical conductivity of the carbonized ammonia at the sampling temperature was proposed. The method under discussion is applicable for carbonized ammonia at a temperature from 15 to 30 °C of which $[A]$ is 0.55 to 2.20 mol/L and $[C]/[A]$ is 0.46 to 1.00. The foregoing can provide a convenient and quick measurement and monitoring means for a test of CO_2 absorption by using ammonia at a low concentration. Key words: carbonized ammonia, CO_2 load-carrying degree, pH value, electrical conductivity

氧载体 $CaSO_4$ 与 CO 的化学链循环试验研究 = Experimental Study on the Chemical Chain Cycle of Oxygen Carrier $CaSO_4$ and CO [刊, 汉] / ZHANG Lu (National Key Laboratory on Coal Combustion Central China University of Science and Technology Wuhan China Post Code 430074), ZHU Yicheng (College of Thermal Energy Engineering Shandong Architectural University Jinan China Post Code 250101) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25 (5). — 534 ~ 538

With a nonmetal $CaSO_4$ serving as an oxygen carrier, studied on a fixed bed reactor was the circulation reactivity of $CaSO_4$ and CO/air at 950 °C. During the reaction, the constituents of the exhaust gas produced were recorded and analyzed. The solids remained after the reaction were collected and a characteristic analysis was performed by using XRD (X-ray diffraction) and FSEM (fast scanning electron microscope) etc. The authors concluded that at 950 °C, the reaction of $CaSO_4$ and CO mainly produces CaS in its reduction reaction stage and an extremely small quantity of CaO. Furthermore, no carbon deposition phenomenon emerges. Gas SO_2 is mainly generated in the initial stage of the oxidation reaction. When the oxygen volumetric concentration reaches 4%, the maximum SO_2 volumetric concentration can hit 0.5%. The characteristic analysis shows that $CaSO_4$ boasts very good mechanical properties and the capability to resist agglomeration and sintering but a poor continuous cycling capacity. Key words: chemical chain combustion, fixed bed reactor, $CaSO_4$, carbon deposition, SO_2 release