



## 论文

# CaO 高温吸附捕集 CO<sub>2</sub>—制备 CaO 的钙基前驱体材料筛选

张明明, 计超, 孙泽, 汪瑾, 李平\*, 于建国

化学工程联合国家重点实验室; 华东理工大学, 上海 200237

\*通讯作者, E-mail: liping\_2007@ecust.edu.cn

收稿日期: 2011-04-28; 接受日期: 2011-07-15

doi: 10.1360/032011-283

**摘要** 价格低廉的 CaO 材料在高温下能高效吸附捕集 CO<sub>2</sub> 气体, 被认为是碳减排的有效方法之一. 然而, CaO 长时间循环碳酸化/煅烧解吸后, 其 CO<sub>2</sub> 的化学吸附容量下降, 稳定性较差, 限制了该材料的工业应用. 本文采用天然钙源(牡蛎壳和方解石等)和化学试剂(醋酸钙)为钙基前驱材料制备 CaO. 采用扫描电子显微镜(SEM), X 射线衍射仪(XRD)和氮气吸附仪等手段对制备的 CaO 材料进行形貌和物理结构的分析表征; 在高温和模拟的烟道气氛条件下(10% CO<sub>2</sub> 和 90% N<sub>2</sub>), 采用热重分析仪测量 CaO 吸附 CO<sub>2</sub> 的能力和长时间循环碳酸化/煅烧解吸后的稳定性. 我们经过与目前所报道的其他钙基吸附材料进行比较, 并结合钙基前驱材料的市场价格, 发现 CaO(醋酸钙)的 CO<sub>2</sub> 吸附能力和稳定性较为理想, 醋酸钙在高温烟气捕碳方面具有非常好的应用前景.

**关键词**  
CO<sub>2</sub> 捕集  
氧化钙  
吸附  
高温吸附  
碳酸化  
煅烧

## 1 引言

目前, CO<sub>2</sub> 的捕集、封存和转化等问题逐渐成为温室气体减排与控制的重点. 化石类燃料的使用是造成大气中 CO<sub>2</sub> 浓度增加的主要原因. 此外, CO<sub>2</sub> 的分离和捕集在工业制氢过程中同样具有重要的经济和环境效益<sup>[1]</sup>. 但制氢工艺过程会伴随产生大量的 CO<sub>2</sub> 的排放, 这不仅加重了温室效应, 还降低了氢气的纯度. 如果能够将反应过程中生成的高温 CO<sub>2</sub> 及时捕集分离出去, 将大幅提高烃类等生物质的转化率<sup>[2, 3]</sup>.

近年来, 钙基吸附剂的碳酸化/煅烧循环反应分离 CO<sub>2</sub> 的方法引起了各国学者的极大兴趣和广泛研究<sup>[4-10]</sup>. 钙基吸附剂的循环碳酸化/煅烧反应的技术方法既能在以生物制氢技术中分离 CO<sub>2</sub>, 也可以在双

流化煤燃烧系统中床内直接捕捉 CO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>. Feng 等<sup>[12]</sup>对 CaO 等碱性氧化物进行了热重分析, 结果表明, CaO 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 吸附能力比其他几种材料更出色, 但多次循环吸附/解吸后, 其 CO<sub>2</sub> 的化学吸附容量下降, 稳定性较差. 然而, 因为 CaO 价格低廉, 而且广泛存在, 只要将该材料加以改善, 使用 CaO 进行高温 CO<sub>2</sub> 吸附是非常有前途的. 例如 Wu 等<sup>[13]</sup>制备的 CaTiO<sub>3</sub>/nano-CaO 和 Martavaltzi 等<sup>[14]</sup>制备的 CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> 都具有良好的抗烧结性能和 CO<sub>2</sub> 循环吸附性能.

钙基的微观结构特性直接影响到气体的扩散速率, 从而影响 CO<sub>2</sub> 脱除效果. 因此, 选择一个好的钙基化合物, 经过高温处理, 可以得到高比表面积和高孔隙率的氧化钙. 具备前述特点的 CaO 可以有效地降低高温烧结带来的负面影响, 从而减缓吸附能力

的衰减. Liu 等<sup>[6]</sup>针对不同的钙基前驱材料进行了 CaO 捕集 CO<sub>2</sub> 的研究, 从实验结果来看, CG-CaO(前驱物: D-葡糖酸钙 Ca(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>)是一种吸附能力很强的 CaO 材料, 但是从稳定性上来说, 它的吸附能力起伏较大. 从工业应用角度来说, 如果改善了它的稳定性, 那么它将非常具有商业前景.

综上所述, 钙基前驱体的选择对钙基材料的整体吸附 CO<sub>2</sub> 性能和稳定性具有深远影响. 本文选择了部分天然钙基材料和钙基化学试剂展开研究, 采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和氮气吸附仪等手段进行吸附材料的物理结构的分析表征. 在高温条件下, 采用热重分析仪对不同的 CaO 吸附 CO<sub>2</sub> 的能力和稳定性的影响进行研究. 另外, 将实验结果和目前所报道的钙基材料进行横向对比, 并结合钙基前驱材料的市场价格的对比, 筛选出具有理想吸附能力和稳定性并具有一定经济意义的钙基前驱材料.

## 2 实验部分

### 2.1 钙基原材料及 CaO 材料制备

本文采用天然钙源(牡蛎壳、方解石)和化学试剂(醋酸钙)为钙基原材料制备 CaO.

牡蛎壳是生物壳类材料, 制备 CaO 前需要预处理. 其预处理方法为:

(1) 将贝壳材料表面附着的生物杂质剥离; (2) 用 5% 盐酸溶液浸泡 4 h; (3) 用清水浸泡清洗多遍; (4) 用去离子水浸泡清洗去除残留 HCl; (5) 将洗净的贝壳材料放置于真空干燥箱, -0.09 MPa(表压), 353 K, 干燥 12 h; (6) 将干燥后的壳类材料敲碎, 再用粉碎机粉碎, 筛选 100~200 目范围内的贝壳材料, 取部分密封包装备用, 剩余部分进行后续处理.

预处理的生物壳类材料按如下步骤制备 CaO 材料:

(1) 将贝壳材料平铺在刚玉坩埚内, 平铺高度 2 mm, 放置于马弗炉中, 为使贝壳材料碳酸钙分解完全, 设置在 1173 K 下恒温 2 h; (2) 于 573 K 左右, 从马弗炉中取出分解后氧化钙, 放置于干燥器中干燥降温, 停留时间为 12 h; (3) 从干燥器中取出的材料, 再次经过筛分, 取 100~200 目范围内的颗粒, 密封包装备用.

方解石为天然矿石, 粉碎后粒径小于 1500 目. 将方解石粉末放置于刚玉坩埚内, 平铺高度 2 mm.

将坩埚放在马弗炉中, 设置 1173 K 下焙烧 2 h; 于 573 K 左右, 从马弗炉中取出分解后氧化钙, 放置于干燥器中干燥降温, 停留时间为 12 h; 从干燥器中取出的材料, 密封包装备用.

化学试剂以一水醋酸钙(AR, 国药集团化学试剂有限公司)为例. 将醋酸钙平铺于刚玉坩埚中, 平铺高度 2 mm, 放置于马弗炉焙烧, 1173 K, 2 h. 后续处理与贝壳材料相同. 最后筛分出 100~200 目 CaO, 用密封包装备用.

### 2.2 CaO 材料表征

(1) 比表面积、孔容和孔径分布. 采用 Micromeritics ASAP-2010C 型氮气吸附仪分析样品的织构特征, 样品检测前真空脱气 3 h 以上; 比表面积采用 BET 方法计算, 孔径分布采用 BJH 法.

(2) 表面形貌. 用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(SEM)分析样品的表面形貌, 样品直接铺撒在导电胶带上, 并进行喷金预处理, 之后用 SEM 放大不同倍数观察表面形态.

(3) 晶相. 采用 Rigaku D/max2550 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相结构, 广角扫描工作参数: Cu K $\alpha$  靶( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 扫描电压为 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度为  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ .

### 2.3 热重实验

采用热重分析仪研究前述几种材料的化学吸附 CO<sub>2</sub> 的能力及其多次循环稳定性. 热重分析仪型号为 SDT Q600, 美国 TA 公司制造. 热重实验步骤为:

CaO 在与 CO<sub>2</sub> 碳酸化反应之前, 先要进行高温分解处理. 取 15~20 mg 的焙烧材料, 装于小刚玉坩埚内, 以  $30 \text{ K min}^{-1}$  的速度升温至 1073 K, 此过程通高纯氮气, 气速为  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . 当温度达到 1073 K 后, 恒温 5 min, 使钙基材料彻底分解. 此后, 进入 CaO 吸附 CO<sub>2</sub> 过程, 转换浓度为 10% 的 CO<sub>2</sub> 混合气, 气速仍为  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , 同时以  $30 \text{ K min}^{-1}$  的速度降温至 973 K, 恒温 30 min. 30 min 吸附过程结束后, 进入 CaCO<sub>3</sub> 解吸过程, 转换进气为高纯氮气, 气速为  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , 以  $30 \text{ K min}^{-1}$  的速度升温至 1073 K, 恒温 5 min.

重复上述 CaO 的碳酸化过程和 CaCO<sub>3</sub> 的脱碳过程, 考察 CaO 材料的多次循环吸附 CO<sub>2</sub> 及解吸的稳

定性.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 钙基先驱材料经高温焙烧制备的 CaO 材料的表征

分别以牡蛎壳粉、方解石和醋酸钙为原料,在马弗炉中经过高温煅烧反应过程(2 h, 1173 K, 空气气氛)制备 CaO 吸附材料,待分解后 CaO 在马弗炉中自然冷却.为了避免氧化钙材料吸潮,当炉温冷却到 573 K,将材料取出,放置到干燥器中.采用 Micromeritics ASAP-2010C 型氮气吸附仪分析样品的织构特征,样品检测前真空脱气 3 h 以上;比表面积采用 BET 方法计算,孔径分布采用 BJH 法.分析结果见表 1.

从表 1 的 CaO 的比表面积、孔容、孔径分布数据可以看出, CaO(醋酸钙)的 BET 比表面积高达 4.40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,方解石 4.87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,而 CaO(牡蛎壳)仅有 0.92 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.钙基材料经过高温煅烧 2 h 后,介孔范围内的比表面积采用 BJH 法来计算, BJH 吸附累积总孔内表面积, CaO(方解石) > CaO(醋酸钙) > CaO(牡蛎壳); BJH 脱附累积总孔内表面积, CaO(醋酸钙) > CaO(方解石) > CaO(牡蛎壳).微孔内表面积, CaO(方解石) > CaO(醋酸钙) > CaO(牡蛎壳).

$P/P_0 = 0.9750$  单点直径小于 794.21 Å(细孔和过渡孔)的孔容 CaO(方解石) > CaO(醋酸钙) > CaO(牡蛎壳).从平均孔径来看, CaO(方解石) > CaO(醋酸钙) > CaO(牡蛎壳).综合比较下来, CaO(醋酸钙)和 CaO(方解石)的孔分布非常丰富,单位质量 CaO 的微孔、过渡孔和大孔的孔容远高于 CaO(牡蛎壳).但是 CaO(醋酸钙)和 CaO(方解石)的孔分布的差别也很大,

介孔范围孔容, CaO(醋酸钙) > CaO(方解石),而细孔范围孔容, CaO(方解石) > CaO(醋酸钙).

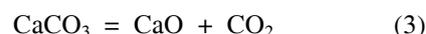
其中醋酸钙较好的比表面积分布与其煅烧特性有关,当煅烧温度达到 373 K 左右,醋酸钙受热析出水分:



当温度升至 663 K 左右,醋酸钙受热分解成碳酸钙和有机气体丙酮:



当煅烧温度升至 903 K 左右,碳酸钙开始分解,直到分解完毕:



显然,醋酸钙煅烧过程中不仅有 CO<sub>2</sub> 的析出,还有相应的水分和有机气体的析出,这些气体的分阶段析出导致了钙基良好的孔隙分布和丰富的比表面积.良好的孔隙特性有助于 CO<sub>2</sub> 气体在钙基空隙中扩散,从而提高整体的脱碳效率.

从图 1 XRD 分析结果看,晶相分析均为方解石型 CaCO<sub>3</sub>.另外方解石粉料中有少量白云石晶体结构杂质 Ca(Mg, Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.从图 1(c)可以看出,由于醋酸钙煅烧后的 CaO 活性较高,在空气中极易与 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 反应,生成 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>.其中碳酸钙的晶相也为方解石型 CaCO<sub>3</sub>.虽然图 1 碳酸钙都为方解石型 CaCO<sub>3</sub>,但是对应三张 PDF 卡片方解石型 CaCO<sub>3</sub> 仍有细微差别,这可能也会影响三种钙基的 CO<sub>2</sub> 吸附能力.

#### 3.2 钙基原材料分解-吸附-分解的 TGA 曲线

CaO 在与 CO<sub>2</sub> 碳酸化反应之前,先对钙基材料做高温分解处理.钙基材料称取 15~20 mg. CaO 的碳酸化过程和 CaCO<sub>3</sub> 的脱碳过程循环进行.实验结果如图 2.

表 1 三种 CaO 的比表面积、孔容、孔径分布数据

|   | CaO (oyster shells) | CaO (calcite) | CaO (calcium acetate hydrate) |
|---|---------------------|---------------|-------------------------------|
| single point surface area at $P/P_0$ 0.21970992   | 0.92                | 4.87          | 4.40                          |
| BET surface area  | 0.92                | 4.93          | 4.50                          |
| micropore area  | 0.32                | 1.30          | 0.92                          |
| Area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) external surface area  | 0.61                | 3.63          | 3.58                          |
| BJH adsorption cumulative surface area of pores between 17.00 and 3000.00 Å diameter  | 0.32                | 4.02          | 3.56                          |
| BJH desorption cumulative surface area of pores between 17.00 and 3000.00 Å diameter  | 0.58                | 4.29          | 4.42                          |
| Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) single point adsorption total pore volume of pores less than ~800 Å diameter at $P/P_0 \sim 0.97$ | 0.0014              | 0.0176        | 0.0098                        |
| Pore size (Å) adsorption average pore diameter (4 V/A by BET)   | 61.99               | 143.08        | 86.97                         |

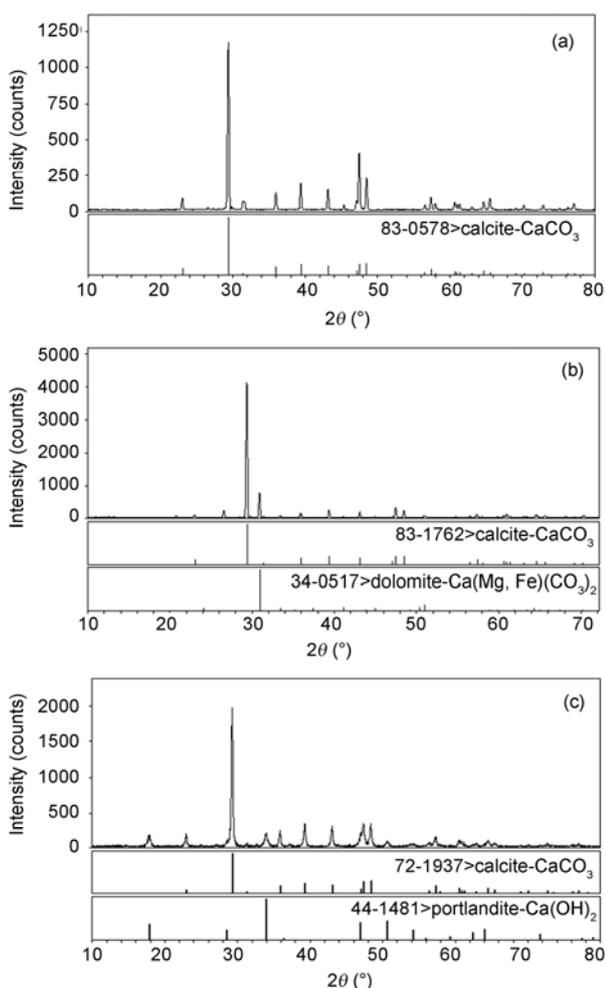


图 1 牡蛎壳粉(a), 方解石粉(b)和焙烧后醋酸钙基材料(c)的 XRD 表征曲线

在以往文献中, 一般以单位质量钙基材料的  $\text{CO}_2$  摩尔吸附量( $\text{mol kg}^{-1}$ )的高低或质量百分比吸附容量(%)来评价钙基吸收剂在循环碳酸化/煅烧反应过程中吸附能力的大小. 单位钙基吸附剂经过  $N$  次碳酸化/煅烧反应后的摩尔吸附量用  $X_N$  表示, 定义为钙基吸附剂第  $N$  次循环反应后, 第  $N$  次碳酸化后  $\text{CaO}$

转化成  $\text{CaCO}_3$  的摩尔数与钙基吸附剂完全煅烧后钙基材料质量之比, 单位:  $\text{mol kg}^{-1}$ , 表示为:

$$X_N = \frac{W_N - W'_{N-1}}{W'_{N-1} \cdot M_{\text{CO}_2}} \times 1000$$

定义:  $Y_N = \frac{W_N - W'_{N-1}}{W'_{N-1}} \times 100$

式中:  $W_N$  为第  $N$  次碳酸化反应后的吸附剂质量;  $W'_{N-1}$  为第  $N-1$  次煅烧后的吸附剂质量;  $M_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  摩尔质量.  $Y_N$  为钙基吸附剂的质量百分比吸附容量(%).

理论上纯碳酸钙完全分解, 失重为 44.00%, 醋酸钙完全分解, 失重为 68.20%. 从图 2(a)可以看到, 牡蛎壳粉主要成份为碳酸钙, 彻底分解后, 失重为 44.70%. 经过 30 min 的吸附过程后, 以  $\text{CaO}$  重量为基准, 增重 46.02%. 从图 2(b)可以看到, 方解石分解后, 失重 41.31%, 经过 30 min 的吸附过程后, 以  $\text{CaO}$  重量为基准, 增重 48.45%. 从图 2(c)可以看到, 醋酸钙分解后, 失重 67.36%, 经过 30 min 的吸附过程后, 以  $\text{CaO}$  重量为基准, 增重 70.47%.

从 TGA 曲线可以看出,  $\text{CaO}$  化学吸附  $\text{CO}_2$  的反应可划分为三个阶段(以图 2(a)为例):

A: 热重分析仪体腔内充满氮气. 进气管进入的 10%  $\text{CO}_2$  被氮气稀释, 因此, 在 973 K 下, 几乎看不到明显的有化学吸附反应引起的重量变化.

B:  $\text{CaO}$  吸附模拟烟道气(10%  $\text{CO}_2$ )中  $\text{CO}_2$  气体, 快速吸附阶段. 通过 TGA 热重曲线, 可以看到重量增大; 当  $\text{CO}_2$  达到 10% 并稳定后,  $\text{CaO}$  材料重量呈现线性增加.

C:  $\text{CaO}$  吸附模拟烟道气(10%  $\text{CO}_2$ )中  $\text{CO}_2$  气体, 扩散吸附控制阶段. 随着钙基材料表面的  $\text{CaO}$  逐渐转化为  $\text{CaCO}_3$  之后,  $\text{CO}_2$  与颗粒内部  $\text{CaO}$  的反应受  $\text{CO}_2$  扩散控制, 反应速率大幅下降, 钙基材料增重缓慢.

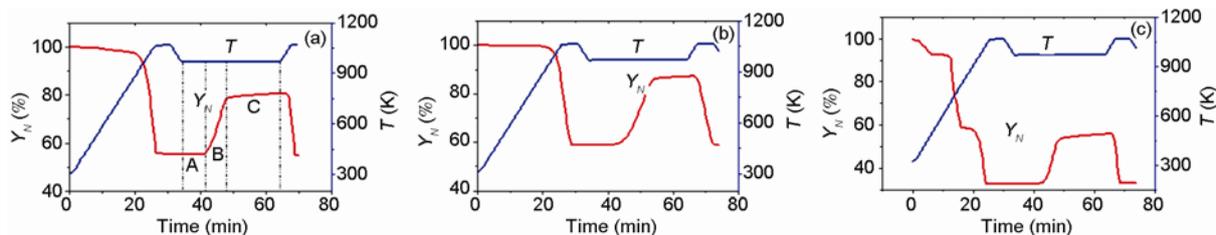


图 2 牡蛎壳粉(a)、方解石粉(b)和醋酸钙(c)分解-吸附-分解的 TGA 曲线

从图中可以看到, B 是吸附增重的快速增长阶段, C 阶段对吸附捕集 CO<sub>2</sub> 的贡献不大, 延长 C 阶段的反应时间的经济意义不大. 有已发表的文献<sup>[6]</sup>, CaO 吸附时间长达 5 h, 不过, 针对 CaO 与 CO<sub>2</sub> 的反应, 过长的反应时间增加了捕集单位 CO<sub>2</sub> 的能耗. 所以, 本文设定 30 min 已经足够得到有效的钙基捕碳能力.

根据 TGA 曲线可知, 牡蛎壳、方解石和醋酸钙加热分解后制备的 CaO 吸附 CO<sub>2</sub> 容量排序为: CaO(醋酸钙钙源) > CaO(方解石钙源) > CaO(牡蛎壳钙源).

### 3.3 CaO 循环吸附/解吸性能的比较

分别以牡蛎壳粉、方解石和醋酸钙为原料, 经过高温煅烧反应过程制备 CaO 吸附材料, 再采用热重分析仪测量 CaO 循环吸附 CO<sub>2</sub> 及脱吸性能, 实验结果如图 3 所示.

图 3(a) 是牡蛎壳在热重分析仪内先分解为 CaO, 然后再进行多次吸附/解吸循环的 TGA 曲线图. 如图所示, 吸附容量迅速降低, 第 3 次之后趋于稳定, 至第 13 次为 11.4%.

图 3(b) 是方解石在热重分析仪内先分解为 CaO, 然后再进行多次吸附/解吸循环的曲线图. 如图所示, 吸附容量衰减趋势相比牡蛎壳较温和, 第 1 次吸附容量为 48.45%, 至第 13 次为 20.40%.

图 3(c) 是醋酸钙在热重分析仪内先分解为 CaO,

然后再进行多次吸附/解吸循环的曲线图. 如图所示, 13 次吸附/解吸循环中, 醋酸钙吸附容量衰减速率也比较快, 前 6 次其快速衰减趋势呈现线性过程. 第 1 次吸附容量为 71.38%, 第 6 次为 33.42%. 从第 7 次开始吸附容量下降速度渐趋缓和, 第 13 次为 24.82%.

如图 3(a) 所示, 牡蛎壳钙源在第 4 个循环之后已经趋于稳定. 由图 4 可看出, 牡蛎壳粉(CaCO<sub>3</sub> 结构如图 4(a)) 在焙烧后进行 13 次的循环反应后, 其 CaO 颗粒由粒径为 1~2 μm 的立方微晶堆积而成, 其表面由于受到多次高温循环反应的影响而变得致密无孔(图 4(b, c)), 从而导致内部大部分的 CaO 不能参与反应, 这可能就是该 CaO 材料吸附能力迅速降低并趋于稳定的主要原因. 而图 3(b) 和图 3(c) 醋酸钙钙源和方解石钙源没有达到稳定值. 本文的进一步研究将增加循环次数, 探寻醋酸钙钙源和方解石钙源的稳定趋势, 如图 5 所示.

采用热重分析的方法, 延长碳酸化/煅烧反应循环次数, 因高温热重分析实验时间过长会对仪器造成影响, 因此, 我们分阶段将同一材料进行实验, 每阶段循环次数为 16 次. 每两个阶段之间进行降温冷却若干小时. 条件设置与上述热重分析实验相同. 考虑到在双流化床钙基材料捕集 CO<sub>2</sub> 的连续补充新鲜钙基材料和回收解吸 CO<sub>2</sub> 纯度的问题, 醋酸钙应先煅烧处理, 将醋酸钙分解为氧化钙后再用于热重分析. 醋酸钙的煅烧处理方法如下: 空气气氛, 温度设

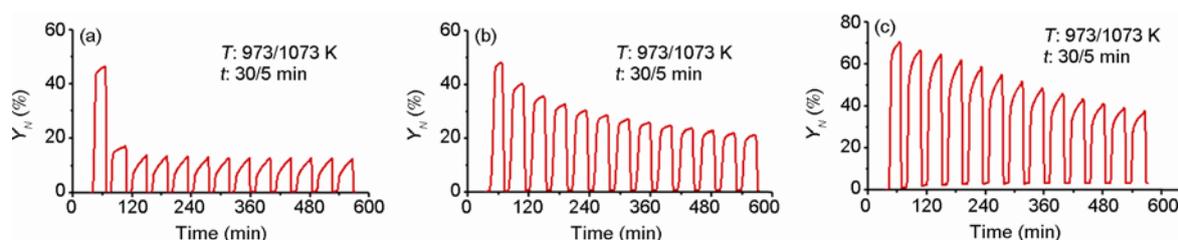


图 3 CaO(由牡蛎壳制备)(a), CaO(方解石制备)(b)和 CaO(由醋酸钙制备)(c)循环吸附 CO<sub>2</sub> 及其解吸的 TGA 曲线

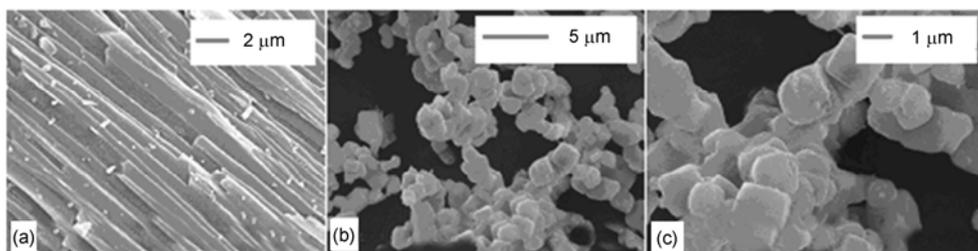


图 4 牡蛎壳粉 2000 倍(a), 高温煅烧后氧化钙循环 13 次后 5000 倍(b)和 10000 倍(c)的 SEM 图片

定为 1173 K, 恒温 2 h. 方解石主要成分即为碳酸盐类, 分解出的气体为  $\text{CO}_2$ , 可直接投料, 所以热重分析实验直接采用方解石粉.

从图 5(a)可以看出, 经过高温焙烧 2 h 后的  $\text{CaO}$ (醋酸钙)在第一阶段 16 次循环过程中, 吸附能力没有持续下降(如图 3(c), 原料为醋酸钙), 相反, 吸附能力随着循环的增多而有所提高. 目前, 这一现象, 类似文献中也有发现, Anthony 等<sup>[15]</sup>高温焙烧可以提高氧化钙(KR, Kelly Rock Limestone)的活性, Anthony 等称该现象为 self-reactivation, 但除了现象描述之外并没有对该现象进行深入解释. 高温焙烧对  $\text{CaO}$  活性的影响机理尚需进行深入研究.  $\text{CaO}$ (醋酸钙)的吸附能力在前 32 次呈现缓慢上升的现象, 第三阶段至第五阶段共 48 次循环, 吸附能力几乎没有变化, 只略微降低一点, 基本趋于稳定; 第五阶段末, 吸附能力约  $5.7 \text{ mol kg}^{-1}$  (25.0%).

由图 5, 可知:

$\text{CaO}$ (方解石)的吸附能力在第一阶段衰减非常快, 由约  $11.3$  降到  $4.5 \text{ mol kg}^{-1}$ ; 第二阶段持续下降, 第三阶段和第四阶段, 吸附能力略微下降, 趋于稳定; 第四阶段末, 吸附能力约  $3.5 \text{ mol kg}^{-1}$  (14.9%).

$\text{CaO}$  碳酸化/煅烧反应的初期, 烧结对吸附能力的影响很大, 但经过长时间多循环的过程后, 吸附能力趋于稳定. 从这一角度来看, 由于烧结引起的结构变化并不是无限的降低  $\text{CaO}$  的吸附能力, 而是会达到一个相对稳定的值.

当吸附能力趋于稳定后,  $\text{CaO}$ (醋酸钙)比  $\text{CaO}$ (方解石)的吸附能力高出 63%. 说明醋酸钙煅烧后的  $\text{CaO}$  比  $\text{CaO}$ (方解石)更有优势.

综合以上结果, 可见天然的钙基材料(主要成分为碳酸钙), 经过多次循环后, 吸附能力都衰减的很

快, 稳定后的吸附能力在 11%~15% 范围内, 相对  $\text{CaO}$ (醋酸钙)的吸附能力, 逊色很多. 如此, 虽然天然钙基价格低廉, 但是如果使用天然钙材料, 就需要增加钙循环捕碳的新鲜钙吸附剂的补偿投料比, 这样就会增加操作成本.

从图 6 SEM  $\text{CaO}$ (方解石)经过 66 次循环后的 SEM 图片可以看出,  $\text{CaO}$  的表面较光滑, 孔分布少, 孔径也较  $\text{CaO}$ (醋酸钙)小, 不利于  $\text{CO}_2$  向颗粒内扩散, 且容易烧结堵塞, 从而降低了  $\text{CaO}$  的转化率. 结合图 7 SEM 图片可以看出, 新鲜的  $\text{CaO}$  和循环 77 次的  $\text{CaO}$ , 交错的网状结构并没有发生明显的变化, 这说明, 这种由网状结构交错产生的空间上的距离缩小了高温下氧化钙分子的移动范围, 避免了大面积烧结现象, 从而减缓了烧结对比表面积的影响, 这个现象和之前肖海平等人<sup>[16]</sup>针对煅烧停留时间对钙基比表面积的影响结果一致.

### 3.4 文献中的钙基材料及其吸附能力的比较评述

目前, 从已发表的文献中, 如表 2 所示, 可以看到有很多研究人员经过各种方法, 提高了钙基材料的吸附稳定性, 其中包括掺杂其他物质减缓烧结(硅酸钙, 七铝酸十二钙)、钙基负载在介孔材料上(SBA-15), 使用有机钙煅烧制备  $\text{CaO}$  等. 综合比较这几种方法, 虽然在 100 KPa 的  $\text{CO}_2$  气氛下,  $\text{CaO/SBA-15}$  循环碳酸化/煅烧反应的稳定性和吸附  $\text{CO}_2$  的能力都较令人满意, 但是高昂的材料成本价格(表 3)无疑会成为这种方法工业应用的障碍.

那么, 从钙基前躯体的角度来看, 有没有办法解决吸附能力和稳定性的问题呢? 首先, 天然钙基材料, 如贝壳类, 如果单纯使用贝壳制备的  $\text{CaO}$ , 那么在 3 个循环后,  $\text{CaO}$  的吸附能力就快速下降至 3

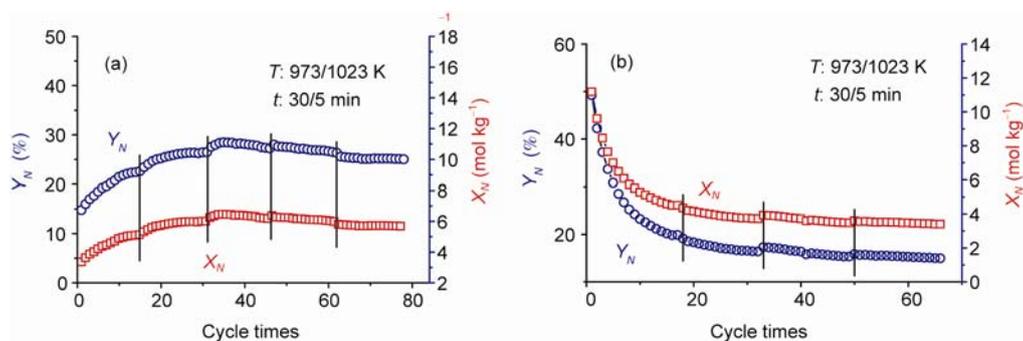


图 5  $\text{CaO}$ (由醋酸钙 1173 K 焙烧 2 h 制备)(a)和  $\text{CaO}$ (由方解石 1173 K 焙 2 h 制备)(b)多次吸附/解吸循环 TGA 曲线

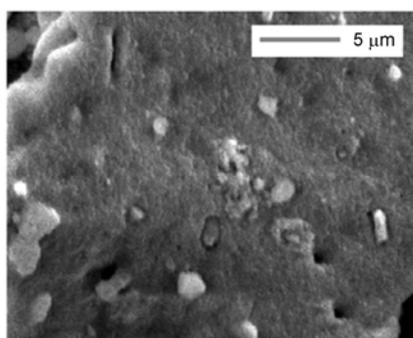


图 6 CaO(方解石)碳酸化/煅烧循环反应 66 次之后的 SEM 图片

mol kg<sup>-1</sup> 以下,并且在之后的循环过程中,吸附能力趋于稳定。其次,天然矿石材料,如方解石和白云石,方解石价格低廉,吸附能力和衰减速度方面优于贝壳类材料。而醋酸钙(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O),如果不经高温处理,直接用 TG 测试,可见,首次吸附能力非常高(16.22 mol kg<sup>-1</sup>),CaO 转化率超过 90%,但经历 13 次

循环后,吸附能力衰减至 5.64 mol kg<sup>-1</sup>。但是经过高温处理后的 CaO(醋酸钙),虽然首次吸附能力仅为 3.50 mol kg<sup>-1</sup>,但是,在随后循环过程中,CaO(醋酸钙)的吸附能力逐渐提高,最后基本趋于稳定,到第 77 次循环,吸附能力达到 5.70 mol kg<sup>-1</sup>。

另外有部分学者也提倡使用有机钙。如葡萄糖酸钙在 15 kPa 的 CO<sub>2</sub> 气氛下,经过 9 次循环后吸附能力还可以达到 14 mol kg<sup>-1</sup> 以上<sup>[6]</sup>。有机钙分子量较碳酸钙大,含有大部分的碳氢氧元素,如醋酸钙,在煅烧过程中,碳氢氧元素以水气,丙酮和二氧化碳等形式的分阶段析出导致了钙基良好的孔隙分布和丰富的比表面积。良好的孔隙特性有助于 CO<sub>2</sub> 气体在钙基空隙中扩散,从而提高整体的脱碳效率。但 CaO(葡萄糖酸钙)<sup>[6]</sup>延长循环次数后,第 57 次碳酸化转化率却降至 3.73 mol kg<sup>-1</sup>,不及本文的 CaO(醋酸钙)经过 77 次之后的吸附能力,这可能和本文的 CaO 制备方法以及分阶段循环过程有关(如中间取样过程会吸水生

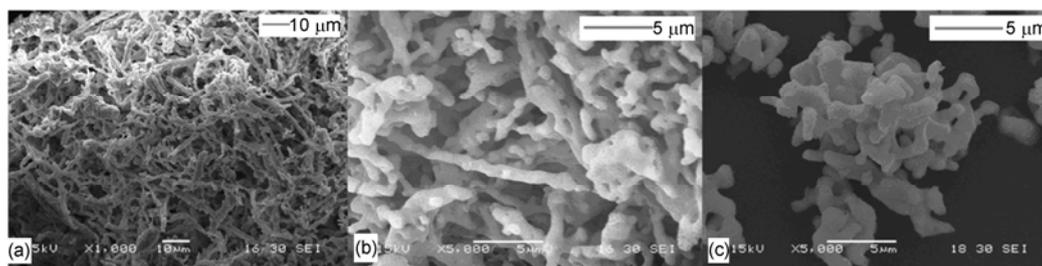


图 7 CaO(醋酸钙)1173 K 焙烧 2 h ((a)放大 1000 倍,(b)放大 5000 倍)和其碳酸化/煅烧反应 77 次后(c)的 SEM 图片

表 2 文献中的钙基材料及其吸附能力

| Material  | CO <sub>2</sub> volume content | Cycle | Capacity (cycle 1st) (mol kg <sup>-1</sup> ) | Capacity (the last cycle) (mol kg <sup>-1</sup> ) | Test method | Ref.      |
|---|--------------------------------|-------|--|---|-------------|-----------|
| CaO/SBA-15 (ratio: 2: 1)  | 100                            | 40    | 8.68   | 6.94  | TGA         | [18]      |
| CaO-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | 15                             | 13    | 10.38  | 4.725   | TGA         | [19]      |
| CaO-Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (ratio: 35: 65)                                 | 15                             | 13    | 5.17   | 4.98  | TGA         | [20]      |
| CaO-Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (ratio: 75: 25)                                 | 15                             | 11    | 9.25   | 10.43   | TGA         | [20, 21]  |
| CaO-Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (ratio: 85: 15)                                 | 15                             | 45    | 10.90  | 9.27  | TGA         | [20]      |
| CaO (limestone)   | 20                             | 10    | 13.75  | 6.07  | TGA         | [22]      |
| CaO (limestone)   | 20                             | 10    | 9.12   | 3.29  | TGA         | [22]      |
| Calcium aluminate pellet  | 20                             | 10    | 8.19   | 5.25  | TGA         | [22]      |
| CaO (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> CaO <sub>14</sub> ·H <sub>2</sub> O)                             | 20                             | 9     | 15.81  | 14.98   | TGA         | [22]      |
| CaO (Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O) | 15                             | 9     | 14.78  | 10.05   | TGA         | [6]       |
| CaO (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CaO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)                                | 15                             | 9     | 15.04  | 9.09  | TGA         | [6]       |
| CaO (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> CaO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O)                               | 15                             | 9     | 14.27  | 6.66  | TGA         | [6]       |
| CaO {nanosized CaCO <sub>3</sub> }  | 15                             | 9     | 13.12  | 10.37   | TGA         | [6]       |
| CaO (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CaO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)                                | 10                             | 13    | 16.22  | 5.64  | TGA         |           |
| CaO (oyster shell powder)   | 10                             | 13    | 10.55  | 2.64  | TGA         |           |
| CaO (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CaO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, 1173 K, 2 h)                   | 10                             | 77    | 3.50   | 5.70  | TGA         | This work |
| CaO (calcite)   | 10                             | 66    | 11.30  | 3.50  | TGA         |           |

表3 钙基原材料价格表<sup>a)</sup>

| Material             | Calcium acetate hydrate >98% | Powder of calcite > 98.5% | Powder of oyster shells > 98.5% | Calcium gluconate > 98% |
|----------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Price RMB/metric ton | 8000                         | 300                       | 5600                            | 9800                    |

a) 本数据来源于阿里巴巴网站(2011-04-28) <http://detail.china.alibaba.com>

成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>[17]</sup>. 可见, 有机钙源制备  $\text{CaO}$  的方法和  $\text{CaO}$  的循环条件, 这两点对吸附能力和稳定的影响应引起重视.

本文和文献[6]所用的有机钙为试剂纯, 试剂纯的有机钙价格昂贵(表 3), 但是工业脱碳用的有机钙对纯度要求不高, 那么通过制备廉价适用于工业脱碳应用的低纯度有机钙, 可以大大降低  $\text{CaO}$  吸附  $\text{CO}_2$  的经济成本.

方解石的市场价格虽然十分便宜(表 3), 但  $\text{CaO}$ (方解石)吸附能力不及  $\text{CaO}$ (有机钙), 这样双流化床煤燃烧分离二氧化碳系统中, 新鲜的钙基吸附剂的投料比就比较大, 这样不仅增加的设备成本, 还提高了操作成本以及运输成本.

综合考虑原材料成本, 吸附材料制作成本, 吸附能力和长期使用的稳定性等因素, 有机钙如醋酸钙等在高温捕集  $\text{CO}_2$  方面具有良好的应用前景.

## 4 结论

本文选择生物壳、天然矿石及化学试剂等三种典型的钙基前驱体制备氧化钙吸附材料, 考察钙基前驱体对氧化钙吸附二氧化碳能力及循环碳酸化/煅烧

解吸反应稳定性的影响. 结果发现:

(1) 钙基前驱体对氧化钙吸附  $\text{CO}_2$  的能力和循环稳定性具有显著的影响. 热重分析仪测得的数据可知, 由钙基前驱体牡蛎壳、方解石和醋酸钙加热分解后制备的  $\text{CaO}$  吸附  $\text{CO}_2$  能力排序为:  $\text{CaO}$ (醋酸钙制备) >  $\text{CaO}$ (方解石制备) >  $\text{CaO}$ (牡蛎壳制备).

(2) 由 SEM 表征后, 发现  $\text{CaO}$ (醋酸钙制备)呈现网状交错结构, 具有较好的比表面积和孔分布. 醋酸钙煅烧过程中, 水气、丙酮和二氧化碳的分阶段析出导致了钙基良好的孔隙分布和丰富的比表面积. 良好的孔隙特性有助于  $\text{CO}_2$  气体在钙基空隙中扩散, 从而提高整体的脱碳效率.

(3) 与已发表的文献比较, 部分学者也提倡使用有机钙制备. 如前文所述葡萄糖酸钙制备  $\text{CaO}$  吸附材料, 吸附  $\text{CO}_2$  容量以及循环稳定性都相应提高. 本文和文献[6]所用的有机钙均为试剂纯, 试剂纯的有机钙价格昂贵, 但是工业脱碳用的有机钙对纯度要求不高, 那么通过制备廉价适用于工业脱碳应用的低纯度有机钙, 可以大大降低  $\text{CaO}$  吸附  $\text{CO}_2$  的经济成本.

综合考虑原材料成本、吸附材料制作成本、吸附能力和长期使用的稳定性等因素, 有机钙如醋酸钙在高温捕集  $\text{CO}_2$  方面具有非常好的应用前景.

**致谢** 本工作得国家高技术研究发展计划(863 计划)(2008AA062302), 上海市浦江人才项目(08PJ14034)和上海市国际合作项目(08160704000)的资助, 特此致谢.

## 参考文献

- Schoots K, Ferioli F, Krame GJ, van der Zwaan BCC. Learning curves for hydrogen production technology: An assessment of observed cost reductions. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 2630–2645
- Hufton JR, Mayorga S, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE J*, 1999, (2): 248–256
- Li ZS, Cai NS, Yang JB. Continuous production of hydrogen from sorption-enhanced steam methane reforming in two parallel fixed-bed reactors operated in a cyclic manner. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 8788–8793
- Wang CB, Lu G, Song CC. Investigation on the carbonation of  $\text{CaO}$  in oxy-fuel fired circulating fluidized bed. *Proceedings of ICEET'09*, Guilin: IEEE Computer Soc, 2009. 715–718
- Rodriguez N, Alonso M, Abanades JC. Average activity of  $\text{CaO}$  particles in a calcium looping system. *Chem Eng J*, 2010, 156: 388–394
- Liu WQ, Low NWL, Feng B, Wang GX, da Costa JCD. Calcium precursors for the production of  $\text{CaO}$  sorbents for multicycle  $\text{CO}_2$  capture. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 841–847
- Ma KW, Teng HS.  $\text{CaO}$  powders from oyster shells for efficient  $\text{CO}_2$  capture in multiple carbonation cycles. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93: 221–227

- 8 Yang ZH, Zhao M, Florin NH, Harris AT. Synthesis and characterization of CaO nanopods for high temperature CO<sub>2</sub> capture. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 10765–10770
- 9 Romeo LM, Lara Y, Lisbona P, Escosa JM. Optimizing make-up flow in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Chem Eng J*, 2009, 147: 252–258
- 10 Manovic V, Anthony EJ, Loncarevic D. CO<sub>2</sub> looping cycles with CaO-based sorbent pretreated in CO<sub>2</sub> at high temperature. *Chem Eng Sci*, 2009, 64: 3236–3245
- 11 李英杰, 赵长遂, 范荧, 任强强, 段伦博, 梁财. CaO 稻壳灰 CO<sub>2</sub> 吸收剂碳酸化/煅烧反应. *工程热物理学报*, 2009, 30: 4
- 12 Feng B, An H, Tan E. Screening of CO<sub>2</sub> adsorbing materials for zero emission power generation systems. *Energy Fuels*, 2007, 21: 426–434
- 13 Wu SF, Zhu YQ. Behavior of CaTiO<sub>3</sub>/nano-CaO as a CO<sub>2</sub> reactive adsorbent. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 2701–2706
- 14 Martavaltzi CS, Pampaka EP, Korkakaki ES, Lemonidou AA. Hydrogen production via steam reforming of methane with simultaneous CO<sub>2</sub> capture over CaO-Ca<sub>12</sub>A<sub>14</sub>O<sub>33</sub>. *Energy Fuels*, 2010, 24: 2589–2595
- 15 Anthony EJ, Manovic V. Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO<sub>2</sub> capture looping cycles. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4170–4174
- 16 肖海平, 李惊涛, 周俊虎, 孙保民, 叶力平. 有机钙孔隙结构与脱硫性能研究. *环境科学*, 2008, 29: 2361–2365
- 17 Manovic V, Anthony EJ. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO<sub>2</sub> capture cycles. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 1420–1425
- 18 Huang CH, Chang KP, Yu CT, Chiang PC, Wang CF. Development of high-temperature CO<sub>2</sub> sorbents made of CaO-based mesoporous silica. *Chem Eng J*, 2010, 161: 129–135
- 19 Wang MH, Lee CG, Ryu CK. CO<sub>2</sub> sorption and desorption efficiency of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 6368–6372
- 20 Martavaltzi CS, Lemonidou AA. Parametric study of the CaO-Ca<sub>12</sub>A<sub>14</sub>O<sub>33</sub> synthesis with respect to high CO<sub>2</sub> sorption capacity and stability on multicycle operation. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 9537–9543
- 21 Lan XY, Xu CM, Wang G, Wu L, Gao JS. CFD modeling of gas-solid flow and cracking reaction in two-stage riser FCC reactors. *Chem Eng Sci*, 2009, 64: 3847–3858
- 22 Manovic V, Anthony EJ. CO<sub>2</sub> carrying behavior of calcium aluminate pellets under high-temperature/high-CO<sub>2</sub> concentration calcination conditions. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 6916–6922

## Study on calcium precursors for CaO preparation to capture CO<sub>2</sub> at high temperature

ZHANG MingMing, JI Chao, SUN Ze, WANG Jin, LI Ping\*, YU JianGuo

State Key Laboratory of Chemical Engineering; East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

\*Corresponding author (email: liping\_2007@ecust.edu.cn)

**Abstract:** As an abundant and cheap material, calcium oxide (CaO) is an efficient sorbent for CO<sub>2</sub> capture at high temperature. The carbonation/calcination loop of CaO/CaCO<sub>3</sub> is an effective process for CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS). However, both the gradual decline of the CO<sub>2</sub> capture capacity and the poor stability, because of the pore filling and pore closure at the high calcination temperature, limit the industrial application of calcium-based sorbents. In this paper, study on calcium precursors was carried out in order to obtain CaO sorbents to capture CO<sub>2</sub> with high efficiency. The candidate materials include seashell materials (oyster shells), natural minerals (calcite) and chemical reagents (calcium acetate hydrate). Oyster shell powder and calcite powder were analyzed by XRD, and CaO sorbents prepared from various precursors were characterized by nitrogen physisorption apparatus. The fresh CaO sorbents and CaO after multiple cycles to capture CO<sub>2</sub> were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The capture CO<sub>2</sub> capability and the stability of CaO sorbents were investigated using a thermogravimetric analyzer (TGA), where multiple capture cycles were carried out alternatively in the simulation flue gas (10% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) and in decomposition purge gas (N<sub>2</sub>). Moreover, comparing the CO<sub>2</sub> capture capability and the CaO stability with published works, and taking account of the market prices of precursors, calcium acetate hydrate is thought to be an economically appropriate calcium precursor, which has acceptable CO<sub>2</sub> adsorption capacity and good stability at high temperature.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, calcium oxide, adsorption, high temperature adsorption, carbonation, calcination