

# 硝酸铝改性葡萄糖酸钙基吸附剂的碳捕集性能研究

徐文婷<sup>1</sup>, 邓辽<sup>2</sup>, 苏鹏<sup>2</sup>, 刘磊<sup>2\*</sup>, 孙志强<sup>2</sup>

(1. 湘潭钢铁集团有限公司, 湖南湘潭 411101;

2. 中南大学能源科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 高温钙基吸附剂因其原料储量丰富、操作温度宽和吸附能力强的优势, 成为工业尾气 CO<sub>2</sub> 捕集的理想材料。然而, 钙基吸附剂的主要问题是高温易失活, 其吸附容量随着循环次数的增加而急剧衰减。为解决上述问题, 首先采用葡萄糖酸钙作为钙基前驱体、硝酸铝作为改性材料制备 CO<sub>2</sub> 吸附剂, 进而利用同步热分析仪探究其 CO<sub>2</sub> 捕集性能。实验结果表明: 10%硝酸铝掺杂改性的葡萄糖酸钙吸附剂在 CO<sub>2</sub> 捕集/脱附循环中表现出良好的循环稳定性, 第 20 次循环 CO<sub>2</sub> 捕集能力为 8.92 mmol/g, 20 个循环累积 CO<sub>2</sub> 捕集能力为 194.9 mmol/g。相比之下, 未掺杂硝酸铝的葡萄糖酸钙吸附剂第 20 次循环 CO<sub>2</sub> 捕集能力和累积 CO<sub>2</sub> 捕集能力为 7.39 mmol/g 和 206.9 mmol/g, 而对于商业 CaO, 这 2 个数据分别为 3.64 mmol/g 和 76.1 mmol/g。值得注意的是, 在 100 次 CO<sub>2</sub> 捕集/脱附循环实验中, 10%硝酸铝掺杂改性的葡萄糖酸钙吸附剂在第 100 次循环中 CO<sub>2</sub> 捕集能力仍然可以达到 7.83 mmol/g, 为纯 CaO 理论最大吸附量的 43.84%。该实验结果有力证明了 10%硝酸铝掺杂的葡萄糖酸钙基吸附剂优异的 CO<sub>2</sub> 吸附性能和抗烧结能力。

**关键词:** 碳捕集; 葡萄糖酸钙; 硝酸铝改性; CO<sub>2</sub> 捕集能力

中图分类号: TQ424; X701

文献标志码: A

文章编号: 2096-7705 (2026) 02-0001-08

## Study on Carbon Capture Performance of Aluminum Nitrate Modified Calcium Gluconate-based Adsorbent

XU Wenting<sup>1</sup>, DENG Liao<sup>2</sup>, SU Peng<sup>2</sup>, LIU Lei<sup>2\*</sup>, SUN Zhiqiang<sup>2</sup>

(1. Xiangtan Iron and Steel Group Co., Ltd., Xiangtan 411101, Hunan, China;

2. School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** High-temperature Ca-based sorbents are considered promising candidates for industrial flue-gas CO<sub>2</sub> capture due to their abundant feedstocks, broad operating temperature window, and high uptake capacity. However, a key limitation of Ca-based sorbents is rapid deactivation at high temperatures, leading to a sharp decline in adsorption capacity with the increase in cyclic number. To address this issue, CO<sub>2</sub> sorbents were prepared using calcium gluconate as the Ca-based precursor and aluminum nitrate as a modifying agent. Their CO<sub>2</sub> capture performance was then evaluated by simultaneous thermal analysis. The results show that, the calcium gluconate sorbent doped with 10% aluminum nitrate exhibited good cyclic stability during repeated CO<sub>2</sub> capture/regeneration. After 20 cycles, the CO<sub>2</sub> capture capacity remained at 8.92 mmol/g, and the cumulative CO<sub>2</sub> uptake over 20 cycles reached 194.9 mmol/g. In comparison, the undoped calcium gluconate sorbent

收稿日期: 2026-01-29

基金项目: 湖南省科技创新计划项目 (2025RC3021)

第一作者: 徐文婷 (1996—), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为钢铁冶炼减污降碳技术。E-mail: 657284507@qq.com

\* 通信作者: 刘磊 (1992—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为碳捕集与转化技术。E-mail: csu\_liu@csu.edu.cn

引用格式: 徐文婷, 邓辽, 苏鹏, 等. 硝酸铝改性葡萄糖酸钙基吸附剂的碳捕集性能研究[J]. 能源研究与管理, 2026, 18(2): 001-008.

delivered a CO<sub>2</sub> capture capacity of 7.39 mmol/g at the 20th cycle, with a cumulative uptake of 206.9 mmol/g over 20 cycles. For commercial CaO, the corresponding values were 3.64 mmol/g and 76.1 mmol/g, respectively. Notably, in a 100-cycle CO<sub>2</sub> capture/regeneration test, the 10% aluminum nitrate-modified calcium gluconate sorbent still achieved a CO<sub>2</sub> capture capacity of 7.83 mmol/g at the 100th cycle, which corresponds to 43.84% of the theoretical maximum uptake of pure CaO. These findings provide strong evidence that calcium gluconate-based sorbents doped with 10% aluminum nitrate possess enhanced CO<sub>2</sub> adsorption performance and improved resistance to sintering.

**Keywords:** carbon capture; calcium gluconate; aluminum nitrate modification; CO<sub>2</sub> capture capacity

## 引言

CO<sub>2</sub> 大量排放已成为影响气候变化的重要原因, 全球监测实验室发布的最新数据显示, 2024 年2月的全球月平均 CO<sub>2</sub> 浓度已达到  $422.86 \times 10^{-6}$  (体积分数), 相较于 2023 年同期增长了  $2.93 \times 10^{-6}$ <sup>[1]</sup>。中国在第 75 届联合国大会上就提出了“双碳”目标的承诺, 之后积极推动能源结构转型、加快发展可再生能源利用技术。面对实现双碳目标的重大需求, 碳捕集、利用与封存技术 (carbon capture, utilization and storage, CCUS) 是解决当前问题的关键技术之一<sup>[2]</sup>。CCUS 技术是指将工业尾气、大气中的 CO<sub>2</sub> 通过物理或化学的方式富集、压缩、运输, 然后加以资源化利用或封存于地质层。根据国际能源署的预测, 到 2050 年, CCUS 将累积捕获 CO<sub>2</sub> 270 亿 t<sup>[3]</sup>。

目前, 应用钙循环从钢铁冶炼等工业烟气中捕集 CO<sub>2</sub> 是最有应用前景的技术之一。然而, 普通的钙基吸附剂工作吸附容量小、高温易失活、循环性能差, 因此, 开发制备稳定高效的钙基吸附剂势在必行。当前, 提高钙基吸附剂循环反应性能的主要措施包括掺杂惰性载体、有机酸活化和采用不同的前驱体等。向 CaO 中添加惰性载体是提高吸附剂循环稳定性最常见和有效的方法之一, 常见的惰性载体包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CeO<sub>2</sub> 等。这些高熔点的惰性物质能够作为钙基吸附剂的骨架, 以维持钙基吸附剂在多次循环过程中微观结构的稳定。铝是地壳中含量最多的金属元素, 其氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽然本身不具备 CO<sub>2</sub> 吸附能力, 但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有优异的高温稳定性 (塔曼温度高达 1 470 °C), 常被作为稳定 CaO 孔隙结构的“骨架”添加在各类钙基吸附剂中, 以提高钙基材料在高温 CO<sub>2</sub> 吸附过程中的循环稳定性。PENG 等<sup>[4]</sup>利用自模板组装合成法合成了核壳形的 CaO/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂, 该吸附剂在温和条件下循环 104 次仍能保持吸附 CO<sub>2</sub> 10 mmol/g 的高性能。JING 等<sup>[5]</sup>通过溶胶-凝胶法向 CaO 中掺入铝合成 CaO/Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 吸附剂。当 CaO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量比为

4:1 时, 吸附剂具有最优的碳捕集能力和循环稳定性。Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 的存在维持了吸附剂微观结构的相对稳定, 降低了 CO<sub>2</sub> 的扩散阻力。ZHAO 等<sup>[6]</sup>通过密度泛函理论 (DFT) 计算, 探究了 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 在钙循环过程中对 CaO 基材料 CO<sub>2</sub> 吸附的促进机理, 结果发现 O—Al 键的形成在阻止 CaO 烧结中扮演了重要角色。BENITEZ 等<sup>[7]</sup>研究了通过机械研磨纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 石灰石混合物合成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO 复合材料的碳捕集性能, 发现掺杂质量分数 5% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨复合材料在延长循环测试中表现出最佳性能。XU 等<sup>[8]</sup>采用浸渍层溶液燃烧法结合石墨模压法, 制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 15% 的钙基颗粒。该颗粒初始 CO<sub>2</sub> 捕集量为 0.332 g/g, 在 49 次循环后仍可保持 0.248 g/g 的捕集能力, 表现出较为优异的稳定性。WANG 等<sup>[9]</sup>采用湿法混合、共沉淀和溶胶-凝胶自燃合成等不同制备技术, 制备了不同组分质量比的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定钙基吸附剂, 以探究不同制备方法对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的钙基吸附剂捕集性能的影响, 发现溶胶-凝胶法制备的吸附剂表现出最优的 CO<sub>2</sub> 吸附性能。与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相似, MgO 无法与 CO<sub>2</sub> 发生反应, 但其作为常见的热稳定剂而被添加到钙基吸附剂中。NAEEM 等<sup>[10]</sup>以 MgO 作为热稳定剂合成了一种多层多孔的空心 CaO 微球, 其中掺杂质量分数 11% 的 MgO 的样品具有最佳的 CO<sub>2</sub> 捕集性能, 30 次循环后 CO<sub>2</sub> 吸附量比石灰石衍生物高出 500%。GUO 等<sup>[11]</sup>研究了在 CaO 晶格中掺入 Mg 离子对高温 CO<sub>2</sub> 捕集的影响, 结果发现较强的 Ca—O—Mg 相互作用促进了电子转移能力和氧空位的产生, 有利于提升 CO<sub>2</sub> 捕集能力。关于掺杂 Ce 对 CO<sub>2</sub> 捕集性能的影响, 张雷等<sup>[12]</sup>对 Ce 掺杂的钙基吸附剂进行研究, 发现 CeO<sub>2</sub> 散布在 CaO 晶粒之间可抑制晶粒融合, 阻碍吸附剂烧结。在一定掺杂范围内, 吸附剂中 CeO<sub>2</sub> 含量越高, 稳定性越强, CeO<sub>2</sub> 可明显提高吸附剂在扩散控制阶段对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率。

有机酸活化一般涉及乙酸、丙酸、水合柠檬酸、葡萄糖酸、乳酸等。经有机酸预处理后的钙基吸附

剂往往会展现出更加优异的 CO<sub>2</sub> 捕集能力, 原因在于, 制备过程中的酸处理可以将 CaCO<sub>3</sub> 转化为含有有机物的钙化合物, 随后在煅烧分解阶段, 这些有机钙化合物分解成 CaO, 并在此过程中释放出 CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O 等小分子气体, 从而增强了吸附剂的孔隙结构, 使其更加丰富和发达<sup>[13]</sup>。孙荣岳等<sup>[14]</sup>探讨了丙酸处理对电石渣在循环捕集 CO<sub>2</sub> 过程中性能的影响, 结果显示, 经过丙酸改性的电石渣, 在煅烧后其孔隙结构得到了改善, 特别是 20~100 nm 孔径范围内的孔表面积和孔容比均有所增加。WANG 等<sup>[15]</sup>研究了将石灰石-白云石混合物与葡萄糖酸反应形成葡萄糖酸基 Ca-Mg 的方法, 以制备高效 MgO 支撑的 CaO 吸附剂, 该吸附剂在多个循环中具有较高且稳定的 CO<sub>2</sub> 捕获能力。HU 等<sup>[16]</sup>对不同有机酸改性石灰石的研究证明了有机酸改性能提高石灰石碳酸化转化率, 且经 L-(+)-酒石酸处理的吸附剂碳酸化转化率最高。姜涛等<sup>[17]</sup>以废弃蛋壳为原料, 利用 3 种有机酸改性制备了 3 种不同的蛋壳源有机钙(蛋壳源醋酸钙、蛋壳源柠檬酸钙以及蛋壳源葡萄糖酸钙)作为 CaO 前驱体材料, 经测试对比发现, 蛋壳源葡萄糖酸钙所制成 CaO 吸附剂固碳性能最突出, 为最佳的前驱体。

采用不同的前驱体制备的钙基吸附剂具有不同的性能表现。钙基吸附剂前驱体大致可分为天然钙基材料(如石灰石<sup>[18]</sup>、贝壳<sup>[19-21]</sup>等)、钙基固废(如电石渣<sup>[14]</sup>、钢渣<sup>[22-24]</sup>等)和有机酸钙(如葡萄糖酸钙、柠檬酸钙等)3类。目前, 研究最为广泛且性能表现较好的是有机酸钙前驱体制备的吸附剂。其产生良好吸附性能的原因与有机酸活化钙基吸附剂类似, 都是由于其在高温下分解, 产生大量气体, 从而极大丰富了 CaO 颗粒的微观孔隙结构, 增大了比表面积。刘少龙等<sup>[25]</sup>对乳糖酸钙、葡萄糖酸钙、柠檬酸钙、醋酸钙 4 种常见的有机钙源为前驱体制备的 CaO 进行了碳捕集性能的研究, 综合累积碳捕集量和循环稳定性 2 方面数据, 对比得出 4 种有机钙吸附性能大小: 乳糖酸钙 > 葡萄糖酸钙 > 柠檬酸钙 > 醋酸钙, 并据此得出有机钙前驱体中, Ca 的质量分数越小, 吸附剂的碳捕集性能越优的结论。LIU 等<sup>[26]</sup>对不同的有机钙前驱体煅烧后进行循环 CO<sub>2</sub> 吸附测试, 多次循环后的 CaO 转化率大小顺序为: D-葡萄糖酸钙 > 柠檬酸钙 > 醋酸钙 > L-乳酸钙 > 甲酸钙, 同时也证明了葡萄糖酸钙制备的吸附剂出色的循环稳定性能。KIM 等<sup>[27]</sup>分别使用硝酸钙、醋酸钙和氢氧化钙作为前驱体制备了 CO<sub>2</sub> 吸附剂, 进行

CO<sub>2</sub> 捕集 / 脱附循环实验, 其中以醋酸钙为最优。

本文针对高温钙基吸附剂存在的高温容易烧结、循环稳定性差的问题, 结合有机酸钙衍生的 CaO 优异的 CO<sub>2</sub> 捕集能力和铝对钙基吸附剂的循环稳定性提升, 优选有机钙源葡萄糖酸钙作为钙前驱体以提升 CO<sub>2</sub> 捕集能力, 同时在葡萄糖酸钙的基础上考虑铝掺杂改性, 提升吸附剂循环稳定性能。利用同步热分析仪, 研究了商业 CaO、葡萄糖酸钙衍生 CaO 的 CO<sub>2</sub> 捕集性能差异, 还对比了不同物质的量铝掺杂的捕集能力与循环性能。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

实验中的钙基前驱体为葡萄糖酸钙一水合物(分析纯), 此外还选用了用于对比的商业 CaO, 选用的惰性掺杂物为九水合硝酸铝(分析纯)。在样品制备过程中, 最主要的部分是基于有机酸钙制备样品, 流程如下。

1) 由葡萄糖酸钙制备 CaO。取一定质量的葡萄糖酸钙一水合物粉末于坩埚中, 直接放入马弗炉中进行煅烧。马弗炉从室温升温至 270 °C, 升温速率为 10 °C/min, 270 °C 煅烧 2 h 使葡萄糖酸钙发生熔化和分解反应, 然后继续升温至 850 °C 再煅烧 3 h, 使生成的碳酸钙全部分解成 CaO。由葡萄糖酸钙制备的 CaO 命名为 CG-CaO。

2) 在葡萄糖酸钙中添加九水合硝酸铝。分别按照物质的量之比  $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})$  为 19:1、9:1、8:2, 称取一定质量的葡萄糖酸钙一水合物粉末以及九水合硝酸铝放入干净的烧杯中, 加入去离子水溶解(去离子水的量按照物质的量之比  $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Ca}^{2+})=100:1$  加入), 并用玻璃棒预搅拌直至无干粉附着于杯壁杯底, 使用磁力搅拌器在 60 °C 水浴搅拌 3 h 使样品充分溶解; 将烧杯放入 105 °C 的干燥箱中蒸发 24 h 除去水分; 将样品放入马弗炉中进行煅烧, 马弗炉升温程序与 1) 中相同。将葡萄糖酸钙中添加不同质量分数(5%、10%、20%)的九水合硝酸铝的样品分别命名为 5% CG-Al-N、10% CG-Al-N、20% CG-Al-N。

### 1.2 CO<sub>2</sub> 捕集/脱附实验

使用同步热分析仪(STA)进行材料 CO<sub>2</sub> 捕集 / 脱附循环实验。取一定质量在马弗炉中煅烧完成的样品放入同步热分析仪中, 首先在 100 mL/min 的纯 Ar 的气氛条件下, 以 40 °C/min 从 20 °C 升温至 700 °C, 并保持 120 min, 待质量信号稳定后进

表 1 CO<sub>2</sub> 捕集/脱附循环实验条件

Table 1 Experimental conditions for CO<sub>2</sub> capture/desorption cycle

程序	温度 / °C	气氛(体积分数)	时间 / min
碳酸化	700	15% CO <sub>2</sub> , 85% Ar	15
脱附	700	100% Ar	30

行碳酸化 / 煅烧循环实验。实验过程中始终保持气体总流量为 100 mL/min, 捕集和脱附实验条件如表 1 所示。

### 1.3 数据处理

对于钙基材料循环性能的评估, 分别定义钙基材料 CO<sub>2</sub> 捕集能力  $C_N$ 、CaO 转化率  $X_N$ 、衰减率  $D_N$  如下。

$$C_N = \frac{m_{car,N} - m_{cal,N}}{m_0 M_{CO_2}} \quad (1)$$

$$X_N = \frac{m_{car,N} - m_{cal,N}}{m_0} \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}} \quad (2)$$

$$D_N = \frac{C_1 - C_N}{C_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $m_0$  为样品的基准质量 (第 1 次循环开始前的质量), g;  $N$  为循环次数;  $m_{car,N}$  为第  $N$  次循环碳酸化过程中的最大质量, g;  $m_{cal,N}$  为第  $N$  次循环煅烧过程的最小质量, g;  $M_{CaO}$  和  $M_{CO_2}$  分别为 CaO 和 CO<sub>2</sub> 的相对分子质量, g/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 葡萄糖酸钙制备的 CaO 性能

选用商业 CaO 作为对照组, 探究在 20 个碳酸化 / 煅烧循环过程中葡萄糖酸钙制备的 CaO 和商业 CaO 的 CO<sub>2</sub> 捕集特性, CaO 作为 CO<sub>2</sub> 吸附剂的理论吸附量为 17.86 mmol/g。CG-CaO 与商业 CaO 循环捕集能力变化如图 1 所示。由图可知, 20 个循环中 CG-CaO 和商业 CaO 的 CO<sub>2</sub> 捕集能力均呈现出先略微上升而后逐渐下降的趋势。其中, 商业 CaO 第 1 个循环捕集量为 2.90 mmol/g, CaO 转化率仅为 16.2%。相比之下, CG-CaO 第一次循环捕集量达到 12.36 mmol/g, 20 个循环中最大捕集量出现在第 3 次循环, 达到 13.21 mmol/g, 分别为理论吸附量的 69% 和 74%。在 20 次循环后, 2 种材料的捕集能力均有所下降, 但商业 CaO 下降幅度相比 CG-CaO 更小。尽管如此, 20 个循环后 CG-CaO 捕集能力仍然显著高于商业 CaO。这一实验结果凸显了葡萄糖酸钙衍生的 CaO 优异的 CO<sub>2</sub> 捕集能力。

2 种材料第 1 个循环碳酸化阶段 CO<sub>2</sub> 捕集量随

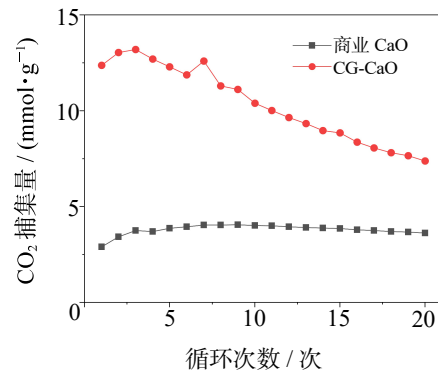


图 1 CG-CaO 与商业 CaO 循环捕集能力变化

Fig. 1 Cyclic CO<sub>2</sub> capture capacity of CG-CaO and commercial CaO

时间的变化对比如图 2 所示。由图可知, 在通入 CO<sub>2</sub> 的前 200 s 内, CG-CaO 的捕集量随着时间推移快速增加, 而商业 CaO 则总体呈现出匀速增加的趋势。这也进一步说明葡萄糖酸钙是一类十分有潜力的钙源, 如若能够对其简单改性以增加其循环稳定性, 其累积循环捕集能力将进一步提高。

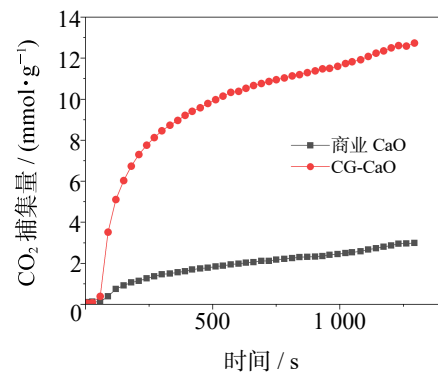


图 2 第 1 次循环 CO<sub>2</sub> 捕集量随时间变化情况

Fig. 2 Variation of CO<sub>2</sub> capture capacity with time in the first cycle

### 2.2 铝掺杂改性葡萄糖酸钙基吸附剂碳捕集性能

氧化铝常作为良好的载体添加到钙基吸附剂中, 用以改善钙基吸附剂的多循环吸附性能, 原因在于氧化铝塔曼温度为 1470 °C, 远高于碳酸钙 (529 °C), 在长时间的高温 CO<sub>2</sub> 捕集 / 脱附循环中, 掺杂了氧化铝的钙基吸附剂将表现出更为优良的抗烧结能力, CaO 微粒中的孔隙结构得到了极大程度地保留。本节进一步对不同比例 (5%、10% 和 20%) 铝掺杂的葡萄糖酸钙吸附剂吸附性能及循环稳定性开展研究。实验组中由于掺杂了铝, 而氧化铝在整个吸附剂体系中仅作为载体材料稳固 CaO 孔隙结构, 并不具有捕集 CO<sub>2</sub> 的能力。

不同样品 20 次循环 CO<sub>2</sub> 捕集能力变化如图 3 所示。由图可知, 不论是以何种比例添加硝酸铝, 均

能够提升 CG-CaO 循环稳定性能, 20 次循环中 CG-CaO 捕集能力从最高点 13.21 mmol/g 衰减至第 20 次的 7.39 mmol/g, 衰减率为 44%, 衰减原因归结为多次高温循环烧结失活。而 3 组添加硝酸铝的样品捕集量衰减很小, 曲线更加平坦, 其中 5% CG-Al-N 和 10% CG-Al-N 捕集量随循环次数变化曲线十分接近, 且 20 次循环捕集量均在 8.5~10.5 mmol/g 范围内波动, 最大衰减率分别为 18% 和 13%。此外, 在第 12 个循环以后该 2 种样品的 CO<sub>2</sub> 捕集能力优于 CG-CaO, 且第 20 个循环时性能相比同期 CG-CaO 分别提升 14.4% 和 20.9%。对比之下, 20% CG-Al-N 样品中由于有效成分 (CaO) 占比最少, 导致有效碳捕集成分低, 这也使得其理论 CO<sub>2</sub> 捕集能力低于其余 3 组。即便如此, 20% CG-Al-N 样品捕集量仍然在第 17 个循环后超越了 CG-CaO。该实验结果证明了铝元素对样品循环稳定性具有显著提升的效果。

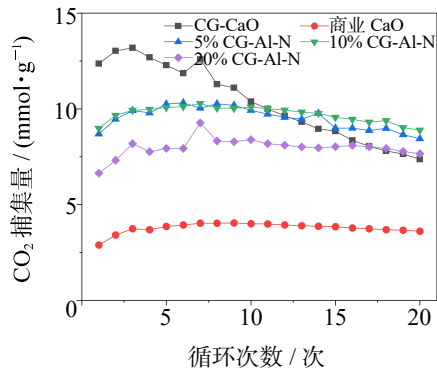


图 3 不同样品 20 次循环 CO<sub>2</sub> 捕集能力变化

Fig. 3 Changes of CO<sub>2</sub> capture capacity in 20 cycles of different samples

分别计算各样品累积 CO<sub>2</sub> 捕集量, 结果如图 4 所示。由图可知, 尽管铝能够提升 CO<sub>2</sub> 捕集循环稳定性, 但是累积 CO<sub>2</sub> 捕集能力仍然是 CG-CaO 最高, 为 206.95 mmol/g, 10% CG-Al-N 样品累积捕集量为 3 组添加铝样品中最高, 为 194.92 mmol/g。铝作为高温下稳定的惰性材料, 其加入仅起到骨架支撑的作用, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 本身并不具有捕集 CO<sub>2</sub> 的能力, 铝掺杂得越多, 样品中有效成分 CaO 占比就越少, 理论最大吸附量也会相应减少。若按照样品中有效成分 CaO 进行测算, 10% CG-Al-N 样品累积 CO<sub>2</sub> 捕集量为 214.65 mmol/g, 优于 CG-CaO, 这表明添加改性葡萄糖酸钙吸附剂以获得更好的循环捕集性能是合适的。

铝掺杂比例为  $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})=9:1$  的 10% CG-Al-N 在 20 个碳化 / 煅烧循环中表现出最佳的循环

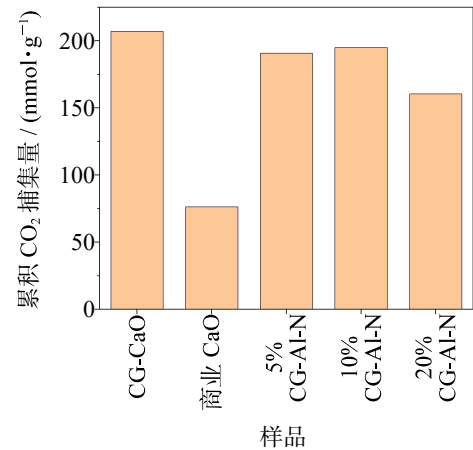


图 4 累积 CO<sub>2</sub> 捕集能力对比

稳定性和仅次于 CG-CaO 的累积 CO<sub>2</sub> 捕集能力, 故选取该 2 种样品进行进一步开展 100 次循环等温吸脱附 STA 实验探究, 对比 CG-CaO 和 10% CG-Al-N 更长期的循环性能和捕集能力。CG-CaO 和 10% CG-Al-N 样品的 100 个 TGA 循环实验结果如图 5 所示。由图可知, CG-CaO 第 1 次循环捕集能力为 15.3 mmol/g, 转化率可达 86%, 到第 50 次时衰减至 10.3 mmol/g, 第 100 次循环时转化率和捕集能力仅为 39% 和 6.9 mmol/g, 相较第 1 次循环衰减率为 55%, 而 10% CG-Al-N 样品虽然在第 1 次循环的捕集能力低于 CG-CaO, 但是其循环稳定性更好, 第 50 次循环转化率和捕集能力为 57.61% 和 10.29 mmol/g, 第 100 次循环转化率和捕集能力为 43.84% 和 7.83 mmol/g, 相比同期 CG-CaO 性能提升 13.47%。按照样品中有效成分 CaO 来计算累积 CO<sub>2</sub> 捕集量, CG-CaO 为 1 090.8 mmol/g, 10% CG-Al-N 为 1 095.7 mmol/g。

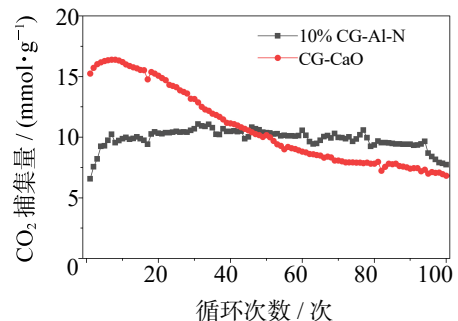


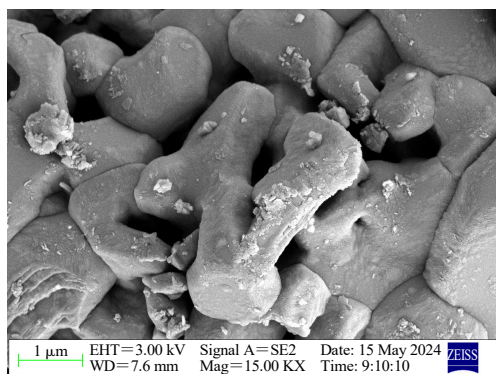
图 5 10% CG-Al-N 长循环稳定性实验

Fig. 5 Multi-cycle stability experiment of 10% CG-Al-N

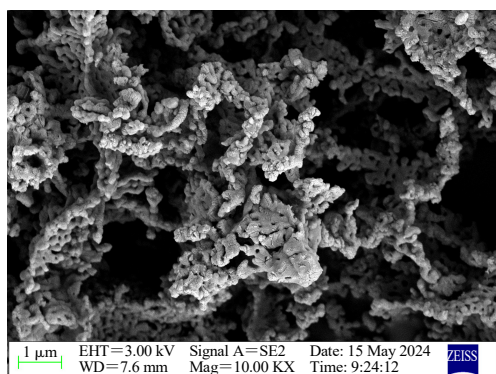
### 2.3 材料表征

商业 CaO 循环前的 SEM 图如图 6(a)所示。由图可知, 商业 CaO 是由许多形状不规则、大小不统一的碎块组成, 每个碎块表面较规整平滑, 仅在碎

块之间存在一些孔隙。通过对比发现,微观颗粒的平均尺寸 $>1\ \mu\text{m}$ ,微观颗粒尺寸较大且表面光滑平整进而导致微粒内部大量CaO难以与 $\text{CO}_2$ 发生反应可能是其 $\text{CO}_2$ 捕集性能差的原因。与商业CaO截然不同,由葡萄糖酸钙制备的CaO(CG-CaO)在反应前呈现出无规则的碎片网状结构(图6(b)),每一个碎片网都是由众多微观颗粒连接、交织、堆叠在一起构成,微观颗粒的平均尺寸相比反应前的商业CaO也缩小到大约只有 $0.05\ \mu\text{m}$ ,除此之外,网与网之间交织构成大量的孔隙,方便了气体的进出与扩散,有利于化学反应的进行。产生这样的结构与有机钙源本身特性有关,有机钙在高温时发生熔化和分解反应,表面将产生大量气体,葡萄糖酸钙随之膨胀,内部变得多孔,待气体溢出完毕后,进一步煅烧使其能够保持内部多孔结构。经过100次 $\text{CO}_2$ 捕集/煅烧循环后,已经看不到反应前清晰的微观颗粒和网状结构(图6(c)),大量生成物覆盖在网表面,堵塞了孔隙,降低了材料比表面积,从而限制了其 $\text{CO}_2$ 捕集能力。图6(d)、(e)为掺杂10%硝酸铝的样品SEM图,循环反应前,样品微观形貌与CG-CaO差别不大,均呈现无规则碎片网状结构,而循环反应后的形貌则与CG-CaO存在明显差异。



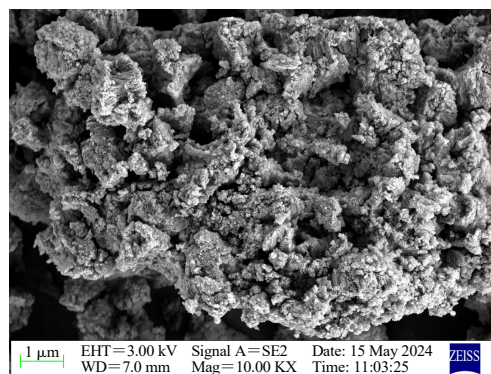
(a)新鲜商业CaO



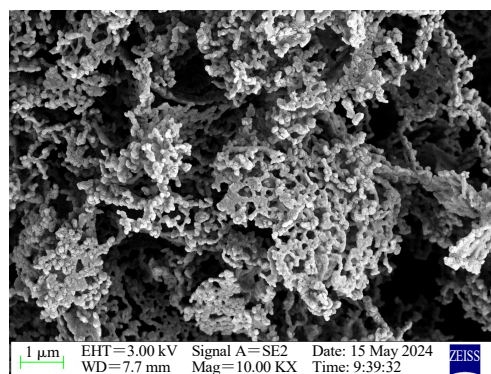
(b)新鲜CG-CaO

图6 SEM形貌图

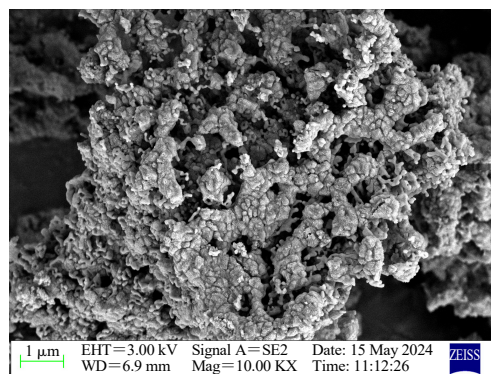
Fig. 6 SEM image



(c)100次循环后CG-CaO



(d)新鲜10%CG-Al-N



(e)100次循环后10%CG-Al-N

图6(续)

Fig. 6 (continuing)

虽然其表面也被生成物所覆盖且网中间微粒出现明显的团聚现象,但是却一定程度保留了原始的网状结构和依稀可见的微观颗粒,这可能是10%CG-Al-N循环稳定性优于CG-CaO的原因。

X射线衍射(XRD)结果如图7所示。由图可知,10%CG-Al-N主要由CaO、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (褐针石相)、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (钙铝石相)3种物相组成,这一结果与之前的钙铝文献一致<sup>[8,28]</sup>。由于这些钙铝酸盐的卓越稳定性,其在提高钙基吸附剂抗烧结能力中发挥了重要作用。

比表面积与孔径分析结果如表2所示。由表可知,由葡萄糖酸钙衍生的钙基吸附剂(CG-CaO和

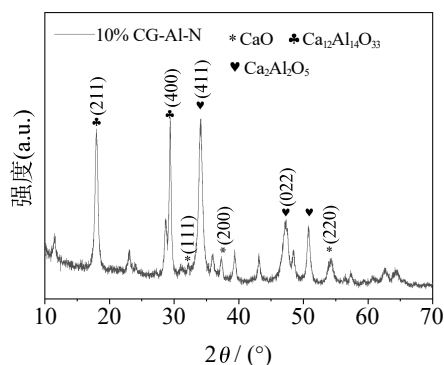


图7 10% CG-Al-N 物相分析

Fig. 7 Phase analysis of 10% CG-Al-N

10% CG-Al-N) 具有远超商业 CaO 的 BET 比表面积和 BJH 孔体积。其中 CG-CaO 具有最大的比表面积  $12.44 \text{ m}^2/\text{g}$ , 10% CG-Al-N 紧随其后, 为  $11.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相比之下, 商业 CaO 比表面积仅有  $1.94 \text{ m}^2/\text{g}$ , 这与 SEM 图像中观察到的结果一致。对于 BJH 孔体积, CG-CaO 与 10% CG-Al-N 均为  $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 而商业 CaO 仅有  $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。进一步分析上述 3 种材料比表面积、孔体积与  $\text{CO}_2$  捕集能力之间的关联性, 发现材料的比表面积与  $\text{CO}_2$  捕集能力、孔体积与  $\text{CO}_2$  捕集能力呈现出良好的正相关性, 这表明更大的比表面积和更大的孔体积是捕集性能提高的重要因素。

表2 各吸附剂比表面积与孔体积

Table 2 Specific surface area and pore volume of various adsorbents

吸附剂	比表面积 / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积 / ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
商业 CaO	1.94	0.01
CG-CaO	12.44	0.06
10% CG-Al-N	11.05	0.06

### 3 结论

1) CG-CaO 在循环初期碳捕集性能优越, 但衰减迅速, 20 次循环衰减率为 44%。

2) 使用硝酸铝改性的葡萄糖酸钙循环稳定性得到明显提升。10%硝酸铝掺杂改性的吸附剂第 20 次循环  $\text{CO}_2$  捕集能力为  $8.92 \text{ mmol/g}$ , 20 次循环累积  $\text{CO}_2$  捕集能力为  $194.9 \text{ mmol/g}$ , 为最佳改性样品。

3) 得益于稳定的孔隙结构, 100 次循环后, 10% CG-Al-N 的循环转化率和捕集能力为 43.84% 和  $7.83 \text{ mmol/g}$ , 相比 CG-CaO 性能提升 13.47% 以上。

尽管本研究通过有机酸钙衍生与铝改性协同, 实现了钙基吸附剂高效稳定  $\text{CO}_2$  捕集, 但考虑到钙基吸附剂在工业尾气  $\text{CO}_2$  捕集中的实际应用, 未来可重点在含  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等杂质的真实烟气气氛

下评估其吸附性能。此外, 改性 CaO 基吸附剂颗粒成型工艺和在流化床反应器中的抗磨损性能、长周期循环稳定性也值得系统探究。

### 参考文献

- [1] LAN X, TANS P, THONING K W. Trends in globally-averaged  $\text{CO}_2$  determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements [EB/OL]. [2026-01-27]. <https://doi.org/10.15138/9N0H-ZH07>.
- [2] LI Ye, LI Zhenshan, LIU Lei, et al. Measuring the fast oxidation kinetics of a manganese oxygen carrier using microfluidized bed thermogravimetric analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123970.
- [3] CHEN Danbo, JIAN Mengfei. Assessing the socio-economic effects of carbon capture, utility and storage investment from the perspective of carbon neutrality in China [J]. Earths Future, 2022, 10(4): e2021EF002523.
- [4] PENG Weiwei, XU Zuwei, LUO Cong, et al. Tailor-made core-shell  $\text{CaO}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  architecture as a high-capacity and long-life  $\text{CO}_2$  sorbent [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(13): 8237-8245.
- [5] JING Jieying, LI Tingyu, ZHAN Xuewei, et al. Enhanced  $\text{CO}_2$  sorption performance of  $\text{CaO}/\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  sorbents and its sintering-resistance mechanism [J]. Applied Energy, 2017, 199: 225-233.
- [6] ZHAO Wenhan, LI Yingjie, YANG Ying, et al. Revealing co-promotion mechanism of  $\text{Mn}/\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  on  $\text{CO}_2$  adsorption performance of CaO in calcium looping by density functional theory [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125165.
- [7] BENITEZ-GUERRERO M, VALVERDE J M, SANCHEZ-JIMENEZ P E, et al. Calcium-Looping performance of mechanically modified  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  composites for energy storage and  $\text{CO}_2$  capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2343-2355.
- [8] XU Ruichang, SUN Jian, ZHANG Xiaoyu, et al. Strengthening performance of Al-stabilized, CaO-based  $\text{CO}_2$  sorbent pellets by the combination of impregnated layer solution combustion and graphite-moulding [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 315: 123757.
- [9] WANG Nana, FENG Yuchuan, LIU Liang, et al. Effects of preparation methods on the structure and property of Al-stabilized CaO-based sorbents for  $\text{CO}_2$  capture [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 173: 276-284.
- [10] NAEEM M A, ARMUTLULU A, IMTIAZ Q, et al. Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity  $\text{CO}_2$  sorbents [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2408.

- [11] GUO Hongxia, XU Zhihong, JIAN Tao, et al. The effect of incorporation Mg ions into the crystal lattice of CaO on the high temperature CO<sub>2</sub> capture [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 37: 335–345.
- [12] 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.
- [13] 耿一琪, 郭彦霞, 樊飙, 等. CaO 基吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 及其抗烧结改性研究进展 [J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(7): 998–1013.
- [14] 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.
- [15] WANG Ke, GU Feng, CLOUGH P T, et al. CO<sub>2</sub> capture performance of gluconic acid modified limestone-dolomite mixtures under realistic conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(8): 7550–7560.
- [16] HU Yingchao, LIU Wenqiang, SUN Jian, et al. Structurally improved CaO-based sorbent by organic acids for high temperature CO<sub>2</sub> capture [J]. *Fuel*, 2016, 167: 17–24.
- [17] 姜涛. 蛋壳源高效 CaO 基吸收剂的制备及其固碳性能研究 [D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2021.
- [18] 李英杰, 赵长遂. 钙基吸收剂循环煅烧 / 碳酸化反应过程特性研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(2): 55–60.
- [19] XU Yongqing, LUO Cong, ZHENG Ying, et al. Natural calcium-based sorbents doped with sea salt for cyclic CO<sub>2</sub> capture [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2017, 40(3): 522–528.
- [20] 高英, 陈汉平, 杨海平, 等. 石灰石和贝壳的煅烧及 CO<sub>2</sub> 吸收循环特性 [J]. *中国电机工程学报*, 2011, 31(35): 72–77.
- [21] 张明明, 计超, 孙泽, 等. CaO 高温吸附捕集 CO<sub>2</sub> 制备 CaO 的钙基前驱体材料筛选 [J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(3): 320–328.
- [22] TIAN Sicong, JIANG Jianguo, ZHANG Zuotai, et al. Inherent potential of steelmaking to contribute to decarbonisation targets via industrial carbon capture and storage [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4422.
- [23] 田思聪. 钢渣制备高效钙基 CO<sub>2</sub> 吸附材料用于钢铁行业碳捕集研究 [D]. 北京: 清华大学, 2016.
- [24] 方冬东. 改性钢渣钙基材料碳捕集特性实验研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020.
- [25] 刘少龙. 不同有机质对改性钙基吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的影响研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- [26] LIU Wenqiang, LOW N W L, FENG Bo, et al. Calcium precursors for the production of CaO sorbents for multicycle CO<sub>2</sub> capture [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 841–847.
- [27] KIM S M, KIERZKOWSKA A M, BRODA M, et al. Sol-gel synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-stabilized CaO for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 220–229.
- [28] MA Xiaotong, LI Yingjie, YAN Xianyao, et al. Preparation of a morph-genetic CaO-based sorbent using paper fibre as a bio-template for enhanced CO<sub>2</sub> capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 235–244.