

## 电石渣掺杂改性制备高稳定CO<sub>2</sub>吸附剂及其性能研究

赵美鑫<sup>1</sup>, 耿一琪<sup>1</sup>, 刘世军<sup>2</sup>, 张亚斌<sup>1\*</sup>, 郭彦霞<sup>1</sup>

(1. 山西大学 环境与资源学院 CO<sub>2</sub>减排与资源化利用教育部工程研究中心, 山西 太原 030006;

2. 山西石器时代新材料科技有限公司, 山西 吕梁 033000)

**摘要:**本文以电石渣为钙源, 利用柠檬酸作为有机酸改性剂, 同步掺杂硝酸铝的方法制备了一种抗烧结钙基吸附剂。利用X-射线衍射、氮气吸附和扫描电子显微镜对材料进行表征分析, 使用热重分析仪进行CO<sub>2</sub>循环吸附性能测试。结果表明, 相比p-CS、SG-CS吸附剂, 掺杂质量分数为10% Al的CS90A10吸附剂可观察到明显的Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>衍射峰, 具有更丰富的介孔结构、更大比表面积(9.59 m<sup>2</sup>/g)和孔容(0.017 m<sup>3</sup>/g)。由于CaO堆积颗粒含有大量高稳定惰性骨架成分Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 使得CS90A10吸附剂具有良好的抗烧结能力, 经过30次长循环后吸附剂微观形貌和孔结构基本保持稳定, CO<sub>2</sub>吸附量仅比初次循环下降0.2 g/g, 仍可达0.33 g/g, 碳酸化转化率达54.97%, 显示了较高的结构和吸附性能稳定性。

**关键词:**电石渣; 掺杂改性; 孔隙率; CO<sub>2</sub>吸附性能; 抗烧结

中图分类号: X781 文献标志码: A 文章编号: 0253-2395(2025)04-0806-09

## Fabrication and Performance of High-stability CO<sub>2</sub> Absorbent Prepared by Doping and Modification of Carbide Slag

ZHAO Meixin<sup>1</sup>, GENG Yiqi<sup>1</sup>, LIU Shijun<sup>2</sup>, ZHANG Yabin<sup>1\*</sup>, GUO Yanxia<sup>1</sup>

(1. Engineering Research Center of Ministry of Education for CO<sub>2</sub> Emission Reduction and Resource Utilization, School of Environment and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Shanxi Stone Age New Materials Technology Co., Ltd, Lüliang 033000, China)

**Abstract:** In this paper, the anti-sintering absorbent was prepared by using carbide slag as calcium source, citric acid as modifier, and aluminum nitrate as dopant. The materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. The cyclic adsorption properties of CO<sub>2</sub> were tested by thermogravimetric analyzer. The results show that compared with p-CS and SG-CS adsorbents, CS90A10 adsorbent doped with a mass fraction of 10% Al can observe obvious Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> diffraction peak, and have more mesoporous structure, larger specific surface area (9.59 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (0.017 m<sup>3</sup>/g). Due to the presence of a large amount of highly stable inert skeleton component Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in the accumulated granules of CaO, the CS90A10 adsorbent exhibits excellent anti-sintering ability. After 30 long cycles, the microscopic morphology and pore structure of the adsorbent remained basically unchanged, and the CO<sub>2</sub> adsorption capacity only decreased by 0.2 g/g compared to the initial cycle, still reaching 0.33 g/g. The carbonation conversion rate was 54.97%, showing high structural and adsorption stability.

**Key words:** carbide slag; doping and modification; porosity; CO<sub>2</sub> absorption performance; sintering resistance

收稿日期: 2024-02-29; 接受日期: 2024-06-06

基金项目: 吕梁市科技计划(2021RC-2-12); 国家自然科学基金(22278254)

作者简介: 赵美鑫(1999-), 女, 山西吕梁人, 硕士研究生, 研究方向为CO<sub>2</sub>矿化。E-mail: zhaomx2024@163.com

\* 通信作者: 张亚斌(ZHANG Yabin), E-mail: zhangyabin@sxu.edu.cn

引文格式: 赵美鑫, 耿一琪, 刘世军, 等. 电石渣掺杂改性制备高稳定CO<sub>2</sub>吸附剂及其性能研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2025, 48(4): 806-814. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2014118.

## 0 引言

随着全球工业化发展进程加快,煤炭、石油等化石燃料的燃烧释放大量 CO<sub>2</sub>,这对全球气候和环境造成了严重影响<sup>[1]</sup>。因此,许多国家已将控制 CO<sub>2</sub> 排放提上日程,并给出了碳中和的时间表。目前,我国的 CO<sub>2</sub> 排放量居世界第一,我国承诺到 2030 年实现“碳达峰”,并在 2060 年实现“碳中和”<sup>[2]</sup>。但是,要完成这一目标面临时间紧、难度大、经济发展难兼顾等问题,故而研究高效低成本规模化的 CO<sub>2</sub> 减排技术具有重大意义。

目前,CO<sub>2</sub> 捕集分离技术是控制 CO<sub>2</sub> 排放的有效手段,受到广泛关注。常见的捕集技术主要有吸收法、吸附法和膜分离法等<sup>[3-6]</sup>。相比其他技术,基于 CaO 碳酸化与 CaCO<sub>3</sub> 煅烧反应的钙基吸附剂循环捕集分离 CO<sub>2</sub> 技术具有操作简单、吸附量大、原料成本低、损耗小、便于储存运输等优势<sup>[7]</sup>。然而,现今常用钙基吸附剂原料多来自石灰石、白云石等天然矿石,由此带来的资源过度开采、生态环境严重破坏等问题,使得寻求替代钙源已经变得迫在眉睫<sup>[8]</sup>。

电石渣是电石法生产乙炔、PVC 等过程中产生的固体废物,我国每年产生几千万吨电石渣,碱性高、湿度、利用率低,长期堆存不仅造成土地资源浪费还将污染环境<sup>[9]</sup>。电石渣主要成分是氢氧化钙,是一种成本低、钙含量高的优质钙基材料<sup>[10-12]</sup>。赵立文等发现虽然初期电石渣的 CO<sub>2</sub> 吸附性能比石灰石差,但是 100 次循环后吸附性能远超石灰石,说明其循环稳定性明显高于石灰石<sup>[9]</sup>。Zhang 等也得到类似结论,他们认为电石渣含有的惰性杂质能够与 CaO 生成耐高温化合物从而降低烧结速率<sup>[12]</sup>。然而,由于电石渣比表面积和孔隙率较小、惰性组分含量过低,在高温循环反应过程中 CaO 颗粒仍会发生团聚粘连、孔结构破坏堵塞而造成烧结失活,导致多次循环后 CO<sub>2</sub> 吸附量大幅降低<sup>[13-15]</sup>。

掺杂 Al、Si、Ti 等耐高温金属或其氧化物是常见提高钙基吸附剂抗烧结能力的技术,表面高吸附能可抑制 CaO 团簇的生长团聚,并且生成的 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> 等耐高温惰性物质具有物理屏障作用进而降低烧结速度<sup>[16-21]</sup>。此外,很多研

究者发现酒石酸、丙酸、乙酸、柠檬酸等有机酸改性钙基吸附剂时可增加吸附材料孔隙率和比表面积,从而显著提高 CO<sub>2</sub> 的循环吸附性能<sup>[22-27]</sup>。然而,过量掺杂惰性金属氧化物容易堵塞孔道降低吸附性能,掺杂量过少又难以起到抗烧结效果;有机酸改性则面临用量大、成本高、改性吸附剂稳定性不高,并且随着循环次数增加吸附剂易烧结失活等问题。张媛等将两种改性方法进行结合,乙酸作为改性剂,同时掺杂 MgO 和 ZnO 制得 CO<sub>2</sub> 复合吸附剂,有效提高了电石渣的抗烧结性和循环 CO<sub>2</sub> 吸附活性<sup>[28]</sup>。但是,这种掺杂改性方法的研究仍较为缺乏,改性材料比表面积、孔隙结构及其抗烧结能力仍不够理想,从而导致多次循环后 CO<sub>2</sub> 的吸附性能不够稳定。

本文以电石渣作为钙源,选择能够生成耐高温惰性组分的铝盐作为掺杂剂,选择可以产生较多气体和水汽的大分子有机酸—柠檬酸作为改性剂,采用溶胶凝胶法进行同步掺杂改性,并通过煅烧获得具有丰富孔隙结构以及惰性骨架均匀分散的 CO<sub>2</sub> 吸附剂。通过研究该掺杂改性吸附剂的微观结构特点和 CO<sub>2</sub> 循环吸附性能,阐明其抗烧结机制,为电石渣基 CO<sub>2</sub> 吸附剂调控抗烧结性能提供理论支撑,这对于开发高效、高稳定的 CO<sub>2</sub> 吸附剂具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

本研究所用电石渣取自山西省襄垣县瑞恒化工,X 射线荧光光谱(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)分析其化学成分,各成分质量分数为:CaO(84.90%)、SiO<sub>2</sub>(3.05%)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.03%)。Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(AR, 99.0%),购于天津风船化学试剂科技有限公司。C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O(AR, 99.0%)购于上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 改性吸附剂的制备

制备未掺杂改性吸附剂:将初始电石渣直接在 850 °C 马弗炉中煅烧 3 h,命名为 p-CS。

制备有机酸改性吸附剂:将摩尔比为 1:1 的电石渣(以 CaO 计)与 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O 混合分散在去离子水中,在 80 °C 水浴中搅拌至形成乳白

色溶液,随后室温陈化 18 h,接着在 80 °C 下搅拌形成白色膏体。将其放入 105 °C 烘箱中干燥过夜,随后在马弗炉中 850 °C 煅烧 3 h,命名为 SG-CS。

制备掺铝有机酸改性吸附剂:前置过程如 SG-CS 制备过程,只是在 80 °C 搅拌成乳白色溶液后,加入一定量  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,继续搅拌 3 h。调控电石渣(以 CaO 计)与  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计)的质量比为 9:1,命名为 CS90A10。

### 1.3 改性吸附剂的表征

Bruker D2PHASER 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)测试样品衍射峰以确定其物相组成。Micrometrics 公司的 ASAP2460 型  $\text{N}_2$  吸附仪测试样品的比表面积和孔径分布。JSM-IT500HR 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析吸附剂微观形貌。采用 PerkinElmer Pyris 1 型热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)对改性吸附剂的循环吸附性能和碳酸化动力学特性进行分析。

### 1.4 吸附性能测试方法

在性能测试过程中使用的样品添加量为 5 mg~10 mg。首先在体积分数为 15%  $\text{CO}_2$  和 85%  $\text{N}_2$  气氛下 650 °C 碳酸化反应 45 min。随后在  $\text{N}_2$  气氛下 850 °C 煅烧 5 min 进行  $\text{CO}_2$  脱附。后续以此条件循环,得到钙基吸附剂  $\text{CO}_2$  碳酸化/煅烧的循环反应性能曲线。

吸附容量通过公式(1)计算,碳酸化转化率通过公式(2)计算:

$$C_N(\text{g/g}) = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

$$X_N(\%) = \frac{m - m_0}{m_0 \cdot c} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CO}_2}}, \quad (2)$$

其中  $C_N$  表示吸附剂第  $N$  次循环的吸附容量; $X_N$  表示吸附剂第  $N$  次循环时的碳酸化转化率; $m_0$  为煅烧后样品的质量; $m$  为完全碳酸化后样品的质量; $c$  为初始样品中 CaO 含量; $M_{\text{CaO}}$  和  $M_{\text{CO}_2}$  分别为 CaO 和  $\text{CO}_2$  的摩尔质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性吸附剂的物相组成分析

如图 1(a)所示,表明原始电石渣中钙的存在形式为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$ 。对比三种改性吸附剂的物相组成,如图 1(b)。p-CS、SG-CS 和 CS90A10 主要物相组成基本相同,均在  $2\theta = 32.2^\circ$ 、 $37.4^\circ$ 、 $53.8^\circ$ 、 $64.2^\circ$ 、 $67.4^\circ$  等处出现了明显的 CaO 衍射峰,说明不同方法制备的吸附剂在经过马弗炉 850 °C 煅烧 3 h 后电石渣中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  均转化为活性 CaO。与其他两种吸附剂不同的是,CS90A10 吸附剂除 CaO 衍射峰以外还可以在  $2\theta = 33.2^\circ$ 、 $41.3^\circ$ 、 $47.6^\circ$ 、 $58.6^\circ$  等处观察到明显的  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  衍射峰。这说明在有机酸改性过程中,同步引入铝前驱体可与 CaO 在煅烧时反应生成耐高温惰性组分  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,从而在吸附剂中起到良好的支撑阻隔作用,提高抗烧结性能。

### 2.2 改性吸附剂的比表面积和孔结构分析

吸附剂的比表面积和孔结构对  $\text{CO}_2$  吸附性能和循环稳定性至关重要,因此对三种改性吸附剂进行  $\text{N}_2$  吸附分析,如图 2 所示。从图 2(a)

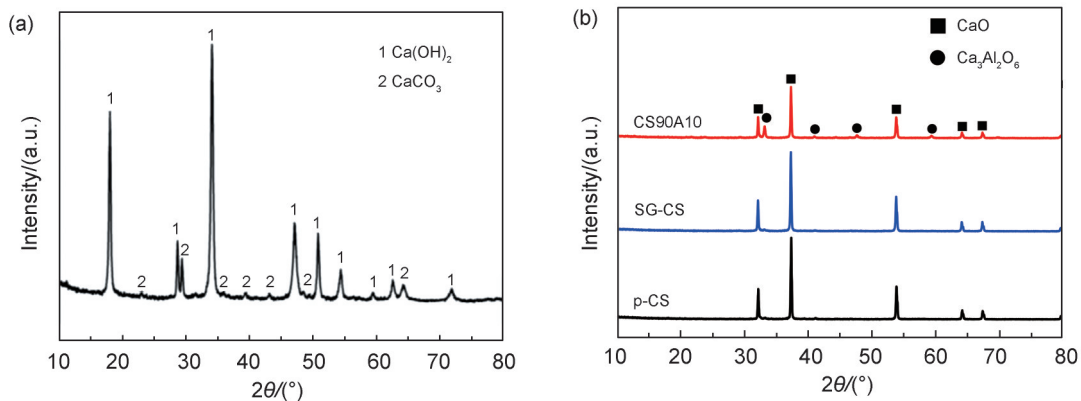


图1 原电石渣(a)和三种改性吸附剂(b)的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of original carbide slag (a) and three kinds of modified adsorbents (b)

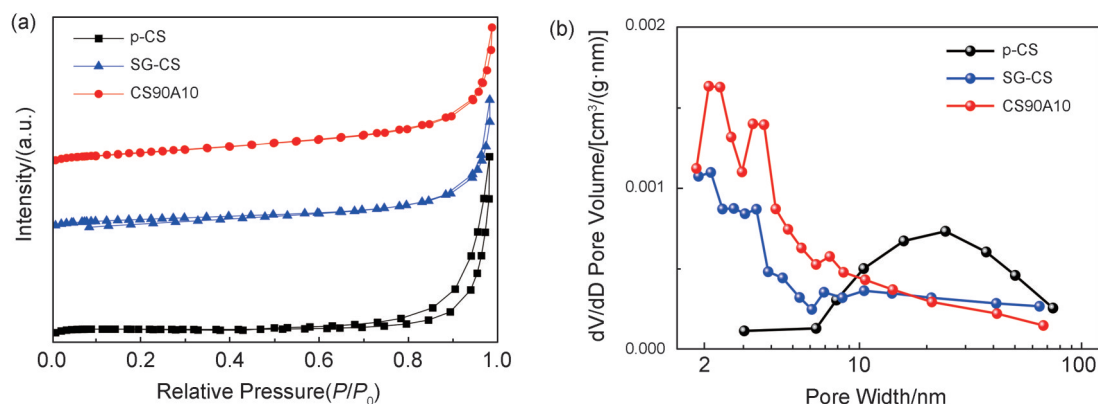


图2 三种改性吸附剂的孔结构表征

(a) 吸附曲线; (b) 孔分布曲线

Fig. 2 Characterization of pore structures three modified adsorbents

(a) The curve of adsorption; (b) Pore distribution curve

可知三种改性吸附剂的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线均具有 IV 型回滞环,说明存在明显介孔结构。从孔径分布图(图 2(b))可以发现,直接煅烧电石渣获得的吸附剂 p-CS 在 2 nm~10 nm 范围内的孔径分布较少,10 nm 以上大孔径区域分布较多。SG-CS 和 CS90A10 有 80% 以上的孔径分布在 2 nm~10 nm 区域内,而且 CS90A10 材料的孔隙率远高于 SG-CS 和 p-CS,这为 CO<sub>2</sub> 向该吸附剂内部快速扩散传质创造了极佳条件。

表1 改性吸附剂的孔结构参数

Table 1 Parameters of pore structures modified adsorbents

吸附剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	孔容/ (cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/ nm
p-CS	3.67	0.014	15.349
SG-CS	8.23	0.015	7.171
CS90A10	9.59	0.017	7.174

从表 1 可知 p-CS 的比表面积仅为 3.67 m<sup>2</sup>/g, 孔容 0.014 m<sup>3</sup>/g。经过有机酸改性的 SG-CS 比表面积则显著增大到 8.23 m<sup>2</sup>/g, 孔容增加到 0.015 m<sup>3</sup>/g。而经过铝掺杂和有机酸改性的 CS90A10, 比表面积则进一步增大到 9.59 m<sup>2</sup>/g, 孔容增加到 0.017 m<sup>3</sup>/g。分析其原因,可能是 p-CS 在煅烧过程中 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub> 的分解只能释放少量 CO<sub>2</sub> 和水汽,产生气孔较少,并且这种煅烧孔易烧结坍塌,使得孔径增大,导致该吸附剂比表面积较小。而 SG-CS 由于柠檬酸的引入,能够与 Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 发生反应生成柠檬酸钙。在煅烧过程中,柠檬酸钙分解能够释放出更多细微气体和水汽分子,产生更多小尺寸

介孔结构,因此该吸附剂比表面积是 p-CS 的 2 倍以上。柠檬酸改性并与硝酸铝同步掺杂煅烧过程使得 CS90A10 可以获得更多小孔径介孔结构,使其具有最高的比表面积和孔隙率。

### 2.3 改性吸附剂的 CO<sub>2</sub> 循环吸附性能分析

如图 3 所示,利用 TGA 测试上述三种改性吸附剂 CO<sub>2</sub> 循环吸附性能。p-CS 的吸附性能和循环稳定性都很差,初次吸附量仅为 0.27 g/g, 碳酸化转化率仅为 41.36%,这归因于极低的比表面积和孔隙率导致 CO<sub>2</sub> 难以有效扩散到吸附剂内部进行反应。由于烧结失活的影响,在循环过程中吸附容量衰减严重,到第 10 次循环时仅有 0.18 g/g 的吸附量和 27.40% 的碳酸化转化率,比初次吸附量降低 0.09 g/g, 转化率下降了 13.96%。通过有机酸改性后,SG-CS 的初次吸附容量提高到 0.40 g/g, 碳酸化转化率提高到 60.56%。在 10 次循环中吸附性能发生快速衰减,到第 10 次循环时吸附量只有 0.32 g/g, 碳酸化转化率降至 47.81%,比初次吸附量降低了 0.08 g/g, 转化率下降了 12.75%。这说明有机酸改性提高了吸附剂的比表面积和孔隙率从而促进了 CO<sub>2</sub> 在活性 CaO 表面和内部的扩散和吸附反应效率,进而显著提高了 CO<sub>2</sub> 吸附量和碳酸化转化率,但是电石渣本身铝、硅等惰性物质含量极低,不足以抵抗烧结失活的影响。而对于 CS90A10 吸附剂,初次循环吸附容量为 0.35 g/g、碳酸化转化率为 58.47%。该吸附剂吸附性能略低于 SG-CS 是因为该材料合成过程中掺杂了 10% 的 Al,使得相同质量的吸附剂

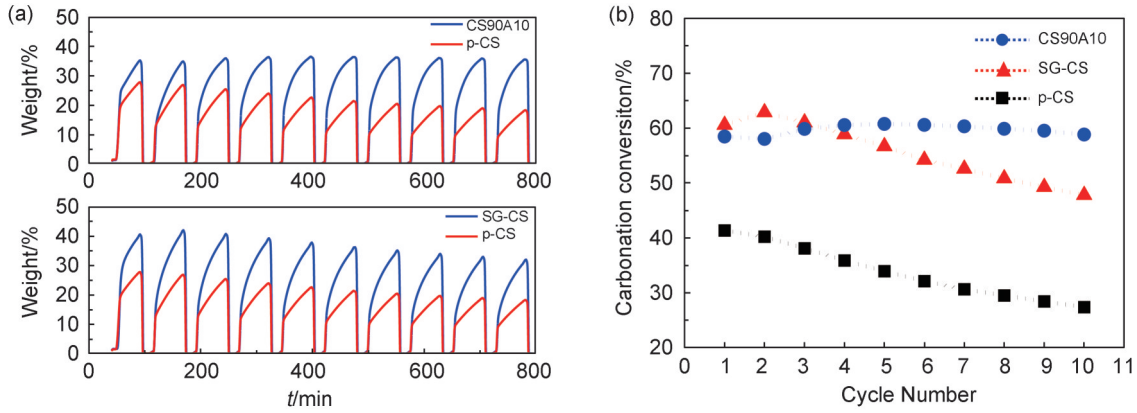


图3 三种改性吸附剂的CO<sub>2</sub>循环吸附性能(a)和碳酸化转化率(b)

Fig. 3 CO<sub>2</sub> cycle absorption performance (a) and carbonation conversion rate (b) of three modified adsorbents

能够参与CO<sub>2</sub>吸附反应的活性CaO只有SG-CS的90%左右。但令人惊喜的是,循环5次时吸附容量和碳酸化转化率不但没有下降反而有所提升,分别达到最高值0.36 g/g和60.76%。经过10次循环CS90A10吸附容量保持不变,而碳酸化转化率为58.83%,仅仅衰减了1.93%。相较于p-CS和SG-CS,CS90A10在吸附性能和抗烧结性能方面都具有明显的优势。这是因为Al的掺杂,使得活性CaO团簇周围生成耐高温的Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>惰性骨架,能够有效缓解CaO的烧结失活问题。

为了检验CS90A10的循环反应稳定性,继续进行20、30次循环吸脱附性能测试,如图4所示。可以看出CS90A10经过20次循环后吸附容量仍能保持在0.34 g/g,其碳酸化转化率为56.63%,相较于第10次循环几乎无明显衰减。继续增加循环吸脱附次数,在经过30次循环后CS90A10吸附容量略微降低,但仍高达0.33 g/g,碳酸化转化率为54.97%,相比于第5次循环时的最大吸附容量也仅仅降低了0.03 g/g,碳酸化转化率仅衰减5.79%。这进一步证明有机酸改性与Al同步掺杂所合成的CS90A10吸附剂具有极佳的抗烧结性能。现有文献中报道吸附剂的CO<sub>2</sub>吸附容量在0.30~0.40 g/g间,碳酸化转化率基本在36%~51%之间,相比之下CS90A10的吸附性能具有一定优势<sup>[18, 20, 23, 29-31]</sup>。

### 2.4 CS90A10抗烧结机制分析

#### 2.4.1 不同循环次数CS90A10吸附剂物相分析

取CS90A10第5次、10次、20次及30次循

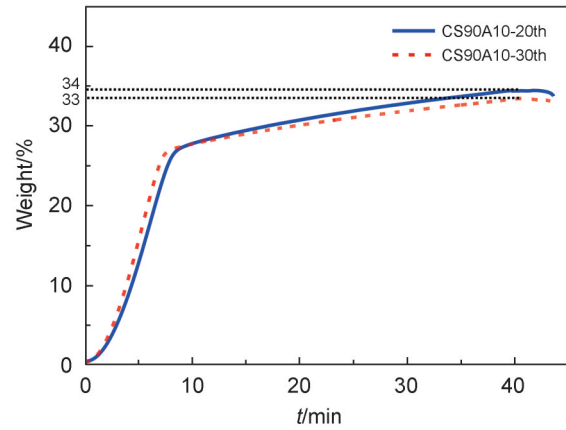


图4 CS90A10第20次和第30次循环的吸附曲线

Fig. 4 Adsorption curves of CS90A10 in the 20th cycle and the 30th cycle

环的样品测试其物相组成(图5)。从图中可以看出,在不同循环次数后吸附剂中均能检测到惰性物质Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的衍射峰(2θ=33.3°、46.7°、57.3°)且衍射峰强度基本不变,这证实了铝掺入后能够与吸附剂中CaO反应生成的惰性组分Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,在多次高温循环反应后仍能保持结构稳定。同时,即使在循环反应20次、30次以后,CS90A10吸附剂中CaCO<sub>3</sub>衍射峰(2θ=23.7°、29.6°、33.3°)及其强度也未发生明显变化,这说明CS90A10在多次循环过程中生成的CaCO<sub>3</sub>颗粒能够彻底分解并释放CO<sub>2</sub>,不会发生覆盖活性表面和堵塞孔道的现象。这些CS90A10的物相组成特征说明了该吸附剂具有极强的抗烧结能力,从而具备稳定高效的吸附性能。

#### 2.4.2 多次循环后CS90A10吸附剂比表面积和孔结构分析

测试CS90A10第5次、10次、20次及30次

循环后的N<sub>2</sub>吸附曲线如图6所示。可以看出,CS90A10第5次和第10次循环的吸附曲线基本无变化,保持较好的介孔结构特征。随着循环次数继续增加到20次和30次时可明显发现回滞环缩小,说明吸附剂结构发生变化,介孔结构减弱,可能是由于部分介孔发生坍塌堵塞所致。表2列举了不同循环次数相应的孔结构参数,可以发现自活化后,CS90A10在第5次循环比表面积、孔容和孔径达到最大,这与图3中CS90A10第5次循环时CO<sub>2</sub>吸附性能最高相对应。循环10次时比表面积、孔容和孔径与第5次循环接近,这与吸附曲线相符。从10次循环继续增加到20次和30次时,比表面积从9.16 m<sup>2</sup>/g小幅降低分别为7.93 m<sup>2</sup>/g和6.80 m<sup>2</sup>/g,孔容从0.036 m<sup>3</sup>/g降至0.024 m<sup>3</sup>/g和0.018 m<sup>3</sup>/g,孔径从15.75 nm降低到12.27 nm和10.69 nm。与其他两种改性吸附剂比较可知,即使经过30次循环,CS90A10的比表面积和孔容仍与初始SG-CS接近,并未发现明显的烧结特征,这充分证明了CS90A10吸附剂存在的惰性Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>作为CaO团簇间的隔离骨架能够显著减缓其团聚烧结进程,从而保证了CS90A10多次循环的吸附稳定性。

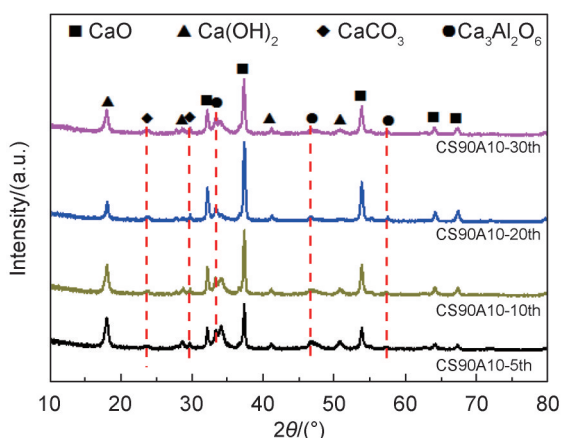


图5 CS90A10不同循环次数的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of CS90A10 at different cycles

#### 2.4.3 循环前后三种改性吸附剂表面形貌对比分析

p-CS、SG-CS和CS90A10这三种吸附剂循环前和10次循环后的微观表面形貌,如图7所示。从图7(a)可以看出,p-CS材料由不规则

大颗粒组成,表面粘连团聚现象明显。经过10次循环后,p-CS的烧结聚合现象明显,吸附剂颗粒团聚,空隙减少,形成大块致密结构。如图7(b)所示,SG-CS初始材料形貌可以发现整体呈现大块疏松海绵状,具有丰富孔结构,这证明了有机酸改性过程对造孔具有极为重要的积极影响。然而,经过10次循环后SG-CS表面烧结较为严重,大量孔结构消失,烧结现象与p-CS类似,只是颗粒团聚较为松散不紧实。而通过观察CS90A10循环前和10次循环后的微观形貌(图7(c))可以发现,其表面形貌变化不明显,循环前后都可以观察到大量细小的孔隙结构,这是惰性骨架Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>物理阻断隔离CaO颗粒团聚烧结的有力证据。CS90A10在循环中比表面积和孔隙率的稳定性为CO<sub>2</sub>向其内部快速扩散以及煅烧时CO<sub>2</sub>的迅速释放排出提供了保障,进而保证了多次循环后仍能够获得较高吸附性能和碳酸化转化率。

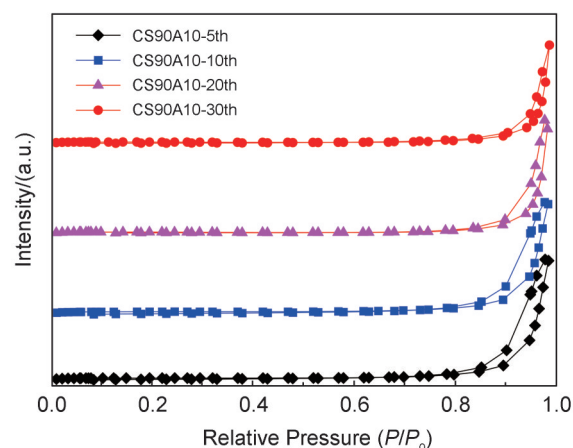


图6 CS90A10不同循环次数下的N<sub>2</sub>吸附曲线

Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption curves of CS90A10 at different cycles

表2 CS90A10不同循环次数孔结构参数

Table 2 Parameters of pore structures CS90A10 at different cycles

循环次数	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm
0	9.59	0.017	7.174
5	9.64	0.038	15.83
10	9.16	0.036	15.75
20	7.93	0.024	12.27
30	6.80	0.018	10.69

### 3 结论

采用直接煅烧法、有机酸改性法和有机酸

同步铝掺杂法合成了 p-CS、SG-CS 和 CS90A10 三种改性吸附剂。通过对这些材料进行表征和性能测试,得出以下结论:(1)CS90A10 吸附剂具有最大的比表面积和孔容,经过 30 次碳酸化-煅烧循环后材料的比表面积略有降低,但孔容( $0.018 \text{ m}^3/\text{g}$ )几乎不变,其表面微观形貌和孔结构也基本保持不变。(2)与 p-CS 和 SG-CS 相比,CS90A10 吸附剂在 10 次循环时的吸附性能和抗烧结性能方面都具有明显优势,且经过 30 次循环后,CS90A10 仍具有良好的吸附容量( $0.33 \text{ g/g}$ )和碳酸化转化率( $54.97\%$ )。(3)掺杂的 Al 与 CaO 在煅烧过程中生成了惰性组分  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,该物质在循环反应过程中对 CaO 有极强的物理隔断和骨架支撑作用,维持了大量孔结构有利于气体扩散通道的畅通,进而提高气体分子内外扩散效率,保证了该吸附剂在长时间循环过程中仍具有良好的抗烧结性能。本研究拓宽了钙基吸附剂抗烧结研究思路,并为含钙工业固废用于抗烧结高性能钙基吸附剂的制备和应用提供了理论支撑。

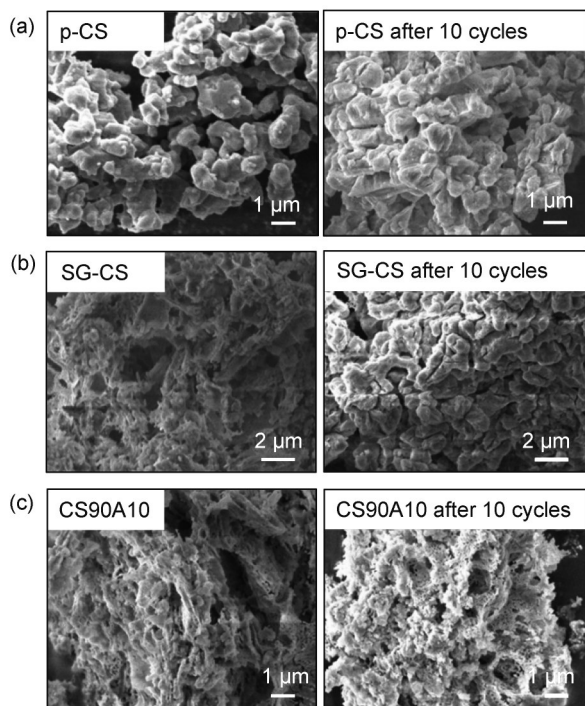


图7 三种改性吸附剂10次循环前后的表面微观形貌  
(a) p-CS; (b) SG-CS; (c) CS90A10

Fig. 7 SEM images of three modified adsorbents before and after 10 cycles

(a) p-CS; (b) SG-CS; (c) CS90A10

#### 参考文献:

- [1] 胡淑芬,郭亚亭. 习近平关于实现碳达峰碳中和重要论述的三维价值向度[J]. 中国石油大学学报(社会科学版), 2024, **40**(02): 83-89. DOI: 10.13216/j.cnki.upcjess.2024.02.0010.  
HU S F, GUO Y T. The Three-dimensional Value Dimension of Xi Jinping's Important Discussion on the Realization of Carbon Peak and Carbon Neutrality[J]. *J China Univ Pet Ed Soc Sci*, 2024, **40**(02): 83-89. DOI: 10.13216/j.cnki.upcjess.2024.02.0010.
- [2] 陈浮,王思遥,于昊辰,等. 碳中和目标下煤炭变革的技术路径[J]. 煤炭学报, 2022, **47**(4): 1452-1461. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.0192.  
CHEN F, WANG S Y, YU H C, *et al.* Technological Innovation Paths of Coal Industry for Achieving Carbon Neutralization[J]. *Int J Coal Sci*, 2022, **47**(4): 1452-1461. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.0192.
- [3] SOO X Y D, LEE J J C, WU W Y, *et al.* Advancements in  $\text{CO}_2$  Capture by Absorption and Adsorption: a Comprehensive Review[J]. *J  $\text{CO}_2$  Util*, 2024, **81**: 102727. DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102727.
- [4] 李红. 醇胺溶液捕集  $\text{CO}_2$  过程的氧化、热降解研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.  
LI H. Study on Oxidation and Thermal Degradation of  $\text{CO}_2$  Capture by Alcoholamine Solution[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [5] YOUNAS M, SOHAIL M, LEONG L K, *et al.* Feasibility of  $\text{CO}_2$  Adsorption by Solid Adsorbents: a Review on Low-temperature Systems[J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2016, **13**(7): 1839-1860. DOI: 10.1007/s13762-016-1008-1.
- [6] WARMUZINSKI K, TANCZYK M, JASCHIK M. Experimental Study on the Capture of  $\text{CO}_2$  from Flue Gas Using Adsorption Combined with Membrane Separation[J]. *Int J Greenh Gas Contr*, 2015, **37**: 182-190. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.009.
- [7] WANG S P, YAN S L, MA X B, *et al.* Recent Advances in Capture of Carbon Dioxide Using Alkali-metal-based Oxides[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**(10): 3805-3819. DOI: 10.1039/C1EE01116B.
- [8] 曹春霞,王波,成怀刚,等. 电石渣及二氧化碳资源化利用现状与展望[J]. 化工矿物与加工, 2022, **51**(2): 1-9. DOI: 10.16283/j.cnki.hgkwyjg.2022.02.001.  
CAO C X, WANG B, CHENG H G, *et al.* The Status and Outlook of the Resource Utilization of Calcium Carbide Slag and Carbon Dioxide[J]. *Ind Miner Process*, 2022, **51**(2): 1-9. DOI: 10.16283/j.cnki.hgkwyjg.2022.02.001.
- [9] 赵立文,朱干宇,李少鹏,等. 电石渣特性及综合利用研

- 究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, **27**(03): 13–26. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.21010601.
- ZHAO L W, ZHU G Y, LI S P, *et al.* Research Progress on Characteristics and Comprehensive Utilization of Calcium Carbide Slag[J]. *Clean Coal Technol*, 2021, **27**(03): 14–21. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.21010601.
- [10] GU B J, ZHANG Y Q, PUDUKUDY M, *et al.* Study and Kinetic Analysis of Calcined Carbide Slag Doped with Silicon Nitride for Cyclic CO<sub>2</sub> Capture[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, **259**: 124016. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.124016.
- [11] LI Y J, SUN R Y, LIU C T, *et al.* CO<sub>2</sub> Capture by Carbide Slag from Chlor-alkali Plant in Calcination/Carbonation Cycles[J]. *Int J Greenh Gas Contr*, 2012, **9**: 117–123. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.03.012.
- [12] ZHANG D F, LI S G, SONG W L, *et al.* Cyclic CO<sub>2</sub> Capture Performance of Carbide Slag[J]. *Energy Sources Part A Recovery Util Environ Eff*, 2016, **38**(4): 577–582. DOI: 10.1080/15567036.2013.820234.
- [13] PRIETO C, COOPER P, FERNÁNDEZ A I, *et al.* Review of Technology: Thermochemical Energy Storage for Concentrated Solar Power Plants[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, **60**: 909–929. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.364.
- [14] ABREU M, TEIXEIRA P, FILIPE R M, *et al.* Modeling the Deactivation of CaO-based Sorbents during Multiple Ca-looping Cycles for CO<sub>2</sub> Post-combustion Capture[J]. *Comput Chem Eng*, 2020, **134**: 106679. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2019.106679.
- [15] FUERTES A B, ALVAREZ D, RUBIERA F, *et al.* Surface Area and Pore Size Changes during Sintering of Calcium Oxide Particles[J]. *Chem Eng Commun*, 1991, **109**(1): 73–88. DOI: 10.1080/00986449108910974.
- [16] ZHANG X G, BUTHIYAPPAN A, JEWARATNAM J, *et al.* Bifunctional Materials for Integrated CO<sub>2</sub> Capture and Conversion: Review on Adsorbent and Catalyst Types, Recent Advances, and Challenges[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, **12**(1): 111799. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111799.
- [17] GAO Z X, LI C H, YUAN Y N, *et al.* Utilizing Metal Oxide Enhancement for Efficient CO<sub>2</sub> Capture and Conversion in Calcium-based Dual-function Materials[J]. *J Energy Inst*, 2024, **114**: 101630. DOI: 10.1016/j.joei.2024.101630.
- [18] LIU L, HONG D K, GUO X. A Study of Metals Promoted CaO-based CO<sub>2</sub> Sorbents for High Temperature Application by Combining Experimental and DFT Calculations[J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2017, **22**: 155–163. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.09.022.
- [19] 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]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(8): 3462–3470. DOI: 10.1039/C7TA09960F.
- [20] SUN H M, PARLETT C M A, ISAACS M A, *et al.* Development of Ca/KIT-6 Adsorbents for High Temperature CO<sub>2</sub> Capture[J]. *Fuel*, 2019, **235**: 1070–1076. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.07.044.
- [21] 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. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116009.
- [22] WANG W Y, LIU W Q, SUN J, *et al.* Reactivation of CaO-based Sorbents via Multi-acidification under N<sub>2</sub> or Oxy-fuel (with and without SO<sub>2</sub>) Calcination Conditions[J]. *Fuel*, 2019, **244**: 13–21. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.115.
- [23] HU Y C, LIU W Q, SUN J, *et al.* Structurally Improved CaO-based Sorbent by Organic Acids for High Temperature CO<sub>2</sub> Capture[J]. *Fuel*, 2016, **167**: 17–24. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.048.
- [24] GENG Y Q, GUO Y X, FAN B, *et al.* Research Progress of Calcium-based Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture and Anti-sintering Modification[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(7): 998–1013. DOI: 10.1016/s1872-5813(21)60040-3.
- [25] LI Y J, ZHAO C S, CHEN H C, *et al.* Modified CaO-based Sorbent Looping Cycle for CO<sub>2</sub> Mitigation[J]. *Fuel*, 2009, **88**(4): 697–704. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.09.018.
- [26] SUN C Y, YAN X Y, LI Y J, *et al.* Coupled CO<sub>2</sub> Capture and Thermochemical Heat Storage of CaO Derived from Calcium Acetate[J]. *Greenhouse Gases*, 2020, **10**(5): 1027–1038. DOI: 10.1002/ghg.2021.
- [27] LI Z H, WANG Y, XU K, *et al.* Effect of Steam on CaO Regeneration, Carbonation and Hydration Reactions for CO<sub>2</sub> Capture[J]. *Fuel Process Technol*, 2016, **151**: 101–106. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.05.019.
- [28] 张媛, 高彩云, 李东等. 电石渣改性制备高效 CO<sub>2</sub> 复合吸收剂[J]. 人工晶体学报, 2024, **53**(02): 344–354. DOI: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20240004.009.
- ZHANG Y, GAO C Y, LI D, *et al.* High Efficiency CO<sub>2</sub> Composite Absorbent Prepared by Modification of Carbide Slag[J]. *J Synth Cryst*, 2024, **53**(02): 344–354. DOI: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20240004.009.
- [29] 孙荣岳, 叶江明, 毕小龙, 等. 丙酸改性提高电石渣捕集 CO<sub>2</sub> 性能的动力学分析[J]. 化工进展, 2017, **36**(6): 2325–2330. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017.06.051.

- SUN R Y, YE J M, BI X L, *et al.* Kinetic Analysis on CO<sub>2</sub> Capture Performance of Carbide Slag Modified by Propionic Acid[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2017, **36**(6): 2325–2330. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017.06.051.
- [30] LI Y J, SU M Y, XIE X, *et al.* CO<sub>2</sub> Capture Performance of Synthetic Sorbent Prepared from Carbide Slag and Aluminum Nitrate Hydrate by Combustion Synthesis[J]. *Appl Energy*, 2015, **145**: 60–68. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.01.061.
- [31] 范文琦, 潘登, 黄亮, 等. 工业固废和廉价矿石制备高循环稳定性高温 CO<sub>2</sub> 捕集材料的研究进展[J]. 材料导报, 2021, **35**(17): 17090–17102. DOI: 10.11896/cldb.20080091.
- FAN W Q, PAN D, HUANG L, *et al.* Research Progress in the Preparation of High Cycling Stability and High Temperature CO<sub>2</sub> Capture Materials from Industrial Solid Waste and Cheap Ore[J]. *Mater Rep*, 2021, **35**(17): 17090–17102. DOI: 10.11896/cldb.20080091.