

基于钙基的吸收增强式水气变换反应实验研究

刘 洋 李振山 蔡宁生

(清华大学 热能工程系 北京 100084)

摘 要: 利用 CaO 能同时催化水气变换反应和吸收 CO₂ 的双功能特性,在流化床反应器上进行了基于钙基 CO₂ 吸收剂的吸收增强式水气变换过程的实验,研究了反应温度、H₂O/CO 比对水气变换反应的影响,讨论了石灰石对水气变换的催化作用,分析吸收剂循环反应活性下降特性并进行了乏吸收剂水蒸气活化改性实验。实验结果表明,在 400 ~ 600 °C 范围内,升高温度同时提高 CaO 的催化和 CO₂ 实验吸收能力。增加 H₂O/CO 比例有利于水气变换反应中 CO 转化率的提高,但当 H₂O/CO 比例高于 2 时,水蒸气对水气变换的促进作用减弱。石灰石只有在高于 700 °C 时才体现出一定的催化效果。钙基吸收剂催化活性和 CO₂ 吸收能力均随循环次数的增加而下降,通过水蒸气活化可以部分恢复 CaO 反应活性,提高钙基吸收剂在吸收增强式水气变换循环过程中的利用效果。

关 键 词: 吸收增强式水气变换; 石灰石; CO₂ 吸收剂; 催化剂; 流化床

中图分类号: TK123 文献标识码: A

引 言

水气变换反应广泛应用于甲烷蒸气重整、生物质气化、生产氨、甲醇和其它化工产品^[1~5],同时也是气化过程中一个重要反应。文献[6]提出新型煤气化方法,即在传统气化炉中加入煅烧后石灰石,吸收水气变换反应生成的 CO₂,打破了传统的热力学限制,明显提高 CO 的转化率和 H₂ 浓度,同时 CaO 还可以有效吸收 H₂S 和 HCl 等酸性气体以净化合成气。在再生反应器中,经过煅烧反应可以生成高浓度的 CO₂,有利于 CO₂ 的压缩和利用。

近些年来,许多研究者对吸收增强式水气变换反应展开一步研究。文献[7]研究了水气变换和碳酸化反应的共同作用以及反应温度、压力和合成气组分对反应的影响。Muller 等人在此基础上对 4 种不同吸收剂进行了测试,发现了 CaO 的双功能特

性^[8]。文献[9]研究了在高温条件下获取高纯度的氢气,同时脱除 CO₂、H₂S 及 HCl。文献[10]研究了在 CaO 吸收剂和水气变换催化剂存在的条件下制氢过程同时脱除污染物。文献[11]研究了使用白云石作为吸收剂反应过程。文献[12]研究了在没有催化剂的条件下制氢反应的最优过程。文献[13]发现白云石对水气变换反应有催化作用,并认为煅烧后白云石起催化作用的成份可能是 MgO。

之前的研究中,大部分学者将天然钙基吸收剂作为 CO₂ 的吸收剂与水气变换催化剂混合使用,且使用固定床作为反应器,主要侧重于概念验证。本研究探讨的只有石灰石存在条件下水气变换反应,即 CaO 既作为 CO₂ 吸收剂又作为水气变换反应的催化剂时的反应特性。重点关注反应温度、H₂O/CO 比对水气变换反应的影响,讨论石灰石对水气变换的催化作用。针对随循环次数增加煅烧石灰石的催化和吸收效果不断减弱的问题,提出利用水蒸气活化的方法恢复 CaO 的反应活性,并通过实验进行了对比和分析。

1 实验介绍

1.1 流化床实验

实验采用内径 30 mm、长度 1 200 mm 的石英玻璃管作为反应器。每次实验将 60 ± 0.000 3 g 石灰石倒入流化床反应器中,由加热炉内热电偶控制加热温度。流量控制器控制进入反应器的 CO 和 N₂ 的流量,高压平流泵精确控制给水流量。将平流泵出口至反应器入口管路缠上伴热带,把水加热成蒸汽并与 CO 和 N₂ 混合,混合气体被预热到 180 °C 再通入反应器。石英反应器出口缠上伴热带并保持在 100 °C,防止水蒸气冷却重新进入反应器。反应后的气流通过沉降室和过滤器净化之后,气体进入凝

收稿日期: 2012-08-10; 修订日期: 2012-10-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51061130535)

作者简介: 刘 洋(1977-),男,辽宁沈阳人,清华大学博士研究生。

结器脱除水分,最后利用烟气分析仪 (Signal 9000MGA) 在线测量气体中 CO 和 CO₂ 的浓度。数据采集系统记录反应器出口气流浓度,整个实验系统如图 1 所示。反应条件为: 煅烧反应温度为 850 °C, 煅烧过程通入 N₂ 的流量为 0.927 L/min。煅烧完成后将反应器温度分别降到 400、500 和 600 °C, 反应温度稳定后通入 1.44 L/min 的混合气体, 其中包括 10% 的 CO、20% 的水蒸气, 氮气作为平衡气体。在研究 H₂O/CO 比对水气变换影响时, 保持 CO 浓度不变, 调整水蒸气浓度分别为 5%、7%、10%、20% 以及 40%。煅烧和碳酸化时间由反应器出口气体中 CO₂ 的浓度决定: 当烟气分析仪检测 CO₂ 浓度下降到零时煅烧结束; 当检测到 CO 浓度接近入口浓度且没有明显变化时水气变换反应结束。流化常数 U/U_{mf} 在 3~5 之间, U 是实际气流速度, U_{mf} 是最小流化速度。 U_{mf} 由反应温度、流化气体组成和吸收剂颗粒密度等因素决定。

在进行吸收增强式水气变换循环反应及水蒸气活化实验中, 在第 20 次循环煅烧后及第一次活化煅烧后, 分别取出 1.05 和 1.23 g 吸收剂进行氮吸附测试。每次活化时, 在 850 °C 将床料煅烧, 然后降温到 150 °C, 待温度稳定后通入 N₂ (200 mL/min) 和水蒸气 (200 mL/min) 的混合气活化 2 h。活化后关闭水蒸气通路, 在纯 N₂ 气氛下将流化床反应器升温至 850 °C 煅烧。当出口气体中不含水蒸气时降温至 600 °C, 进行吸收增强式水气变换循环实验。

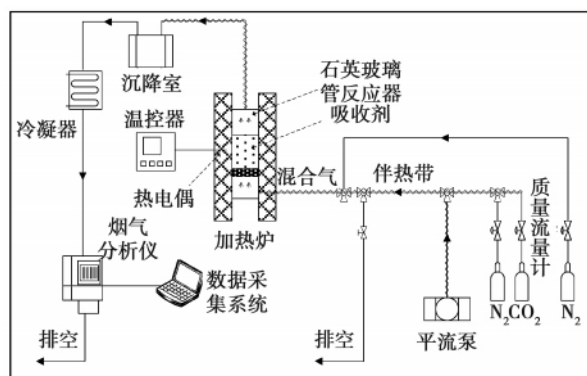


图 1 实验系统图

Fig. 1 Schematic diagram of the test system

1.2 钙基吸收剂

实验采用的是燕山山脉的妙峰山石灰石, 大块的石料在破碎机中破碎, 然后用标准筛筛分成粒径在 200~500 μm 范围的颗粒。表 1 列出了采用了 X

射线荧光光谱仪 (型号为 Rigaku ZSX Primus II) 测量的样品的元素质量百分组成。采用 Micromeritics ASAP 型氮吸附仪测定固体样品比表面和孔径分布。在循环实验过程中, 利用扫描电镜 (JSM-6460LV) 观察样品表面形貌变化。

表 1 石灰石成份组成 (wt%)

Tab. 1 Limestone composition (wt%)

成份	含量
SiO ₂	11.32
Al ₂ O ₃	0.67
TFe ₂ O ₃	0.27
CaO	52.66
MgO	1.64
K ₂ O	0.15
Na ₂ O	<0.01
MnO	0.008
TiO ₂	0.02
P ₂ O ₅	0.23
LOI	42.95
Total	99.92

2 实验结果与讨论

2.1 温度对吸收增强式水气变换的影响

由于不锈钢反应器对水气变换反应有催化效果, 因此首先进行了石英反应器空管实验。在 400 到 600 °C 的温度范围内通入 CO 及水蒸气, 出口 CO₂ 浓度为零且 CO 浓度迅速增加到入口浓度, 表明石英反应器没有对水气变换反应产生催化作用。

图 2 显示了添加石灰石后反应温度从 400 °C 增加到 800 °C 时 CO 和 CO₂ 出口浓度变化。在 400 °C 时, CO 和水蒸气混合通入反应器, CO 的浓度迅速升高到 3.3%。而 CO₂ 浓度接近零, 表明反应产生的 CO₂ 气体完全被吸收。在 500 °C 时, 其出口气流浓度变化曲线类似于 400 °C 时的浓度曲线, 只是初始 CO 浓度降低到 2.2%, 意味着提高温度增强了煅烧石灰石对水气变换反应的催化效果。而在 600 °C 时煅烧石灰石显示的催化能力和吸收能力与低温相比明显不同。CO 浓度低于 1% 的时间超过 3 000 s; 而 CO₂ 浓度低于 0.5% 的时间超过 7 000 s, 之后稳定于 2%。在 3 000 到 7 000 s 阶段 CO₂ 浓度保持稳定, 而 CO 浓度逐渐增加, 这说明虽然 CaO 仍然有效

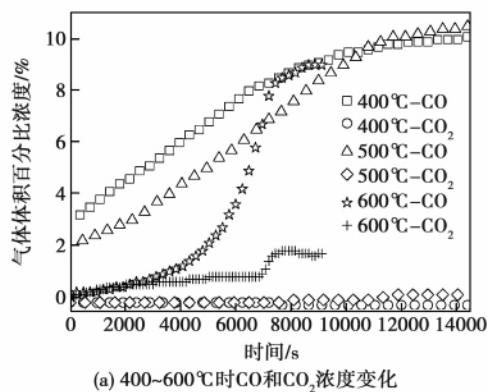
吸收 CO_2 ,但煅烧石灰石对水气变换反应的催化作用随碳酸化的进行不断减弱。当实验温度提高到 $700\text{ }^\circ\text{C}$, CO 初始稳定浓度提高到 1.4% ,这是由于提高反应温度抑制了放热的水气变换反应 ,降低了 CO 转化率。温度提高同时抑制了碳酸化反应 ,降低了碳酸化反应速率。这使得水气变换反应生成的 CO_2 无法得到有效吸收 ,起始浓度达到了 4% 。随着碳酸化反应的进行 ,催化效果明显下降 , CO 浓度在 4.9% 时达到稳定。在此过程中 , CaO 吸收 CO_2 的能力也逐渐下降 ,导致 CO_2 浓度不断增加 ,最终在 5.4% 处达到稳定。当试验温度提高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时 , CO 和 CO_2 浓度迅速增加到 2.5% 和 7.5% 后稳定下来。根据碳酸化反应平衡分压计算只有高于 21% CO_2 浓度时才会发生碳酸化反应 ,在此温度下水气变换生成的 CO_2 完全被释放出来无法被 CaO 吸收。从图2中可以看出 ,煅烧的石灰石在吸收增强式水气变换过程中既作为催化剂又作为 CO_2 吸收剂。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 CO 转化率高于 90% 的时间超过 $3\,000\text{ s}$,而且反应气氛中的 CO_2 含量低于 0.3% 。在没有催化剂的条件下实现了良好的水气变换反应的吸收增强效果 ,避免了催化剂和吸收剂分离、破碎以及失活等问题。同时 ,天然石灰石的价格在 $90\sim 120\text{ 元/t}$ 而且分布广泛 ,因此将石灰石应用于吸收增强式水气变换反应具有良好的经济性。

对比不同温度下吸收增强式水气变换反应可以发现 ,温度同时影响了煅烧石灰石的水气变换和碳酸化效果。由于两个反应都是放热反应 ,因此提高温度有利于提高反应速率 ,但当温度提高到一定程度后会抑制反应的进行 ,对于吸收增强式水气变换存在一个最佳温度范围($\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$) ,使得 CO 转化率最高并且有效吸收气体中 CO_2 。同时可以在反应器中布置受热面产生蒸汽 ,以发电或供热方式回收这部分热量 ,因此具有较高的能量利用效率。

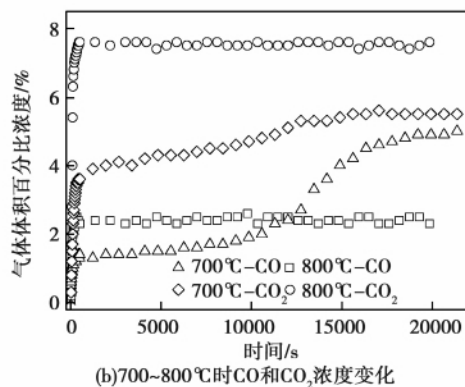
2.2 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 摩尔比及 CaCO_3 的影响

其它条件相同时 , $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 摩尔比明显影响 CO 转化率和穿透时间 ,图3显示了不同的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比反应器出口气体浓度随反应时间的变化规律。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比为 $1:2$ 时 ,即 CO 流量是水蒸气的 2 倍 ,从图中看到 CO 的转化率在穿透前阶段为 50% ,也就是几乎所有的水蒸气参与水气变换反应 ,穿透时间也达到了最长的 $6\,000\text{ s}$ 。当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比从 $7:10$, $1:1$ 提高到 $2:1$,穿透前 CO 转化率分别为 75% ,

90% 和 95% , H_2/CO 比分别为 $3:1$, $9:1$ 和 $20:1$,而穿透时间分别降低到 $4\,000\text{ s}$, $3\,000\text{ s}$ 和 $2\,500\text{ s}$ 。提高 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比到 $4:1$ 时 ,可以明显看到对水气变换的促进作用并不明显。如果吸收增强水气变换反应目的是获取高纯度的 H_2 ,那么仅用天然石灰石同时作为催化剂和吸收剂则需要足够多的床料量。而如果目标是合成甲烷 ,则不需要实现 CO 的高转化率 ,调整 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 可以有效的调节 CO 转化率 ,进而调整 H_2/CO 比例 ,有利于甲烷化反应发生。



(a) $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO 和 CO_2 浓度变化



(b) $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO 和 CO_2 浓度变化

图2 在 CO_2 吸收剂存在条件下温度对 CO 转化率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on CO conversion rate in the presence of CO_2 sorbent

2.3 吸收剂循环反应特性及水蒸气活化改性研究

CaO 吸收 CO_2 以后 ,生成的 CaCO_3 需要在再生反应器中煅烧以生成 CaO ,以便循环使用。图4显示了循环反应过程中 ,水气变换转化能力与吸收剂捕集 CO_2 能力随循环次数的变化规律。水气变换能力与吸收 CO_2 能力分别用单位煅烧吸收剂质量对应的发生水气变换的 CO 摩尔数以及吸收的 CO_2 的摩尔数来表示。在第1次循环过程中 ,由于天然石灰石的吸收增强作用 ,使得每单位煅烧吸收剂质量对

应转化的 CO 摩尔数与吸收 CO₂ 的摩尔数分别为 14.63 和 12.58 mol/kg。在 20 次循环后, CO 摩尔数与吸收 CO₂ 的摩尔数分别降到了 4.05 和 3.51 mol/kg。这进一步印证了煅烧石灰石的催化能力和吸收 CO₂ 能力均随循环进行不断减弱。在第 20 次循环完成后进行了水蒸气活化, 第 21 次循环的水气变换和吸收 CO₂ 能力增加到 8.84 和 6.16 mol/kg, 出现明显的提升。随着循环次数的增加, 水蒸气活化的作用不断减弱。而在 25 次和 30 次循环活化后, 水气变换和吸收 CO₂ 能力又有明显的恢复。

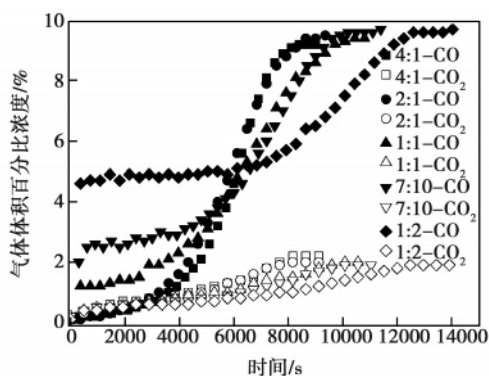


图3 H₂O/CO 比对出口气体浓度的影响

Fig. 3 Effect of H₂O/CO ratio on the gas concentration at the outlet

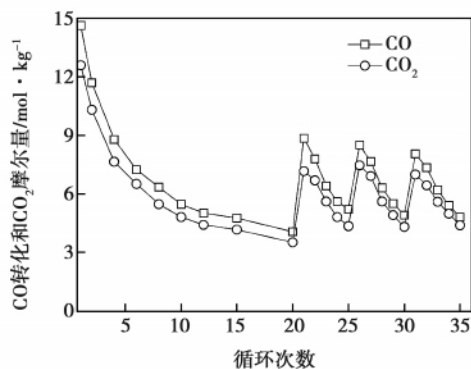


图4 循环过程中 CO 转化及 CO₂ 吸收能力变化

Fig. 4 Change of CO conversion and CO₂ absorption capacity during the cycling process

通过孔圆柱模型测得的孔容积(小于 150 nm 的孔)以及宏观总比表面积测量发现,这两个参数随着循环次数的增加迅速下降,从第一次的 0.16 mL/g 和 35.8 m²/g,下降到 20 次循环后的 0.04 mL/g 和 10.7 m²/g。在进行第一次水蒸气活化煅烧

后,孔容积和比表面积分别提高到 0.11 mL/g 和 28.8 m²/g。这显示了通过水蒸气活化以及随后的再煅烧可以部分恢复孔容积和表面积。

图 5 显示了采用水蒸气活化前后石灰石表面形貌变化。从图 5(a) 可以看出 20 次循环煅烧后,样品表面的孔隙主要由直径大于 150 nm 的孔隙组成,降低了可供反应的表面积,这成为钙基吸收剂性能下降的主要原因。石灰石颗粒由晶粒组成,晶粒之间由较大的缝隙(大约 1 μm)分割开。晶粒内部由众多微粒构成,由于多次循环,石灰石的微粒烧结严重,使得微粒之间的孔隙明显减少。图 5(b) 显示了第一次水蒸气活化后石灰石样品表面变化,可以看到孔隙明显增多。这是由于水蒸气活化反应使得 Ca(OH)₂ 产物深入到石灰石颗粒内部,经过煅烧产生良好的孔隙结构,促进了随后的碳酸化反应。从图中可以看到在晶粒表面出现明显裂缝,这使得反应气体更容易进入颗粒内部,促进反应速率和转化率的提高。

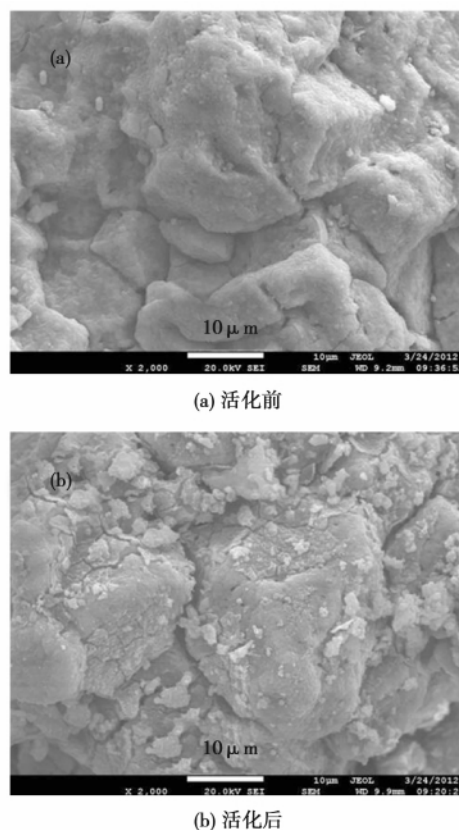


图5 20 次循环后煅烧石灰石的形貌
Fig. 5 Morphology of limestone calcined after 20 cycles

3 结 论

(1) 煅烧的石灰石在水气变换过程中既作为催化剂又作为 CO_2 吸收剂, 避免了使用传统水气变换催化剂所带来的分离、破碎以及失活等问题。

(2) 温度同时影响了煅烧石灰石的催化和碳酸化效果。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO 转化率高于 90% 的时间超过 3 000 s, 而 CO_2 浓度低于 0.5% 的时间超过 7 000 s。提高温度有利于提高反应速率, 但当温度提高到一定程度后会抑制反应的进行, 因此吸收增强水气变换存在一个最佳温度范围($\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$) 使得 CO 转化率最高并且有效吸收气体中 CO_2 。

(3) 提高 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比有利于水气变换反应 CO 转化率的提高。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比例分别为 1:2, 7:10, 1:1 和 2:1 时, CO 的转化率分别为 50%, 75%, 90% 和 95%。当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比例高于 2 时, 水蒸气对水气变换的促进作用减弱。

(4) 循环反应过程中, CO 转化能力和 CO_2 吸收能力都随循环次数的增加逐渐下降。通过水蒸气活化以及随后的再煅烧可以部分恢复孔容积和表面积, 水气变换和吸收 CO_2 能力又有明显的恢复。采用水蒸气活化的方法充分利用了多次循环性能下降的乏吸收剂, 增加了水气变换的经济性。

参考文献:

- [1] Hufton J R, Mayorga S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production[J]. *AIChE Journal*, 1999, 45(2): 248–256.
- [2] Chun Y N, Song H W. Hydrogen-rich gas production from biogas reforming using plasmatron[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 123–127.
- [3] Han C, Harrison D P. Multicycle performance of a single-step process for H_2 production[J]. *Separation Science and Technology*, 1997, 32(1–4): 681–697.
- [4] Yeragi D C, Pradhan N Cl. Low-temperature water-gas shift reaction over Mn-promoted $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2006, 112(3–4): 139–148.
- [5] Mendes D, Chibante V. Determination of the low-temperature water-gas shift reaction kinetics using a Cu-based catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(22): 11269–11279.
- [6] Lin S Y, Harada M. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification[J]. *Fuel*, 2002, 81(16): 2079–2085.
- [7] Han C, Harrison D P. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen[J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(24B): 5875–5883.
- [8] Muller C R, Pacciani R. Investigation of the enhanced water gas shift reaction using natural and synthetic sorbents for the capture of CO_2 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(23): 10284–10291.
- [9] Fan L, Li F. Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes[J]. *Particuology*, 2008, 6(3): 131–142.
- [10] Ramkumar S, Iyer M V. Calcium looping process for enhanced catalytic hydrogen production with integrated carbon dioxide and sulfur capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(3): 1716–1729.
- [11] Harrison D, Han Cl. A calcium oxide sorbent process for bulk separation of carbon dioxide, advanced coal-fired power system [C]//Morgantown: 95 Review Meeting, 1995.
- [12] Ramkumar S, Fan L S. Calcium looping process (CLP) for enhanced noncatalytic hydrogen production with integrated carbon dioxide capture[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(8): 4408–4418.
- [13] Bretado M A E, Vigil M D D. Hydrogen production by absorption enhanced water gas shift (AEWGS) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 12083–12090.
- [14] Baker E H. Calcium oxide-carbon dioxide system in pressure range 1–300 atmospheres [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1962, 27(FEB): 464.
- [15] Li Z S, Fang F. Effect of Temperature on the carbonation reaction of CaO with CO_2 [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2473–2482.
- [16] Grasa G S, Abanades J C. CO_2 capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(26): 8846–8851.
- [17] Manovic V, Anthony E J. CO_2 looping cycle performance of a high-purity limestone after thermal activation/doping[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(5): 3258–3264.
- [18] Sun P, Lim J. Cyclic CO_2 capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling [J]. *AIChE Journal*, 2008, 54(6): 1668–1677.

(丛敏编辑)

ed with R141b serving as the working medium for flue gases at 300 to 450 °C a CORC power generation system can be adopted. Due to the thermal efficiency ,energy efficiency and power of a steam organic Rankine cycle being higher than those of the traditional steam Rankine cycle and such a cycle capable of effectively lowering the negative pressure of the working medium in the condenser for heat sources at a temperature higher than 450 °C a steam organic Rankine cycle can be used to replace the traditional steam Rankine cycle. **Key words:** intermediate and low pressure Rankine cycle power generation system organic working medium

480 t/h 循环流化床锅炉飞灰特性的试验研究 = **Experimental Study of the Fly Ash Characteristics of a 480 t/h Circulating Fluidized Bed Boiler** [刊, 汉] LIU Xing-guo ,LIU Hai-yu ,JIN Yan (College of Electrical and Power Engineering ,Taiyuan University of Science and Technology ,Taiyuan ,China ,Post Code: 030024) ,ZHANG Zong-heng (China Coal Pingshuo Electric Power Engineering Co. Ltd. ,Shuozhou ,China ,Post Code: 036800) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2013 28(3) . -262 ~266

With a 480 t/h circulating fluidized bed boiler serving as the object of study ,through various tests ,investigated was the influence of coal feed characteristics ,total air quantity ,primary air quantity and the pressure in the air chamber on the flying ash characteristics and microscopically analyzed were the flying ash characteristics. The test results show that the carbon content of the flying ash will exhibit the peak value characteristics with the distribution of the particle diameters and when the particle diameter of the flying ash is 37 μm ,the carbon content of the flying ash will attain its maximum value. At a load below 100 MW ,when the oxygen content at the outlet of the economizer increases from 3.5% to 4.5% ,the carbon content of the flying ash will decrease by about 3% . When the primary air quantity decreases from $15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ to $14 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$,the carbon content of the flying ash will decrease by around 2% . When the air pressure goes up from 8 kPa to 12 kPa ,the carbon content of the flying ash will decrease by about 4% . The characteristic results of the surface structure and pore structure of the flying ash obtained by using a scanning electronic microscope (SEM) show that the pore characteristics of the flying ash in various particle diameter sections display gradual change characteristics ,which is in agreement with the particle diameters and carbon content distribution characteristics of the flying ash. **Key words:** circulating fluidized bed boiler ,operating parameter ,flying ash ,particle diameter distribution ,pore structure

基于钙基的吸收增强式水气变换反应实验研究 = **Experimental Study of the Absorption Intensified Type Water-gas Conversion Reaction Based on a Calcium-base Absorbent** [刊, 汉] LIU Yang ,LI Zhen-shan ,CAI Ning-sheng (Department of Thermal Energy Engineering ,Tsinghua University ,Beijing ,China ,Post Code: 100084) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2013 28(3) . -267 ~271

To use CaO can achieve dual functional characteristics i. e. not only catalyze the water gas conversion reaction but also absorb CO₂. In a fluidized bed reactor conducted was an absorption intensified type water-gas conversion reaction based on a calcium-base CO₂ absorbent and studied was the influence of the reaction temperature and H₂O/CO ratio on the water-gas conversion reaction. Furthermore the catalytic action of the limestone on the water-gas conversion and the activity degradation characteristics of the absorbent circulation reaction were described with the exhaust absorbent being activated and denatured by steam. The test results show that in a temperature range from 400 °C to 600 °C to increase the temperature can both enhance the catalytic action of CaO and the absorption capacity to CO₂. To increase the H₂O/CO ratio is contributive to the enhancement of the CO conversion rate in the water-gas conversion reaction. However when H₂O/CO ratio is above 2 the promotion action of the steam on the water-gas conversion will be weakened. The limestone can play a certain catalytic role only when the temperature is higher than 700 °C. The catalytic activity of the calcium-base absorbent and the absorption activity to CO₂ will be degraded with an increase of the recycling frequency. To activate it by using steam can partially restore the reaction activity of CaO and enhance the utilization effectiveness of the calcium-base absorbent in the absorption intensified type water-gas conversion and circulation process. **Key words:** absorption intensified type water-gas conversion limestone carbon dioxide absorbent catalyst fluidized bed

L 型进渣阀进渣特性试验研究 = **Experimental Study of the Slag Admission Characteristics of a L Type Slag Inlet Valve** [刊, 汉] HU Qing, LU Xiao-feng, GAN Lu, WANG Quan-hai (Education Ministry Key Laboratory on Low Grade Energy Source Utilization Technology and System, Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400044) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2013 28(3). - 272 ~ 275

On a L type slag inlet valve semi-industrial test rig experimentally studied were the slag admission characteristics of a slag inlet valve when the apparent slag induced air speed ranges from 0 to 25 m/s the insertion depth proportion of the slag-induced air tube is between 0 and 0.6 the pressure in the header is in a range from 0.05 to 0.15 MPa and the particle diameter of the test material from 1.32 to 2.22 mm. The test results show that with an increase of the apparent slag induced air speed the slag inlet speed at the slag inlet valve will first increase and then decrease, it will decrease with an increase of the insertion depth proportion of the slag induced air tube and the average particle diameter of the test material and will increase with an increase of the pressure in the header. Moreover the correlation formula controlling the slag admission characteristics was also obtained. The values calculated by using the correlation formula are in relatively good agreement with those measured thus the formula can be used to guide the regulation of the slag inlet valves. **Key words:** L valve average particle diameter slag inlet speed