

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2026.03.008

粉煤灰有效成分提取与电石渣掺杂制备碳吸附剂及性能研究

Extraction of active components from fly ash and preparation of a carbon adsorbent doped with carbide slag: Performance evaluation

武洁^{1,2}, 张超³, 梁晓龙¹

WU Jie^{1,2}, ZHANG Chao³, LIANG Xiaolong¹

(1. 内蒙古电力(集团)有限责任公司内蒙古电力科学研究院分公司, 呼和浩特 010020; 2. 内蒙古工业大学 能源与动力工程学院, 呼和浩特 010050; 3. 内蒙古送变电有限责任公司, 呼和浩特 010020)

(1.Inner Mongolia Electric Power Research Institute Company Limited, Inner Mongolia Power (Group) Company Limited, Huhhot 010020, China; 2.College of Energy and Power, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010050, China; 3.Inner Mongolia Power Transmission and Transformation Company Limited, Huhhot 010020, China)

摘要:工业电石渣具有成本低廉、CO₂吸附性能好等优势,但高温下多次循环易烧结,导致其对CO₂吸附量减小。改善电石渣的活性和比表面积,提高其对CO₂的吸脱附性能成为亟待解决的难题。采用粉煤灰、Na₂CO₃和CaCO₃混合煅烧的方式提取粉煤灰中的非晶态铝氢氧化物,并将其掺入电石渣中制备含铝钙基复合吸附剂,针对改性吸附剂配置4种不同掺杂比的样品,在不同吸附温度下开展吸附性能及循环稳定性试验。结果表明,快速反应阶段,CA91(电石渣/偏氢氧化铝质量比为9:1)与CA73(电石渣/偏氢氧化铝质量比为7:3)吸附反应速率最快;吸附反应完全后,4种掺杂比的吸附容量大小为CA73>CA91>CA82(电石渣/偏氢氧化铝质量比为8:2)>CA64(电石渣/偏氢氧化铝质量比为6:4)。循环性能方面,纯电石渣循环13次后,稳定性明显下降,吸附容量下降了15%(质量百分比);CA73经过20次循环后,吸附容量仅下降5%,为最优吸附剂。针对CA73开展恒温吸脱附试验,确定最佳吸附温度为750℃。该研究既实现了电石渣与粉煤灰的就地消纳和资源化利用,也可为CO₂减排提供成本低廉的吸附剂。

关键词:粉煤灰;电石渣;吸附;稳定性;循环性能;掺杂比

中图分类号:TK 01 **文献标志码:**A **文章编号:**2097-0706(2026)03-0076-09

Abstract: Industrial calcium carbide slag has advantages such as low cost and good CO₂ adsorption performance. However, it tends to sinter after multiple cycles at high temperatures, directly resulting in low CO₂ adsorption capacity. Enhancing the activity and specific surface area of calcium carbide slag to improve its CO₂ adsorption-desorption performance has become an urgent challenge. Amorphous aluminum hydroxide was extracted from fly ash by mixed calcination of fly ash, Na₂CO₃, and CaCO₃, and then incorporated into carbide slag to prepare aluminum-calcium-based composite adsorbents. Four samples with different doping ratios of the modified adsorbents were prepared and tested for adsorption performance and cyclic stability under various adsorption temperatures. The results showed that during the rapid reaction phase, the CA91 ($m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{AlO(OH)}} = 9 : 1$) and CA73 ($m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{AlO(OH)}} = 7 : 3$) samples exhibited the fastest adsorption reaction rates. After the adsorption reaction was completed, the adsorption capacities of four doping ratios followed the order: CA73 > CA91 > CA82 ($m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{AlO(OH)}} = 8 : 2$) > CA64 ($m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{AlO(OH)}} = 6 : 4$). In terms of cyclic performance, pure carbide slag showed a significant decrease in stability after 13 cycles, with its adsorption capacity reduced by 15%. In contrast, CA73 exhibited only a 5% decrease in adsorption capacity after 20 cycles, making it the optimal adsorbent. Further adsorption-desorption experiments on CA73 at constant and varying temperatures identified the optimal adsorption temperature as

750 °C. The local disposal and resource utilization of carbide slag and fly ash are achieved, and a cost-effective adsorbent for CO₂ emission reduction is also provided.

Keywords: fly ash; carbide slag; adsorption; stability; cyclic performance; doping ratio

基金项目:内蒙古电力(集团)有限责任公司内蒙古电力科学研究院分公司自筹科技项目(2023-ZC-05)
Self-Funded Science and Technology Project of Inner Mongolia Electric Power Research Institute Company Limited, Inner Mongolia Electric Power (Group) Company Limited (2023-ZC-05)

0 引言

电石渣和粉煤灰均属于工业固体废弃物,由于区域性产出量与利用量不平衡,每年我国会残存大量电石渣和粉煤灰等工业固体废弃物。填埋、露天堆积等不当的处置方式会对环境和人体健康造成极大的危害,所以迫切需要寻求适合的方法对其进行开发利用。燃煤电厂碳捕集技术^[1]可分为燃烧前捕集^[2]、燃烧中捕集^[3]、燃烧后捕集3种主要类型^[4]。燃烧后碳捕集技术对现有发电厂具有较低的改造成本,固体吸附剂具有吸附容量大^[5]、可再生能力强等优势,因此,固体吸附法在工业规模的碳捕集技术中显示出了良好的应用前景^[6]。

电石渣的主要成分是纯度在85%以上的氢氧化钙,属于强碱性白色粉末,微溶于水,可作为天然二氧化碳捕集材料。但该材料在多次吸脱附循环过程中存在严重的烧结失活现象,导致吸附性能衰减。电石渣的改性方法一般包括酸洗、浸渍、造粒成型及掺杂改性等,旨在通过优化孔隙结构提升吸附二氧化碳的能力。

系统对比了12种金属添加剂(Al, Co, Cr, Er, Ga, In, La, Li, Mg, Nd, Y, Zn)对钙基吸附剂循环稳定性的影响,发现Al, Er和Nd的改性效果最佳,其一阶失活常数较CaO降低一个数量级^[7]。基于Al元素改性的共识,进一步研究显示当CaO/Al₂O₃质量比为6:4时,颗粒CaO转化率达到峰值^[8]。在复合改性方面,Al-Mg共掺杂制备的CaMgAl吸附剂在930℃,CO₂体积分数为70%~100%的气氛下煅烧15min时性能最优^[9],而Al-Si共掺杂合成的Ca₃Al₂O₆在质量比Si:Al=1:5时展现出极高循环稳定性^[10]。

以电石渣和硝酸铝水合物为原料制备钙基吸附剂的研究表明,当制备温度为800℃、碳酸化温度为680~700℃且CaO/Al₂O₃质量比为9:1时,CO₂吸附量达到最大值^[11]。通过酸化处理法实现钙基与Mg的复合掺杂,固定床试验证实当MgO/CaO质量比为6:4时,吸附剂兼具优异吸附性能和循环稳定性^[12]。水热合成法制备的吸附剂具有丰富孔隙结构,600℃热处理可获得高钙离子含量,

通过摩尔比调控可进一步优化性能^[13]。

水合法制备工艺相对简单且成本较低,对采用此工艺制备的5种掺杂不同金属氧化物的钙基吸附剂研究发现,掺杂5%高铝水泥和5%Al₂O₃均能提升吸附效率^[14]。进一步采用水合法合成的CaO-Al₂O₃陶瓷吸附剂也表现出了卓越的性能^[15]。针对粉煤灰(主要含Al₂O₃, SiO₂及CaO)的利用研究显示,直接吸附CO₂效果有限^[16],但将其与CaO复合制备的钙长石吸附剂初期碳捕集能力为纯CaO的3倍,且循环稳定性超过200次^[17]。

经过项目组前期调研,内蒙古西部地区的大多数燃煤机组,粉煤灰中Al₂O₃成分占比约为40%,属高铝粉煤灰,由前述可知铝作为良好的掺杂体添加到钙基材料中,可有效提高吸附剂的循环稳定性。目前,关于从粉煤灰中提取铝元素掺杂到电石渣中形成改性钙基吸附剂的研究相对较少,对改性钙基吸附剂的性能探究也比较缺乏。

本文以粉煤灰与电石渣为原料,首先对粉煤灰进行预处理,得到以Al₂O₃为主要成分的提铝粉煤灰,再将提铝后的粉煤灰与电石渣掺杂,结合煅烧工艺制得改性钙基吸附剂,采用热重分析仪(Thermogravimetric Analyzer, TGA)、X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)和扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)等方法对改性后的吸附剂开展CO₂吸附特性及结构变化研究。探究粉煤灰提铝后掺杂到电石渣中,是否能够有效提高钙基吸附剂的吸附性能和循环吸附的稳定性,进而探索实现粉煤灰和电石渣的综合利用。

1 材料与试剂

1.1 材料

前期采用X射线荧光分析仪对内蒙古地区电厂取样后的电石渣成分进行研究,电石渣主要组分见表1。研究发现,取样获得的Ca元素质量分数约为90.0%。结合图1电石渣XRD谱图可知,电石渣中Ca(OH)₂的质量分数为91.8%,这表明电石渣是一种良好的二氧化碳捕集材料(图中:θ为衍射角)。

表1 电石渣主要组分分析

Table 1 Analysis of main components of carbide slag

| 组分 | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | % |
|------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|---|
| 质量分数 | 93.56 | 2.72 | 1.10 | 0.50 | 0.05 | |

粉煤灰样本取自内蒙古某燃煤电厂,其化学成分分析结果见表2。由表2可知粉煤灰中Al₂O₃质量分数达40.74%,符合GB/T 1596—2017《用于水泥和混凝土

中的粉煤灰》高铝粉煤灰分类标准。试验所用Na₂CO₃, CaCO₃等化学试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供。

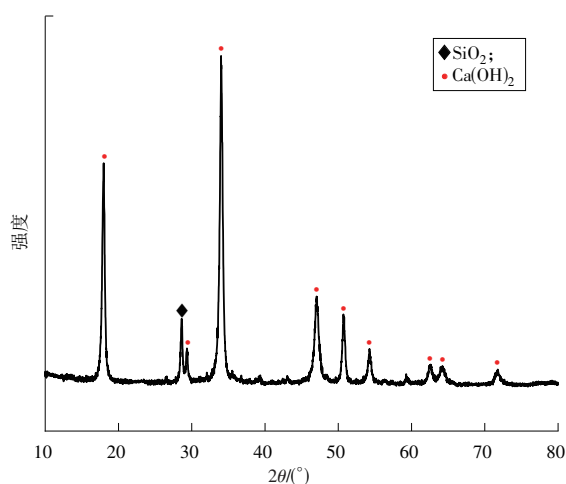


图1 电石渣 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of carbide slag

1.2 仪器

对所制备的样品采用 TGA 进行吸附 CO₂ 过程测试, 精确称量 10 mg 的样品放入刚玉坩锅中, 在室温、纯氮气氛下吹扫 5 min, 以排除空气中其他组分的影响。在 10 °C/min 的加热速率下, 气流设定为 40

mL/min 进行测试。在变温试验中, 将样品置于升温速率为 10 °C/min 的 CO₂ 气流中, CO₂ 体积分数为 66.7%, 温度由室温加热到 1 000 °C 下进行变温吸附试验测试。在恒温吸附试验中, 同样将样品置于 CO₂ 体积分数为 66.7% 的 CO₂/N₂ 混合气流中吸附 60 min 进行测试。

改性钙基吸附剂循环性能测试采用的固定床吸脱附装置示意, 如图 2 所示, 其主要由配气系统和 CO₂ 吸脱附系统组成。配气系统由 CO₂, N₂, O₂、质量流量计及混合气体罐组成; 循环吸脱附系统包括管式炉及天平。改性钙基吸附剂循环性能测试具体测试步骤为: 将 10 mg 样品放入固定床吸脱附装置中, 于 N₂ 气氛下, 以 10 °C/min 的速率升温至 850 °C, 煅烧 10 min, 排除水分对样品的影响; 以 10 °C/min 的速率降温至 750 °C, 并切换至 CO₂ 气氛下, 然后在 750 °C 下等温吸附 20 min; 同样以 10 °C/min 的速率再次升温至 850 °C, 持续 10 min 直至完全脱附, 以上操作定义为 1 个循环过程。

表 2 粉煤灰的主要组分分析

Table 2 Analysis of main components of fly ash

| 组分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | TiO ₂ | 未燃尽碳 | % |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|------|---|
| 质量分数 | 45.16 | 40.74 | 3.03 | 1.21 | 0.31 | 0.27 | 0.30 | 1.10 | 1.41 | 5.49 | |

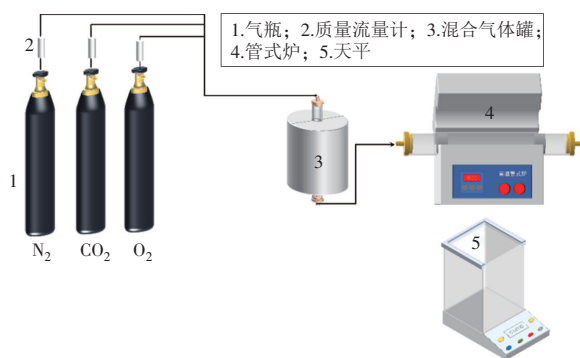


图 2 固定床吸脱附装置示意(截图)

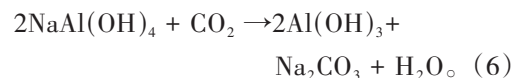
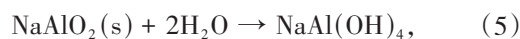
Fig. 2 Schematic diagram of fixed-bed adsorption-desorption apparatus (screenshot)

2 试验方法

2.1 粉煤灰中提取铝元素

将 100 g 粉煤灰、120 g CaCO₃ 与 90 g Na₂CO₃ 充分混合, 于 900 °C 空气中煅烧 2 h。煅烧完成后, 将混合物置于 1 000 mL 去离子水中, 机械搅拌 20 min。然后对浆液进行过滤, 分离上清液与渣。在上清液中加入少量石灰, 用搅拌器搅拌 10 min, 进一步过滤得到清澈的上清液。在得到的上清液中通入体积分数大于 90% 的 CO₂ 得到沉淀。沉淀物用去离子水冲洗 3 次, 在 120 °C 下干燥, 最终得到提取铝后的粉

煤灰样品。上述所涉及的化学反应为式(1)~(7)。其中, 式(1)~式(4)为粉煤灰、CaCO₃ 与 Na₂CO₃ 混合后煅烧中的反应; 式(5)表示加入离子水后, 对滤液进行分离, 得到的上清液中含有 NaAl(OH)₄; 式(6)为上清液中通入 CO₂ 后提取到的 Al(OH)₃ 样品。



2.2 样品表征

采用 Bruker D8 Advance 粉末衍射仪进行 XRD 分析^[18], 揭示吸附剂的晶体结构变化及物相组成。

采用麦克 ASAP 3020 仪器进行氮气吸附测试, 测量样品的比表面积、孔隙大小和分布。将样品装入样品室中均匀铺散。通入氮气, 升高至目标温度, 通常为 77 K (液氮温度) 以保证氮气的有效吸附。在不同的压力下进行吸附和脱附测量, 记录吸附等温线及脱附等温线的数据。最后通过不同的计算方法, 分析数据, 得出样品的比表面积、孔隙大小和分布。

2.3 吸附剂制备

将电石渣^[19](Car)与提铝粉煤灰以不同的质量百分比进行掺杂,得到 4 种改性的钙基 CO₂ 吸附剂,

试验条件及参数见表 3。分别利用 TGA 对 4 种不同掺杂比的改性钙基吸附剂和未掺杂的电石渣进行变温、恒温吸附性能及循环稳定性进行测试。

表 3 样品的试验条件及参数

Table 3 Experimental conditions and parameters of samples

| 名称 | 主要成分 | 电石渣与偏氢氧化铝质量比 | 试验条件 |
|------|-------------------------------|--------------|---|
| CA91 | Ca(OH) ₂ , AlO(OH) | 9:1 | 烘干后的电石渣和提铝后的粉煤灰按照质量比 9:1 机械混合,在马弗炉中以 25 °C/min 的升温速率升至 800 °C,煅烧 2 h;在 CO ₂ 气氛下以 20 °C/min 的升温速率由室温升至 1 000 °C |
| CA82 | Ca(OH) ₂ , AlO(OH) | 8:2 | 烘干后的电石渣和提铝后的粉煤灰按照质量比 8:2 机械混合,在马弗炉中以 25 °C/min 的升温速率升至 800 °C,煅烧 2 h;在 CO ₂ 气氛下以 20 °C/min 的升温速率由室温升至 1 000 °C |
| CA73 | Ca(OH) ₂ , AlO(OH) | 7:3 | 烘干后的电石渣和提铝后的粉煤灰按照质量比 7:3 机械混合,在马弗炉中以 25 °C/min 的升温速率升至 800 °C,煅烧 2 h;在 CO ₂ 气氛下以 20 °C/min 的升温速率由室温升至 1 000 °C |
| CA64 | Ca(OH) ₂ , AlO(OH) | 6:4 | 烘干后的电石渣和提铝后的粉煤灰按照质量比 6:4 机械混合,在马弗炉中以 25 °C/min 的升温速率升至 800 °C,煅烧 2 h;在 CO ₂ 气氛下以 20 °C/min 的升温速率由室温升至 1 000 °C |

3 结果与分析

3.1 粉煤灰提取铝

粉煤灰、CaCO₃ 和 Na₂CO₃ 经过煅烧、过滤与 CO₂ 发生一系列反应后,得到的物相图如图 3—4 所示。由图 3 中可看出,粉煤灰经过反应后,最终形成的样品中有无定型氢氧化铝 AlO(OH) 的分布,说明经过反应后已将粉煤灰中的 Al 元素成功提炼了出来。由图 4 可以看出提铝粉煤灰与电石渣煅烧形成了新物质 Ca₁₂Al₁₄O₃₃,说明 Al 元素已成功分布到电石渣中。由于 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 可作为骨架抑制钙基吸附剂的失活^[20],因此,在 CO₂ 吸附过程中可有效提高吸附剂的循环稳定性。

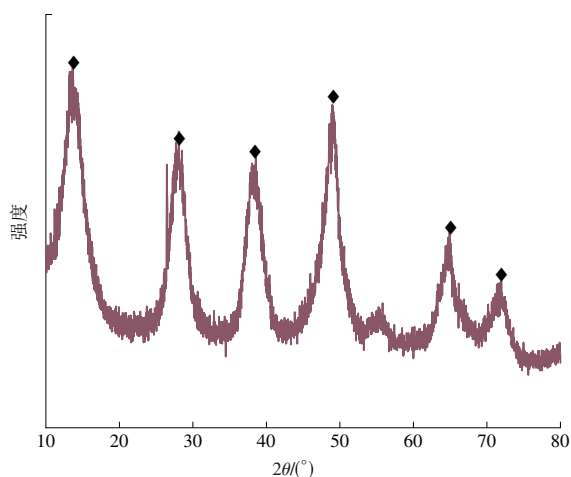


图 3 粉煤灰铝提取 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of aluminum extraction from fly ash

3.2 吸附容量测试

将所得样品与电石渣以 1:9, 2:8, 3:7, 4:6 的质量比进行掺杂,利用 TGA 开展吸附容量测试,吸附容量计算式为

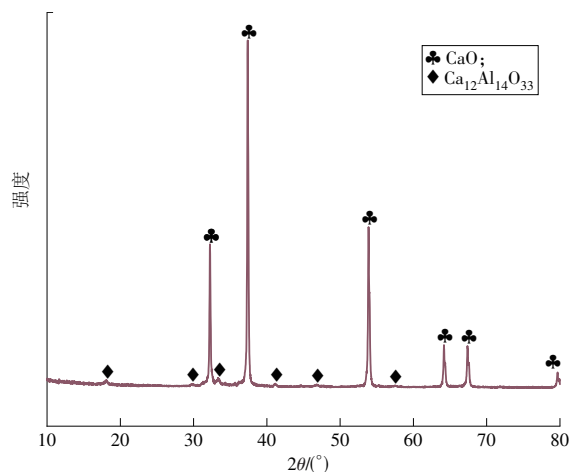


图 4 提铝粉煤灰与电石渣煅烧产物 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of the calcined product of aluminum-extracted fly ash and carbide slag

$$C_{N,t} = \frac{m_{car,N,t} - m_{cal,N}}{m_0} \quad (7)$$

式中: $C_{N,t}$ 为第 N 个循环后, t 时刻样品的 CO₂ 捕获能力,表示单位质量样品的 CO₂ 吸附量,为无量纲; m_0 为初始吸附剂的质量, g; $m_{car,N,t}$ 为第 N 个循环后 t 时刻碳化后的样品质量, g; $m_{cal,N}$ 为第 N 次循环完全煅烧后的样品质量, g。

为探究不同掺杂比例对复合吸附剂吸附性能的影响,分别采用 CA91, CA82, CA73, CA64, 4 种样品对 CO₂ 的吸附过程进行研究。由于钙基吸附温度一般为 600~800 °C,因此,本次吸附容量测试选择 700 °C 作为恒温吸附温度。

由图 5 可知,随着吸附时间的延长,反应过程可分为快速反应阶段、过渡反应阶段和反应扩散阶段。700 °C 下,快速反应阶段(0—2.5 min),吸附剂的反应速率非常快。4 种样品对 CO₂ 的吸附量均呈迅速上升趋势,当

达到同一吸附量时,CA91 与 CA73 所用时间最短,吸附反应速率最快,CA82 和 CA64 吸附速率相对缓慢。快速反应阶段,CA91 吸附量最大,吸附量约为 22.0%(质量百分比,下同);CA73 的吸附量与 CA91 相差无几,约为 20.0%,CA82 次之,约为 12.5%,在此阶段 CA64 吸附容量最差,这是由于掺杂了过多的惰性元素(Al 元素),有效吸附成分减少,吸附量断层下降;过渡反应阶段(2.5—50 min),吸附量增加相对明显,此时的吸附反应正在从快速反应阶段向反应扩散阶段过渡,9 min 后,CA73 的吸附量逐渐超过 CA91,50 min 时,CA73 吸附量已超越 CA91 约为 7.0%,说明在过渡反应阶段 CA91 的反应速率比 CA73 慢;反应扩散阶段(50—60 min),吸附量变化平稳缓慢,说明此阶段吸附反应已基本完成,55 min 后,吸附容量顺序依次为 CA73>CA91>CA82>CA64。

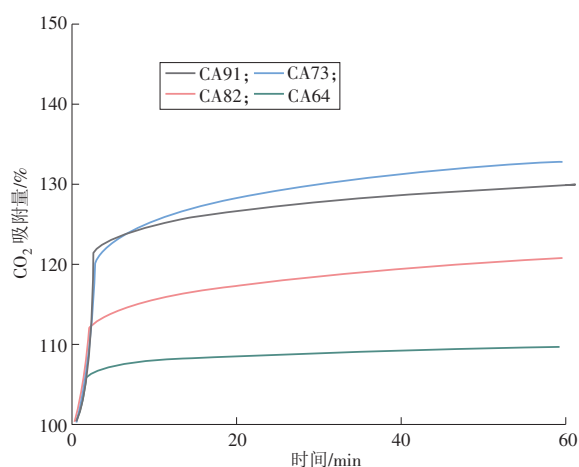


图 5 不同质量掺杂比吸附量

Fig. 5 Adsorption capacity at different mass doping ratios

总体看来,恒温吸附温度为 700 °C 时,吸附 60 min 后,CA73 的吸附容量最大,这是因为在制备过程中从粉煤灰中提取出的 Al 元素分散到了电石渣内,形成了新物质 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$,它起到支撑和骨架的作用,加大了电石渣颗粒吸附的比表面积,提升了吸附容量。除了关注固体吸附剂的吸附量外,循环稳定性也是衡量其性能优劣的重要指标之一,所以需同时考虑吸附量和循环稳定性来综合评估吸附剂的吸附性能。由于 CA73 在恒温 700 °C 下的吸附量最优,所以后续循环稳定性试验选取 CA73 进行。

3.3 循环稳定性测试

钙基吸附剂经过多次煅烧后,循环稳定性下降较明显, CO_2 捕集性能也会受到影响。与石灰石相比,电石渣表面疏松多孔有利于 CO_2 扩散,但多次循环后电石渣同样会发生烧结失活,因此,需对改性

后的吸附剂进行循环稳定性试验。

循环试验中比较了 CA73 和纯电石渣两种样品的循环稳定性。分别对纯电石渣,CA73 开展 13 次和 20 次循环试验,结果如图 6 所示。由图 6a 可知,随着循环次数的增加,纯电石渣的吸附量下降显著,前两次吸脱附中吸附量下降接近 10%;13 次循环后吸附量比初始吸附量下降约 15%。这是因为电石渣在高温下被煅烧为 CaO,CaO 与 CO_2 不断发生反应,生成的 CaCO_3 逐渐覆盖在 CaO 表面,随着反应次数的增加, CO_2 越来越难以穿越 CaCO_3 层进入 CaO 表面,因此吸附效率逐渐降低。图 6b 为 CA73 循环 20 次吸附量的变化情况,可以看到,随着循环次数增加,吸附容量依旧呈降低的趋势,但经过 20 次循环后吸附量仅较初始吸附量下降约 5%,循环性能明显优于纯电石渣。这印证了前文所述 Al 元素的加入起到了支撑与骨架的作用,提升了循环稳定性。

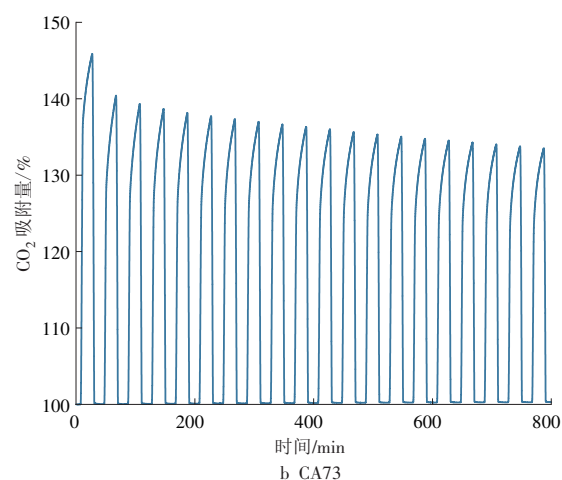
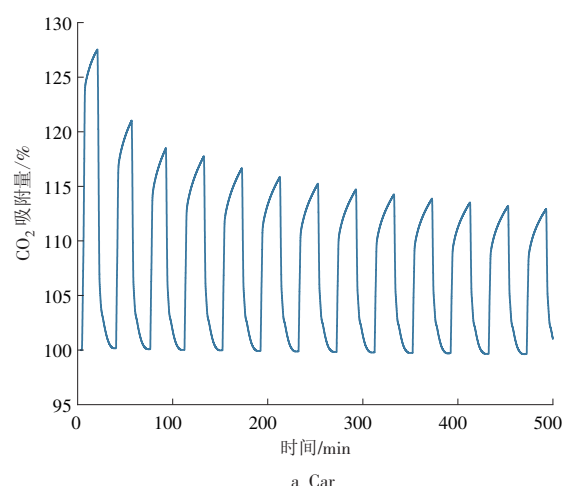


图 6 循环稳定性试验

Fig. 6 Cyclic stability experiment

由上述试验结果可知,4 种样品在恒温 700 °C 下,CA73 的吸附量最优,且经过 20 次循环后依然优异,但需进一步确定其最佳吸附温度,故分别在

700, 750, 800 °C下开展恒温吸附试验。

图7为CA73变温吸脱附曲线与恒温吸附曲线。在图7a中热重(Thermogravimetry, TG)曲线代表样品累积质量随温度的变化趋势,质量越大,说明吸附剂的吸附容量越大;微分热重曲线(DTG)曲线是TG曲线的一阶导数,反映了吸附速率的快慢,向上的峰形越尖锐则表示吸附反应的反应速率越快,峰形越缓则表示吸附反应的反应速率越慢。CA73随着温度上升,吸附容量持续增大,800 °C时吸附累积容量达到最大(42%)。DTG曲线中较尖锐的峰值出现在750 °C附近,因此,750 °C为整个吸附反应速率最快的温度。750 °C后,DTG曲线开始下降,代表吸附反应速率减慢,进入脱附阶段。在最快反应速率周围选取最佳吸附温度区间,可判断吸附温度区间为700~800 °C。

图7b为CA73的恒温吸附图,分别在700, 750, 800 °C下开展恒温吸附试验。由图7b可知,吸附时间在53 min后,750 °C时的吸附容量具有明显优势,700 °C次之;800 °C下吸附速率与吸附量都不够显著,因此CA73的最佳吸附温度为750 °C。

3.4 比表面积与孔结构分析

采用等温 N_2 吸附/解吸测量技术,对不同电石渣循环前后的样品进行多孔结构的表征,不同改性吸附剂的表面积及孔隙结构参数见表4(表中:CA64-20, CA73-20, CA82-20, CA91-20分别代表CA64, CA73, CA82, CA91, 4种吸附剂循环20次)。由表4可知,循环前CA73的比表面积最大,对 CO_2 吸附能力最强;循环20次后,因燃烧后板结,4组样品比表面积均减小,样品CA64经过20次循环后,比表面积为 $2.12 \text{ m}^2/\text{g}$,吸附能力有限;CA73经20次循环后,比表面积为 $3.87 \text{ m}^2/\text{g}$,为所有样品之首,与试验结果相符。

由图8可知,在标准温度和压力下,CA73循环前后都保持较高的吸附能力(图中: p 为

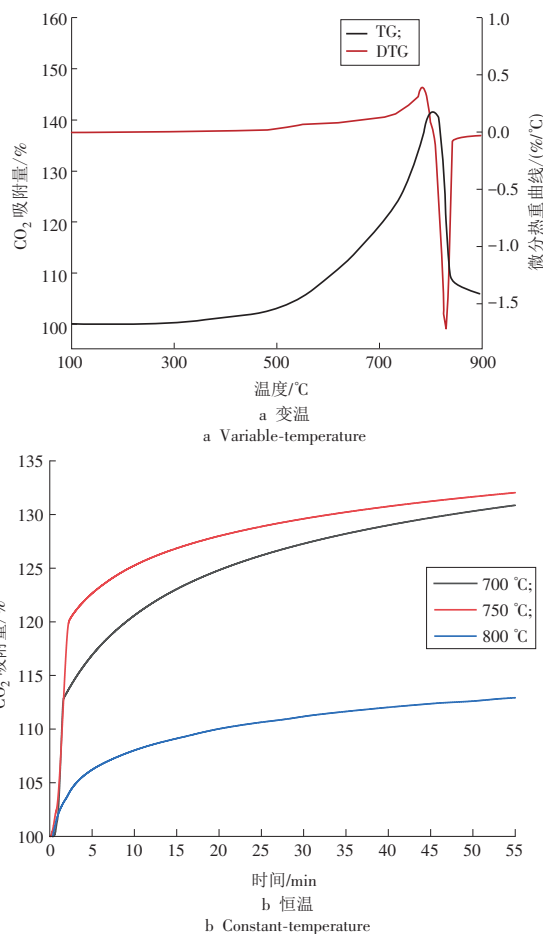


图7 CA73变温吸附、恒温吸附曲线

Fig. 7 Variable-temperature and constant-temperature adsorption curves of CA73

实际气体分压; p_0 为气体在测试温度下的饱和蒸气压)。

3.5 晶体结构

由图9可知,循环前所有样品的主要物相均在 32.268° , 37.410° , 53.911° , 64.212° 和 67.432° 处出现了明显的CaO衍射峰,与CaO(JCPDS 37-1497)的标准XRD卡片相比一致。表明在吸附剂中含有大量的CaO成分。在多处出现了 $Ca(OH)_2$ 衍射峰,表明煅烧后并未全部转化为CaO。除CA91外,其余样品在

表4 不同改性吸附剂比表面积及孔隙结构参数

Table 4 Surface area and pore structure parameters of different modified adsorbents

| 吸附剂 | 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均孔直径/nm |
|---------|--|---|----------|
| CA91 | 6.50 | 28.17×10^{-3} | 17.321 7 |
| CA91-20 | 2.88 | 14.51×10^{-3} | 20.345 9 |
| CA82 | 6.60 | 29.74×10^{-3} | 18.002 8 |
| CA82-20 | 3.10 | 11.03×10^{-3} | 14.455 3 |
| CA73 | 9.45 | 43.93×10^{-3} | 18.586 2 |
| CA73-20 | 3.87 | 13.11×10^{-3} | 13.706 0 |
| CA64 | 6.15 | 17.69×10^{-3} | 11.501 4 |
| CA64-20 | 2.12 | 4.71×10^{-3} | 8.316 3 |

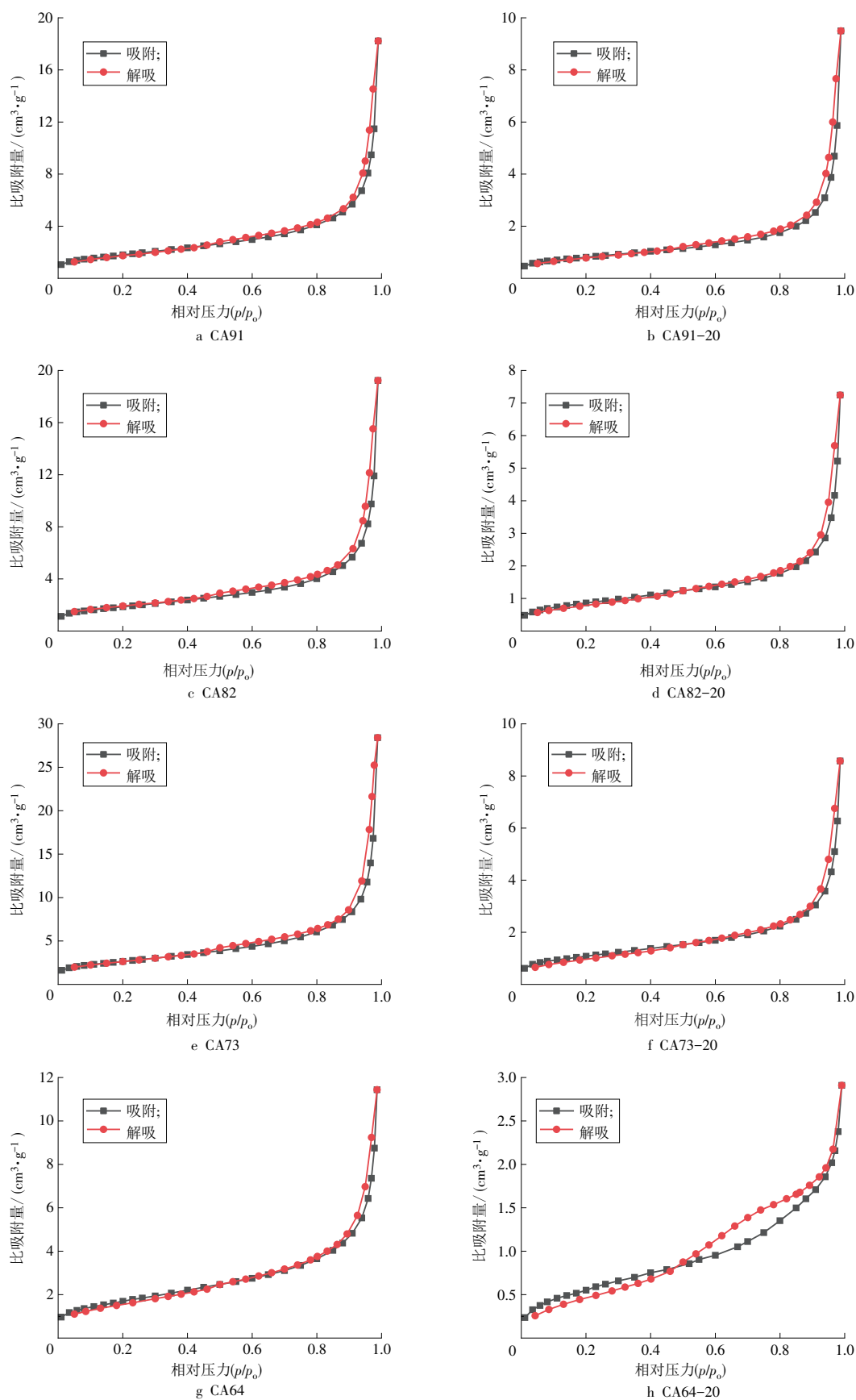


图 8 掺杂不同比例改性吸附剂的 N_2 吸附/解吸等温线

Fig. 8 N_2 adsorption-desorption isotherms of modified adsorbents with different doping ratios

循环后的主要物相除有 CaO 存在外, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 的特征峰(JCPDS 09-0413)也有出现,说明循环 20 次后

的吸附剂中出现了骨架,提高了吸附容量,在 CA73 中 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 的含量最高,再次印证了试验结果。

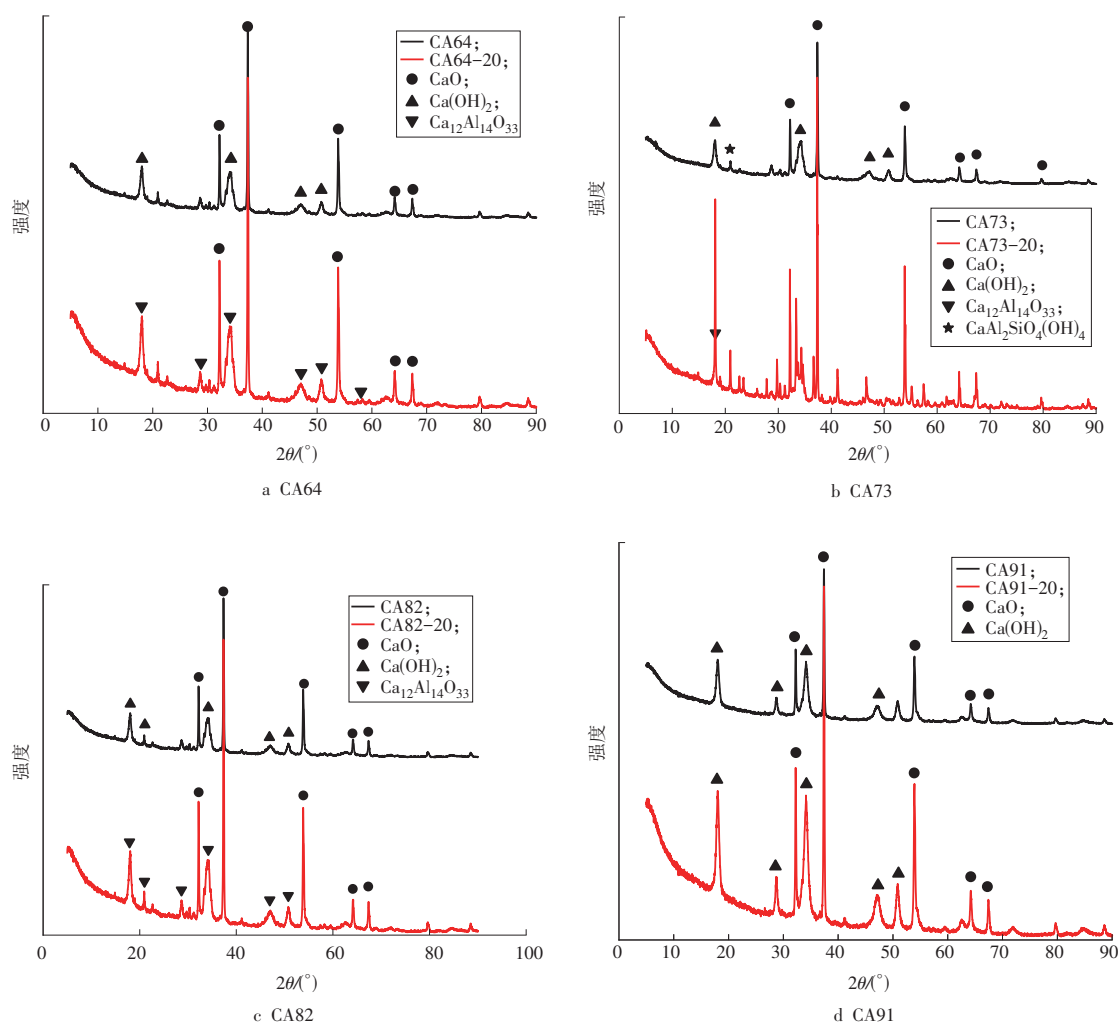


图9 掺杂不同比例改性吸附剂的XRD谱图

Fig. 9 XRD patterns of modified adsorbents with different doping ratios

4 结论

采用粉煤灰提取铝元素与电石渣煅烧的方式,制备复合型改性钙基吸附剂,进行吸附 CO_2 的吸附性能和循环稳定性试验研究,得到以下结论。

(1)电石渣与提铝后的粉煤灰掺杂比分别为9:1,8:2,7:3,6:4时,快速反应阶段,CA91与CA73的吸附反应速率最快;过渡反应阶段9 min后,CA73的吸附量逐渐超越CA91;反应扩散阶段内,吸附量顺序为CA73>CA91>CA82>CA64。

(2)循环性能方面,电石渣进行了13次循环,13次循环后吸附量比初始吸附量下降约15%;CA73进行了20次循环,最后一次循环吸附量仅比初始吸附量下降约5%,循环性能相比纯电石渣有极大的改善。

(3)通过开展CA73变温、恒温吸脱附试验,发现750 $^{\circ}\text{C}$ 时的吸附容量具有明显优势,确定CA73的最佳吸附温度为750 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4)改性复合吸附剂的研究不仅为粉煤灰与电石渣的增值化利用提供新思路,还可为高温钙基碳

捕集技术的研究与开发提供参考。

参考文献:

- [1]景玉博,邹璐垚,蒋佳月,等.碳捕集燃煤机组耦合储能技术的研究进展[J].综合智慧能源,2024,46(9):20-27.
JING Yubo, ZOU Luyao, JIANG Jiayue, et al. Research progress on the coupling of energy storage technology with carbon capture in coal-fired units[J]. Integrated Intelligent Energy, 2024, 46(9): 20-27.
- [2]沈明忠,胡小夫,沈建永,等.基于燃煤机组掺烧绿氨的碳减排量分析研究[J].综合智慧能源,2024,46(10):67-72.
SHEN Mingzhong, Hu Xiaofu, SHEN Jianyong, et al. Analysis and research on carbon emission reduction from co-firing green ammonia in coal-fired power plants [J]. Integrated Intelligent Energy, 2024, 46(10): 67-72.
- [3]李志新.烟气钙基碳捕集技术试验和模拟研究[D].杭州:浙江大学,2022.

- LI Zhixin. Experimental and simulation study on CaO-based carbon capture technology in flue gas [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [4] 赵雯涵, 吴水木, 李英杰. 钙基工业固废循环捕集 CO₂ 性能研究进展[J]. 煤炭学报, 2022, 47(11): 3926–3935.
ZHAO Wenhao, WU Shuimu, LI Yingjie. A review on cyclic CO₂ capture performance of calcium-based industrial solid waste [J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(11): 3926–3935.
- [5] 胡小夫, 沈建永, 王桦, 等. 氨基修饰多孔固体吸附剂吸附 CO₂ 的研究进展[J]. 华电技术, 2020, 42(10): 36–40.
HU Xiaofu, SHEN Jianyong, WANG Hua, et al. Research progress in amino-modification porous solid adsorbents applied in CO₂ adsorption [J]. Huadian Technology, 2020, 42(10): 36–40.
- [6] 江涛, 魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO₂ 的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 42–57.
JIANG Tao, WEI Xiaojuan, WANG Shengping, et al. Research progress on solid sorbents for CO₂ capture [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 42–57.
- [7] MINARDI L T, ALSHAFEI F H, MISHRA Z K, et al. Impacts of metal oxide additives on the capacity and stability of calcium oxide based materials for the reactive sorption of CO₂ [J]. Sustainable Energy and Fuels, 2021, 5(3): 767–778.
- [8] TEIXEIRA P, BACARIZA C, MOHAMED I, et al. Improved performance of modified CaO–Al₂O₃ based pellets for CO₂ capture under realistic Ca-looping conditions [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 61: 102007.
- [9] KUO H T, YU C T, WEI C H. Ca–Mg–Al-oxide sorbents prepared from hydrotalcite precursors for CO₂ capture at realistic calcium looping conditions [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1580(1): 012005.
- [10] LIANG S Y, LI R, QU F, et al. Silicon assisted synthesis of high-purity Ca₃Al₂O₆ carrier towards scale-up of Ca-based carbon dioxide capture materials [J]. Ceramics International, 2023, 49(17): 28538–28542.
- [11] 祁星朝. 基于电石渣资源化利用的钙基 CO₂ 吸附剂性能优化[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2024.
QI Xingzhao. Performance optimization of calcium-based CO₂ adsorbent in resource utilization of carbide slag [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2024.
- [12] 孙荣岳, 彭超, 陈宇皇, 等. 镁负载 CaO 基吸附剂捕集 CO₂ 性能及抗烧结机理[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6385–6392.
SUN Rongyue, PENG Chao, CHEN Yuhuang, et al. CO₂ capture capacity and anti-sintering mechanism of MgO supported CaO based sorbent [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 6385–6392.
- [13] WU S C, CHANG P H, LIN C Y, et al. Multi-metals CaMgAl metal-organic framework as CaO-based sorbent to achieve highly CO₂ capture capacity and cyclic performance [J]. Materials, 2020, 13(10): 2220.
- [14] FENG Y Y, XIAO B H, BO K W, et al. Controllable preparation of porous Ca–Mg–Al hydroxides based adsorbents and their CO₂ adsorption performances [J]. Ferroelectrics, 2022, 594(1): 44–56.
- [15] 王长清, 曾鹏鑫, 张禹, 等. 惰性载体对钙基吸附剂脱碳性能增强作用的研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(22): 8936–8948.
WANG Changqing, ZENG Pengxin, ZHANG Yu, et al. Research progress on enhancement of decarburization performance of calcium-based adsorbents by inert supporting [J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(22): 8936–8948.
- [16] WANG N N, SUN X Y, ZHAO Q, et al. Leachability and adverse effects of coal fly ash: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122725.
- [17] HOU H M, SU L J, GUO D F, et al. Resource utilization of solid waste for the collaborative reduction of pollution and carbon emissions: Case study of fly ash [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 383: 135449.
- [18] 孟强, 田曦, 熊亚选. 废旧发泡混凝土定型相变材料制备及热性能研究[J]. 综合智慧能源, 2024, 46(3): 29–34.
MENG Qiang, TIAN Xi, XIONG Yaxuan. Study on preparation of shape-stable phase-change materials based on cellular concrete and their performances [J]. Integrated Intelligent Energy, 2024, 46(3): 29–34.
- [19] 熊亚选, 王辉祥, 胡子亮, 等. 电石渣骨架定型相变材料储热性能研究[J]. 综合智慧能源, 2022, 44(4): 71–75.
XIONG Yaxuan, WANG Huixiang, HU Ziliang, et al. Study on heat storage performance of shape-stable carbide slag skeleton phase change material [J]. Integrated Intelligent Energy, 2022, 44(4): 71–75.
- [20] MOUSAVI S B, HEIDARI M, RAHMANI F, et al. Highly robust ZrO₂-stabilized CaO nanoadsorbent prepared via a facile one-pot MWCNT-template method for CO₂ capture under realistic calcium looping conditions [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 384: 135579.

(本文责编: 周志恒)

收稿日期: 2025-03-31; 修回日期: 2025-06-25
上网日期: 2025-08-19; 附录网址: www.ienergy.cn

作者简介:

武洁(1986), 女, 高级工程师, 博士, 从事能源与环境保护方面的研究, wujiegongda@126.com;

张超(1985), 男, 助理工程师, 本科, 从事电力施工管理方面的工作, 505172977@qq.com;

梁晓龙(1990), 男, 助理工程师, 本科, 从事能源与环境保护方面的研究, 654178087@qq.com。