

电石渣捕集水泥窑烟气中的 CO₂ 及吸收效率改性研究进展

王亚丽, 陈泽升, 崔素萍, 杨金龙, 裴天蕊

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 目前, 水泥窑烟气中 CO₂ 的捕集依旧是个难题。本文以钙基吸收法为机理, 针对 C-电石渣作为替代钙源多次钙循环后的易烧结、吸收效率下降等问题, 综述了目前提高电石渣吸收效率和改善烧结性的不同方法, 以及水泥窑烟气中其它组分对 CO₂ 捕集的影响。已有研究表明有机酸改性可以分解有机酸钙从而获得更好的表面结构, 掺杂改性可以减缓颗粒的团聚, 水合作用可以降低分压, 减缓烧结。水泥窑烟气中的 SO₂ 会因为较强的酸性优先与电石渣反应, 抑制 CO₂ 的吸收, 烟气中的 NO_x 会因还原性物质的存在产生高温还原作用。未来, 制备 CO₂ 吸收效率高, 环境适应性强的改性电石渣是主要研究方向。

关键词: 电石渣; 钙基吸收剂; 二氧化碳; 吸收效率

中图分类号: X781.5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1258-11

网络出版时间: 2025-01-09



目前, 世界各国为应对气候变化, 已经就“2 °C 气候红线”的目标达成一致, CO₂ 的大规模减排受到了广泛关注^[1]。水泥生产中 CO₂ 的排放来源主要是以下几个方面^[2-3]: 1) 在 1000 °C 的高温煅烧下, 原料中的碳酸盐分解会产生大量的 CO₂, 大约占水泥行业 CO₂ 排放总量的 58%; 2) 回转窑中, 熟料煅烧部分需要消耗大量的燃煤来提供热量, 而燃煤所释放的 CO₂ 约占整个水泥工业 CO₂ 排放量的 32%; 3) 剩下的 CO₂ 排放来自购入电力、热力、生料中非燃烧碳煅烧(钢渣、煤矸石等)。随着水泥产量的持续增长, CO₂ 排放量逐年上升, 近几年平均有 12 亿 t 左右, 对于整个水泥行业来说, 碳减排任务十分艰巨^[4-6]。根据水泥生产过程中 CO₂ 的来源, 当前水泥工业减排技术主要分为水泥生产能效提升和替代原(燃)料^[7-9]。在水泥生产能效提升方面^[10], 通过技术改造、使用节能设备, 并注意到节能设备的维修, 可以使设备的运行效率得到进一步的保证, 进而提高能源效率并降低碳排放。在原(燃)料替代方面^[11-13], 以电石渣、钢渣、粉煤灰、脱硫石膏、石英污泥等为原料替代品, 以生物质、轮胎衍生物、干市政污泥、废塑料、糠醛渣及工业废弃物等为燃料替代品, 可以降低 CO₂ 排放量。水泥行业仅仅通过上述减排手段减少 CO₂ 排放量的程度是有限的^[10], 急需新兴

降碳技术。碳捕集、利用与封存技术(CCUS)被认为是目前最有效的减排方法之一^[14]。该技术中, CO₂ 捕集是最具挑战性的, 也是决定 CCUS 技术是否可行的关键步骤。当前, 碳捕集的方法有 3 种: 燃烧前捕集、燃烧过程捕集以及燃烧后捕集^[15]。燃烧后捕集技术最为成熟, 在水泥行业中, 大多 CO₂ 都是通过燃烧后的捕集方法来实现的, 不仅不会对水泥生产造成影响, 同时原有的生产线也不需要进行改造, 仅需要在窑炉尾部的烟囱后面增加一台 CO₂ 捕集装置即可。

目前燃烧后捕集 CO₂ 常用的技术有化学吸收法、固体吸附法和钙循环法等。众多方法中, 钙循环法具有比其它方法更高的 CO₂ 吸收效率, 是一种高效、经济、适用范围广的高温 CO₂ 吸收技术, 钙基吸收剂(石灰石、白云石等天然矿石, 其中石灰石较为常用)也被认为是燃烧后最有应用潜力的材料之一^[16-17]。

石灰石因碳酸化产物稳定无污染, 操作简单而被广泛用作钙基吸收剂^[18]。以石灰石作为钙基吸收剂会面临 2 大难题: 1) 其主要组成是 CaCO₃, 热解温度较高, 升温耗费燃料量大, 且分解过程中会生成 CO₂; 2) 钙循环过程中, 需持续补充新鲜的吸收剂, 使用石灰石会浪费大量的矿产资源。对此,

收稿日期: 2024-09-18。 修订日期: 2024-10-28。

基金项目: 国家自然科学基金(52072009)。

第一作者: 王亚丽(1978—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-09-18. Revised date: 2024-10-28.

First author: WANG Yali (1978—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangyali1978@bjut.edu.cn

可以使用富含钙元素的工业固废(粉煤灰、钢渣、电石渣等)代替石灰石捕集 CO₂^[19-20]。电石渣因其煅烧温度低, 分解不会产生 CO₂, 并且在煅烧后有大量的 CaO 和起到抗烧结的惰性氧化物, 所以可以有效的替代石灰石^[21]。电石渣吸收 CO₂ 机理及影响因素如图 1 所示, 电石渣首先煅烧成

CaO(C-电石渣), 然后进入温度 600~700 °C 的碳酸化炉中, 与烟气中的 CO₂ 进行反应, 形成 CaCO₃, 再将 CaCO₃ 送入运行在 850~950 °C 的煅烧炉, 在高温下分解生成 CaO 和 CO₂, 此时的 CO₂ 将被捕集, 浓度高于 95%, 可被直接回收或封存^[22-26]。

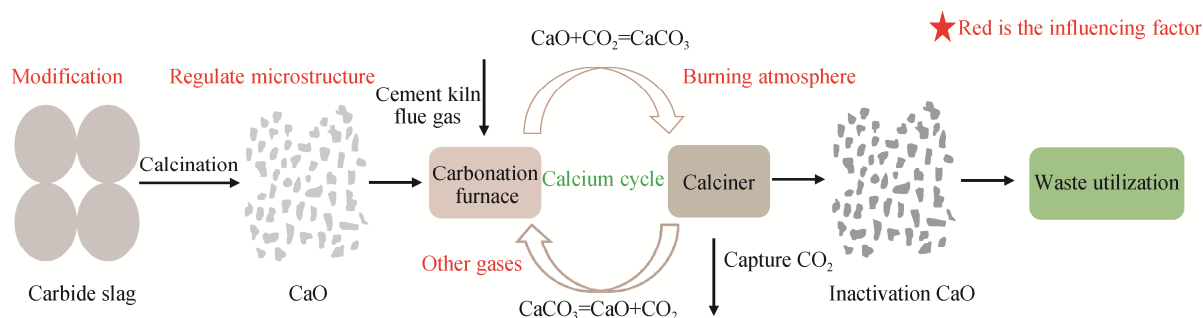


图 1 电石渣循环捕集二氧化碳机理图及影响因素

Fig. 1 Mechanism diagram of carbon dioxide recycling by calcium carbide slag and influencing factors

本文从 C-电石渣具有替代石灰石作为钙基吸收剂的角度出发, 对电石渣使用有机酸改性、掺杂改性以及水合作用改性进行了总结, 也分别针对了微观表面结构、颗粒团聚以及分压情况 3 种改善途径, 同时探讨了水泥窑烟气中 SO₂、NO_x 对 C-电石渣吸收 CO₂ 的影响, 有望为电石渣在改性后具有更加全面的性能捕集水泥窑烟气中的 CO₂ 提供理论依据。

1 电石渣吸收 CO₂ 的性能

电石渣为电石水解获取乙炔气后的以氢氧化钙为主要成分的废渣。电石渣作为钙基吸收剂存在以下优点: 1) 电石渣经过煅烧后, 含有大量可以吸收 CO₂ 的活性 CaO。2) 电石渣内的其它成分如 Al₂O₃、SiO₂、MgO 等, 可以用作惰性物质掺杂剂增强抗烧结性能。3) 电石渣初步煅烧成 CaO 的比表面积和比孔容都优于其它工业废物(如造纸白泥和赤泥等)^[27]。因此, C-电石渣作为吸收剂替代石灰石不仅捕集性能优异, 还能达到以废治废、废物循环利用的目的^[28]。

C-电石渣相较于石灰石捕集 CO₂ 而言, C-电石渣孔隙结构更加发达^[29], 在各阶段的活化能都比石灰石低^[30], 碳酸化能力更强, 在 100 次钙循环后, C-电石渣捕集 CO₂ 的能力是石灰石的 3.7 倍。这是由于在煅烧过程中形成了稳定的 Ca₁₂Al₁₄O₃₃^[31]。在此基础上, 通过对不同粒径的 C-电石渣进行了多次钙循环实验^[32], 发现随着循环次数的增多, C-电石

渣碳酸化转化率在降低, 但其对 CO₂ 的吸收性能仍然很好。在一定的粒径范围内, 颗粒大小对 C-电石渣的碳酸化转化率影响很小。同时, 本课题组研究了粒径为 200 目的 C-电石渣捕集水泥窑烟气中 CO₂ 的最佳工艺条件, 通过固定床反应器和热重分析仪, 发现最佳工艺条件为: 初次煅烧 550 °C, 20 min; 碳酸化 700 °C, 30 min; 煅烧 900 °C, 30 min, 并在该条件下对电石渣的碳酸化转化率进行了研究。结果表明, 第 1 次循环中, C-电石渣的碳酸化转化率是 72.28%, 随着循环次数的增加, 碳酸化转化率逐渐降低, 到了 10 次循环后达到 45.28%, 如图 2 所示。

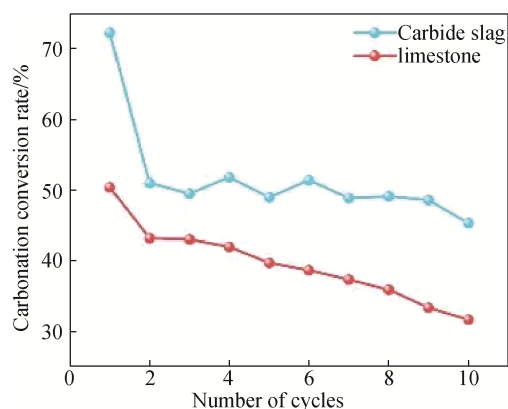


图 2 C-电石渣与石灰石 10 次循环碳酸化转化率对比图
Fig. 2 Comparison of carbonation conversion rate of calcium C-carbide slag and limestone in 10 cycles

上述学者以及本课题组所作实验可以总结出

C-电石渣作为 CO_2 吸收剂表现出更好的性能, 是一种有效替代石灰石等天然钙基吸收剂的材料。但是电石渣因塔曼温度极低特性, 在煅烧温度提高到塔曼温度附近时, 会活化离子的空穴, 导致附近 CaO

发生聚集, 部分孔隙结构坍塌或消失, 孔容和比表面积降低, 使得 C-电石渣的碳酸化转化率大幅度下降^[33–34], 如图 3 所示。针对此问题, 改性是目前一种效果较好的方法。

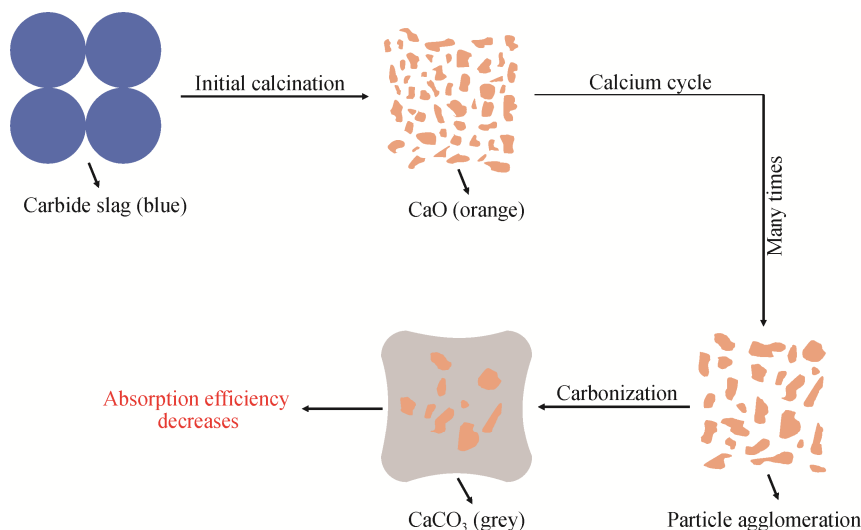


图 3 电石渣失活机理图

Fig. 3 Mechanism diagram of calcium carbide slag deactivation

2 电石渣的吸收性能改善及水泥窑烟气组分影响

2.1 改性电石渣提升吸收性能

针对 C-电石渣在多次钙循环后出现的易烧结, 颗粒团聚, 影响二氧化碳吸收效率等问题, 研究人员提出了有机酸溶液改性、掺杂改性、水合作用以及其他改性方法, 这些方法通过调控吸收剂表面孔结构的分布情况及大小, 合成惰性物质阻碍团聚和缩短煅烧时间、降低煅烧温度等, 实现对 CO_2 的高效率捕集与增强抗烧结性能。

2.1.1 有机酸改性 有机酸溶液的加入, 使得电石渣的主要成分发生变化, 在初步煅烧成 CaO 后, 吸收剂的孔隙结构更复杂, 比表面积更大, 吸收效率更好。LIU 等^[35]通过粗木醋酸溶液对电石渣进行改性, 并采用两步煅烧法(先在低温将有机物进行热解, 后在高温煅烧), 使改性后的电石渣捕集 CO_2 的性能得到了明显的改善, 20 次循环后, 碳酸化转化率比 C-电石渣高 27%。使用乙酸^[36]、丙酸^[37]改性电石渣捕集 CO_2 的性能同样优于 C-电石渣。结合离子-反应模型, 发现有机酸改性的电石渣快速反应阶段的反应速度常数及最终碳酸化转化率都有所提高, 且能在较短的时间内获得较高的碳酸化转化率, 这与其比表面积、孔容体积和孔隙面积不同程度的

提高有关。

有机酸改性是效果较好的一种改性方法, 其改性机理如图 4 所示。不同的酸生成的有机酸钙的分子量不同, 热解出的小分子含量也不同, 因此会造成不同酸之间的差异。目前限制有机酸改性的主要问题是成本较高, 改性时需平衡成本和性能, 开发低成本高性能的有机酸是今后的发展方向。

2.1.2 掺杂惰性物质 当掺杂惰性氧化物时, 它会以自身的物相状态均匀分布在钙基吸收剂中, 阻止 CaO 晶粒的迁移和生长来提高其抗烧结能力^[38–39]。Gao 等^[40]制备了掺杂氧化镁的电石渣 $\text{H}_2\text{O-CM-100}$ (H_2O 与钙镁前驱体的摩尔比为 100), 研究发现, $\text{H}_2\text{O-CM-100}$ 具有更好的微观结构, MgO 明显改善了材料中的 CaO 颗粒团聚。其 20 次钙循环后的 TEM 如图 5 所示, 没有掺杂 MgO 的电石渣颗粒之间存在致密团聚, 而 $\text{H}_2\text{O-CM-100}$ 中颗粒较为分散, 没有致密团聚, 进一步证明了 MgO 对 C-电石渣的结构支撑作用。 Al_2O_3 、 ZnO 也是如此, 使用燃烧合成法制备 Al 修饰的电石渣, 发现改性后的电石渣含有惰性载体 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ^[41–42], 在钙循环中发挥骨架支撑作用, 提高抗烧结能力。使用干物理混合法制备钙镁锌复合电石渣, 也能在循环反应过程中表

现出优异的 CO_2 吸收性能, 在 ZnO 掺杂量一定的情况下, 掺杂的 MgO 量越少, CO_2 吸收性能越好, 但随着掺杂的 MgO 量增加, 会使可用于吸收 CO_2 的 CaO 更少。复合电石渣表面 Ca 、 Mg 和 Zn 元素分散均匀, MgO 和 ZnO 均匀分布在 CaO 晶粒之间, 从而使复合电石渣的抗烧结性能和 CO_2 循环吸收能力得到显著改善^[43-45]。

掺杂惰性物质改性的机理如图 6 所示。通过掺杂惰性物质改性的电石渣在多次循环中会有较好的表现, 但掺杂后捕集时的工况并不稳定, 不同的比例, 不同的制备工艺对 CO_2 的捕集效果都有较大影响。因此, 在后续的研究中, 需要探索出更合理的掺杂种类和工艺条件, 以达到在吸收容量与循环稳定性之间取得平衡的目的。

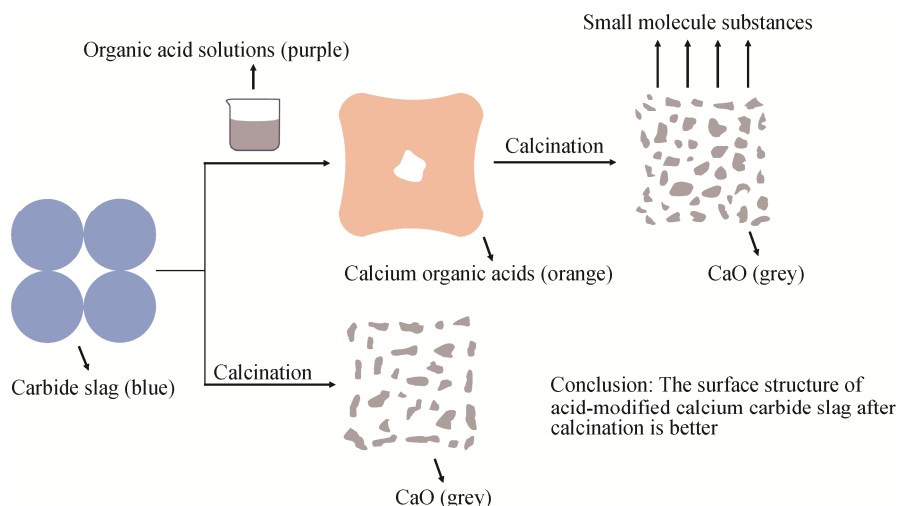


图 4 有机酸改性电石渣机理图

Fig. 4 Mechanism diagram of calcium carbide slag modified by organic acid

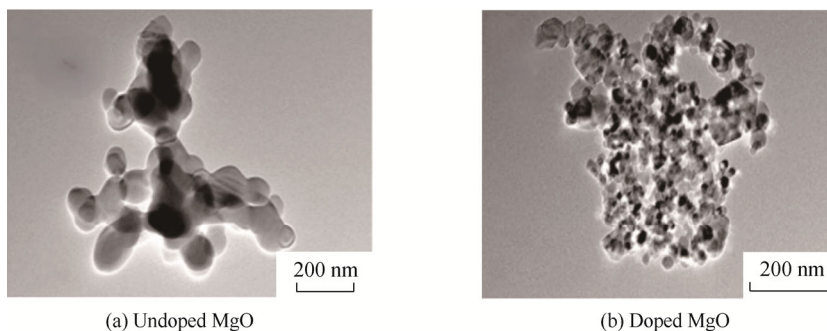


图 5 未掺杂 MgO 和掺杂 MgO 的透射电子显微镜照片^[40]

Fig. 5 Transmission electron microscopy of undoped MgO and doped MgO ^[40]

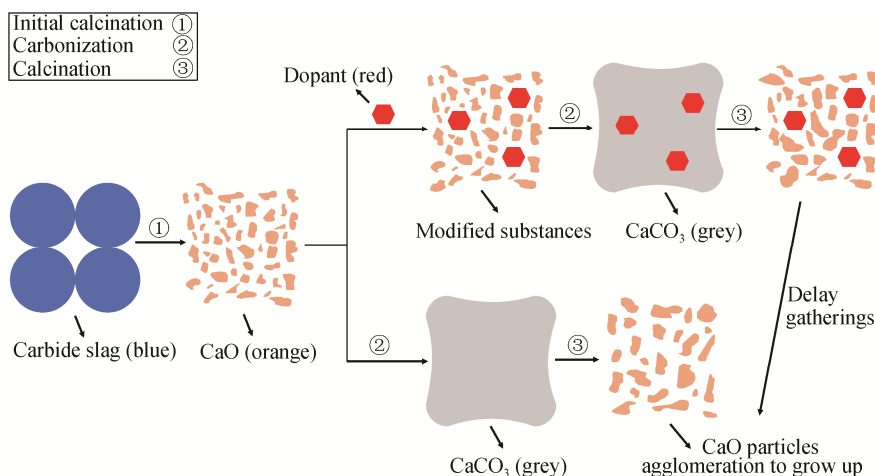


图 6 掺杂惰性物质改性电石渣机理图

Fig. 6 Mechanism diagram of calcium carbide slag modified by doping inert substances

2.1.3 掺杂含氧空位的物质 对于一些富含氧空位的物质掺杂时,它会有利于 CO_2 的扩散及 O^{2-} 的迁移,从而增强钙基吸收剂的吸收能力和循环稳定性。Guo 等^[46–47]探究了一元和二元掺杂的影响,掺杂 ZrO_2 时,形成固溶体 CaZrO_3 ,作为物理屏障,不仅可有效抑制 CaO 微晶生长,还可起到骨架支撑作用,减缓 CaO 的烧结。掺杂 CeO_2 时^[48], CeO_2 中存在大量的氧空位,可使 CO_2 通过产物层,与内部 CaO 发生反应,从而显著提升 CO_2 的吸收效率。 ZrO_2 - CeO_2 二元金属氧化物的掺杂提高了氧空位浓度^[49],并且 ZrO_2 和 CeO_2 均匀分散于 CaO 颗粒间,阻止 CaO 晶粒融合,促进了 CO_2 的吸收。有研究表明具有可变价态的双金属氧化物(例如 Fe 和 Mn)^[50–51]掺杂时, Fe_2O_3 和 Ca_2MnO_4 颗粒起到 ZrO_2 相同的作用,并且 Fe 和 Mn 的协同作用可以显著降低碳酸化反应的活化能。相邻的具有不同 d 轨道占比的 Fe 和 Mn 金属离子之间,有氧的 p 轨道可以发生磁性金属氧化物双交换相互作用, Fe 和 Mn 之间发生电子转移,促进了氧空位的生成,有效提高了 CO_2 的亲合力,这对 CO_3^{2-} 的扩散和 O^{2-} 的迁移率有重要意义。

尽管掺杂含有氧空位的物质能够有效提高电石渣的吸收性能,但相对于含氧空位物质的价格而言,其性价比仍然较低,这也是限制其大规模化应用的主要问题;对于可变价态双金属氧化物之间电子转移的研究还较少,但这对 CO_2 吸收剂的改性提供了新方向。

2.1.4 掺杂钾、钠盐 钾、钠盐掺杂会增加 CaCO_3 产物层的缺陷浓度,使得更多的 Ca^{2+} 通过,基于表面反应提高 CO_2 的吸收动力学,使 CaO 在长期循环中保持稳定。使用水合浸渍法制备 K_2CO_3 修饰的钙基吸收剂^[52],在 30 次钙循环后的 CO_2 吸收性能比常规钙基吸收剂提高了 113%。使用 Na_2CO_3 制备时^[53–54],其钙循环动力学比传统钙基吸收剂更快, Na_2CO_3 的引入,改变了吸收碳酸化反应途径,改善了扩散动力学。同时,晶体结构中发现 CO_2 与 CaO 和 Na_2CO_3 反应形成 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 双盐。双盐的生成有利于吸收剂的再生,增加了吸收剂的循环稳定性。Wang 等^[55–56]使用 KHCO_3 对电石渣进行改性,发现了低温时可以实现 NO 和 SO_2 的同时脱除, KHCO_3 的改性促进了 O_{ads} (吸附氧)的形成, NO 和 SO_2 被 O_{ads} 氧化为 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , SO_2 的存在提高了脱除 NO 的能力,因为新生成的 SO_4^{2-} 为氧化反应提供 O_{ads} 。

研究表明,掺杂钾、钠盐的量越大,吸收剂的稳定性越好,但过量的掺杂会导致吸收剂的初始循环性能较差;并且掺杂金属盐后比表面积较低,会对 CaO 吸收 CO_2 的化学反应产生不利的影响。同时发现了钾盐改性电石渣具有脱除 NO_x 和 SO_2 的能力,而 C-电石渣吸收水泥窑烟气中的 CO_2 普遍处于高温段,并且水泥窑烟气中也存在 NO 和 SO_2 ,如何通过改性将水泥窑烟气中的 $\text{CO}_2/\text{NO}/\text{SO}_2$ 三者协同脱除是一个新问题。

2.1.5 水合作用改性电石渣 C-电石渣暴露在环境中会吸收环境中的水分, CaO 会与水生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再分解可生成晶粒尺寸极小的二次 CaO ,使因高温烧结变得密实的晶粒表面重新生成孔隙,重构了孔隙结构,优化了 CO_2 捕集能力,实现了电石渣的自活化^[57–59]。由此可见,我们在钙循环过程中通入水蒸气对电石渣进行活化,使其具有良好的 CO_2 捕集性能是一种可行的手段^[33–61]。相对于高浓度 CO_2 煅烧,高浓度水蒸气煅烧使电石渣的煅烧温度有所下降,碳酸化反应速率有所增加。2 种条件下钙循环 10 次的 SEM 照片如图 7 所示, CO_2 条件下大量 CaO 颗粒熔合,但在水蒸气条件下仍保持松散状,所以在高浓度水蒸汽存在下,C-电石渣的碳酸化转化率优于高浓度 CO_2 时的转化率^[62]。碳酸化时间较短的情况下,水蒸汽的作用会更加明显。而碳酸化时间较长时,高浓度的水蒸汽会破坏电石渣的微孔隙结构,对 CO_2 的捕集不利,同时该过程也会加速电石渣的磨损速率^[5, 63–64],此时应适当降低水蒸气浓度以保证高 CO_2 捕集效率。研究发现,当水蒸气浓度降低到 10%(体积分数)时,20 次煅烧循环后 CO_2 的捕获量仍为未通水蒸气的 132%^[65]。

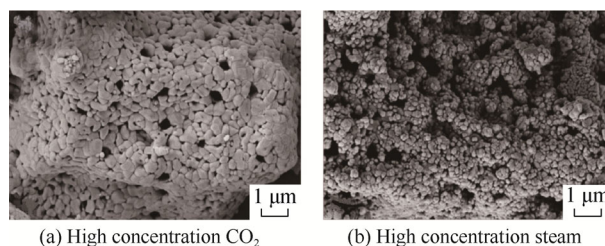


图 7 钙循环 10 次高浓度 CO_2 和高浓度水蒸气下的扫描电子显微镜照片^[63]

Fig. 7 SEM images of high concentration CO_2 and high concentration water vapor during 10 calcium cycles^[63]

水蒸气除了可以优化结构外,还可以降低 CaCO_3 的分解温度,有效地减缓其烧结失活。从反应平衡的角度出发,在煅烧过程中引入水蒸汽,减

少了 CO₂ 分压,可以促进 CaCO₃ 向 CaO 的转变,同时也降低分解温度,缩短分解停留时间,延缓烧

结,使其捕集 CO₂ 的性能显著提高,其机理如图 8 所示。

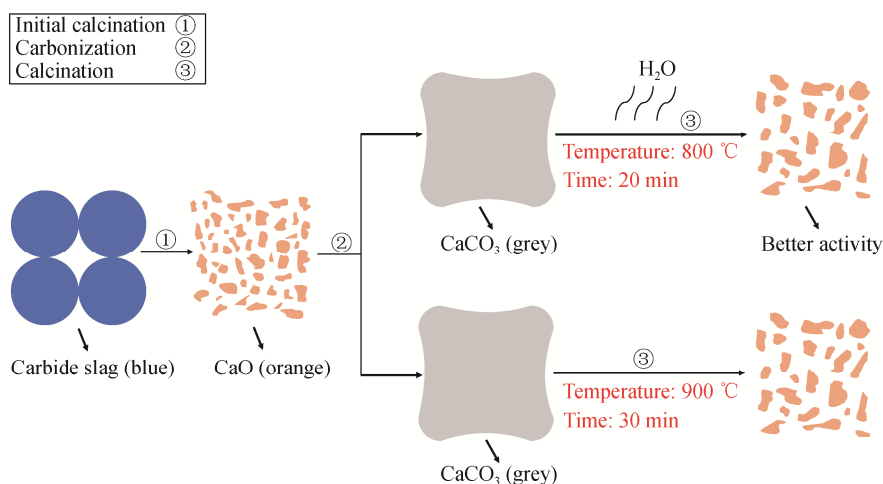


图 8 水合作用改性电石渣机理图

Fig. 8 Mechanism diagram of calcium carbide slag modified by hydration

水合作用改性技术操作简便、成本较低,可以有效提高 C-电石渣的碳酸化转化率,但其机械稳定性较差,在 CO₂ 循环捕集时,易发生磨损、粉化,造成经济损失,补充新鲜 C-电石渣时会造成较大的能耗,因此水合作用改善电石渣的主要攻关方向为提高 C-电石渣产量的前提下降低能耗,提高机械稳定性。

2.1.6 改性方法对比分析 上述总结了目前电石渣改性的常用方法,各种改性方法的优缺点如表 1 所示,使用有机酸改性,有机酸钙高温分解成小分子物质,使吸收剂表面疏松多孔;掺杂惰性物质可

作为骨架,抑制 CaO 颗粒的聚集长大;掺杂含氧空位,促进 CO₂ 的扩散及 O²⁻ 的迁移;掺杂金属盐,增加 CaCO₃ 产物层缺陷浓度,促进 Ca²⁺ 迁移;水合作用改性,丰富孔隙、降低分压、减缓烧结。目前电石渣用作钙基吸收剂的技术还停留在实验室研究阶段,工业化使用的相关研究仍较少,限制其大规模使用的原因主要是:成本太高、电石渣成分复杂、影响因素太多,很难在各个方面取一个平衡点。未来的研究热点可能趋向于复合改性,例如酸加金属盐、酸加水蒸气等等。

表 1 各种改性方法的优缺点对比

Table 1 Compares the advantages and disadvantages of various modification methods

Modification method	Modified substances	Advantage	Disadvantage	Industrialization potential
Acid modification	Organic acids	With excellent surface structure, it can improve the absorption and sintering resistance	Pure organic acids are expensive, and the modification properties of industrial waste acids are poor	As a calcium-based absorbent, calcium carbide slag can improve the amount of solid waste
Material doping	Inert material	The doping process is flexible and the performance is the best	The initial absorption capacity is low	disposal and resource utilization, and has great industrialization potential, but there is a limitation that the absorption performance decreases with the increase of calcium cycles. The modification of calcium carbide slag can optimize this problem well, but it also brings new problems of cost and performance control
	Oxygen-containing vacancy		Higher cost	
	Metallic salt		Process is not easy to control	
hydration	Water and alcohol	Easy to operate and lowest cost	Poor mechanical stability, easy to produce losses under multiple calcium cycles	

2.2 水泥窑烟气中其他组分对电石渣捕集 CO₂ 的影响

黄新章等^[66]对 C-电石渣同时脱硫脱碳进行了

可行性试验研究。结果表明: C-电石渣可实现 CO₂ 和 SO₂ 的协同脱出, SO₂ 能在一定程度上抑制 C-电石渣对 CO₂ 的捕集,但无法完全阻止 CO₂ 与 C-电石

渣的反应。在 CO_2/SO_2 同步吸收过程中, 随着吸收时间的增加, C-电石渣的累积硫酸化转化率几乎呈线性上升, 碳酸化转化率则先上升后下降, 如图 9 所示。这是由于直接吸收 SO_2 对新生 CaCO_3 的快速消耗, 导致在 C-电石渣表面生成一层厚厚的 CaSO_4 层, 使 C-电石渣的 CO_2 吸收量大大降低^[67–68]。研究发现缩短停留时间可提高循环碳酸化性能, 实现 C-电石渣中 CO_2/SO_2 的协同高效捕集^[69]。为解决协同脱除时 SO_2 与 CO_2 争夺活性位点, 导致 C-电石渣脱除 CO_2 的效率大大降低这一问题, 研究人员将多次钙循环失活的吸收剂放入循环流化床锅炉捕集 SO_2 , 进而最大限度的减少硫酸化反应对高活性电石渣循环捕集 CO_2 的影响^[60]。

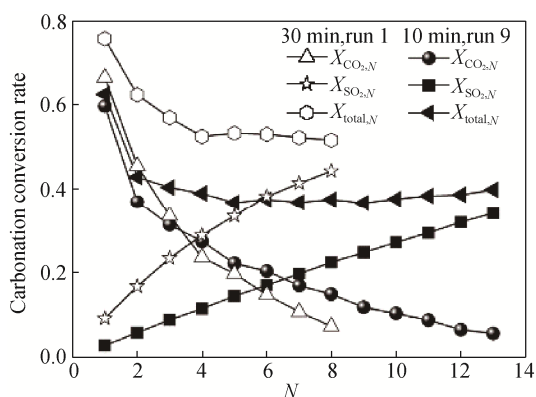


图9 吸收时间对碳酸化转化率和硫酸化转化率 N 对比图^[69]
Fig. 9 Comparison of carbonation conversion rate and sulfation conversion rate N with absorption time^[69]

Xu 等^[70–72]使用 NaBr 改性钙基吸收剂, 发现在钙循环过程中, SO_2 使吸收剂的 CO_2 捕集性能失活, 而 NaBr 的存在不仅增强了吸收剂的 SO_2 捕集能力, 还提高了吸收剂的循环 CO_2 捕集能力。NaBr 改性钙基吸收剂的比表面积和 BJH 累积孔体积衰减迅速, 但分形维数(D)仍大于未改性的钙基吸收剂。50 次循环后 CO_2 的捕获量为未改性的 2.2 倍。椰子壳与钙基吸收剂组成的 CaO -生物炭系统也可以缓解 SO_2 对 CO_2 碳化酸和产生有价值硫化产物的负面影响, 该系统使得脱硫更倾向于采取还原途径^[73]。

电石渣本身是不存在还原性物质, 可以通过掺杂还原性物质使电石渣具有还原 NO_x 的能力, 本课题组发现金属氧化物改性电石渣促进脱硫、脱碳的同时, 能够产生高温催化还原 NO_x 作用。

3 电石渣捕集水泥窑烟气中 CO_2 的未来展望

结合上述内容, 水泥窑烟气的碳污减排有望在

同一个系统中实现, CO_2 、 SO_2 、 NO_x 脱除温度一致, 并且与分解炉出口温度相近, 3 种气体的脱除均需要高比面积的吸收剂或催化材料。未来制备一种电石渣基吸收-催化-还原多功能材料同步脱除 $\text{CO}_2/\text{SO}_2/\text{NO}_x$, 应具备如下特征: 1) 高活性、低衰减: 采用掺杂、水合、络合、表面修饰等工艺制备多功能材料, 使钙循环过程中吸收剂孔隙结构更为丰富和稳定, 提高材料活性, 提高抗烧结抗性, 改善高衰减性, 用于水泥窑烟气复杂废气的高效净化, 既解决固废和大气污染物的污染, 又有利于固废高值化利用。2) 适应性、定向性: 对电石渣钙基吸收剂的成分进行优化、微观组织改性, 制备定向吸收的钙基吸收材料, 在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 同步脱除水泥窑烟气中的 CO_2 、 SO_2 、 NO_x , 定向将 CO_2 转化为 CaCO_3 , SO_2 转化为亚硫酸盐和硫酸盐, NO_x 催化还原为 N_2 , 解决含硫条件下 NO_x 还原催化剂中毒失活、 CO_2 吸收活性低的技术难题, 实现 CO_2 高效吸收/脱附、 SO_2 体系内循环不外排、 NO_x 无氨脱除安全排放。3) 低成本、低能耗: 针对水泥行业碳排放的特点, 开发低成本的 CO_2 吸收技术。电石渣吸收 CO_2 饱和后将材料热解再生, 得到 CaO 和高浓度的 CO_2 , 同时吸收-催化-还原性能得以恢复, 再次循环用于废弃净化, 实现了材料循环利用, 降低水泥窑烟气气体净化的能耗、物耗。

该多功能材料投入大规模使用的限制主要集中在: 1) 烟气中不仅限于 CO_2 、 SO_2 、 NO_x , 还含有 O_2 、水蒸气、灰分等其他物质, 如何消除这些气氛之间的相互影响。2) 失活电石渣的处理与再生研究还不够深入, 电石渣的再生成本问题有待进一步解决。

4 结论

C-电石渣在钙循环过程中存在烧结、磨损等现象, 使吸收能力下降。因此, 电石渣改性后应该具有良好的 CO_2 吸收能力、抗烧结能力好、高循环稳定性、低温可再生性好、成本低等优点, 才能满足工业化应用要求。本文以钙循环技术为基础展开, 对钙基固废电石渣用于捕集水泥窑烟气中 CO_2 及其烟气组分的影响进行了总结。

C-电石渣随钙循环次数增加吸收性能下降, 采用改性手段可以提高 C-电石渣对 CO_2 的吸收能力。其中, 有机酸改性可以丰富电石渣的表面结构, 增加 CO_2 吸收孔位; 掺杂改性可以提高电石渣的抗烧结性能, 使电石渣钙循环多次后仍保持较好的晶粒

结构；水合作用改性可以降低钙循环过程中的气体分压，进而降低CaCO₃分解温度，还可以重构电石渣孔隙结构，优化其对CO₂的吸收能力。为实现钙循环捕集水泥窑烟气的规模化应用，未来应制备CO₂、SO₂、NO_x三者协同脱除的高性能，低成本多功能材料，这将对水泥窑碳污协同减排，电石渣的高值化利用发展具有重要意义。

参考文献：

- [1] 胡道成, 张帅, 韩涛, 等. 碳中和目标下发电领域低碳转型路径[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(7): 23–33.
HU Daocheng, ZHANG Shuai, HAN Tao, et al. Clean Coal Technol, 2022, 28(7): 23–33.
- [2] 史家乐, 李静, 海燕. 水泥行业碳源分析及碳排放核算研究[J]. 水泥, 2023(11): 20–23.
SHI (Jia)(LeYue), LI Jing, HAI Yan. Cement, 2023(11): 20–23.
- [3] 郝宗超, 卢中强, 郝大玮, 等. 河南省2013—2018年水泥行业温室气体排放特征分析[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(5): 597–600.
HAO Zongchao, LU Zhongqiang, HAO Dawei, et al. Environ Pollut Contr, 2021, 43(5): 597–600.
- [4] 康宇, 崔恒波, 顾积峰. 水泥工业二氧化碳减排工艺技术探讨[J]. 中国水泥, 2023(8): 78–81.
KANG Yu, CUI Hengbo, GU Jifeng. China Cem, 2023(8): 78–81.
- [5] DUNSTAN M T, DONAT F, BORK A H, et al. CO₂ capture at medium to high temperature using solid oxide-based sorbents: Fundamental aspects, mechanistic insights, and recent advances[J]. Chem Rev, 2021, 121(20): 12681–12745.
- [6] OCHEDI F O, LIU Y X, ADEWUYI Y G. State-of-the-art review on capture of CO₂ using adsorbents prepared from waste materials[J]. Process Saf Environ Prot, 2020, 139: 1–25.
- [7] WANG Y F, HÖLLER S, VIEBAHN P, et al. Integrated assessment of CO₂ reduction technologies in China's cement industry[J]. Int J Greenh Gas Contr, 2014, 20: 27–36.
- [8] GAO T M, SHEN L, SHEN M, et al. Evolution and projection of CO₂ emissions for China's cement industry from 1980 to 2020[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2017, 74: 522–537.
- [9] LI N, MA D, CHEN W Y. Quantifying the impacts of decarbonisation in China's cement sector: A perspective from an integrated assessment approach[J]. Appl Energy, 2017, 185: 1840–1848.
- [10] 吴翠华, 于晓华, 高军政, 等. 典型水泥窑协同处置废弃物的碳排放核算及碳减排分析[J]. 环境工程, 2023, 41(7): 30–36.
WU Cuihua, YU Xiaohua, GAO Junzheng, et al. Environ Eng, 2023, 41(7): 30–36.
- [11] WOJTACHA-RYCHTER K, KUCHARSKI P, SMOLINSKI A. Conventional and alternative sources of thermal energy in the production of cement—An impact on CO₂ emission[J]. Energies, 2021, 14(6): 1539.
- [12] XU J H, YI B W, FAN Y. A bottom-up optimization model for long-term CO₂ emissions reduction pathway in the cement industry: A case study of China[J]. Int J Greenh Gas Contr, 2016, 44: 199–216.
- [13] 江旭昌. 我国水泥工业当前应大力发展“替代燃料”产业[J]. 新世纪水泥导报, 2021, 27(6): 17–23.
JIANG Xuchang. Cem Guide N Epoch, 2021, 27(6): 17–23.
- [14] 工信部产业技术基础公共服务平台. 碳中和目标下的水泥工业低碳技术研究[EB/OL]. (2022-08-25). <https://www.miit.gov.cn/>
- [15] 米剑锋, 马晓芳. 中国CCUS技术发展趋势分析[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(9): 2537–2543.
MI Jianfeng, MA Xiaofang. Proc CSEE, 2019, 39(9): 2537–2543.
- [16] 郭克星, 闫光龙, 张阿昱, 等. CO₂捕集、利用与封存技术及CO₂管道研究现状与发展[J]. 天然气与石油, 2023, 41(01): 28–40.
GUO Kexing, YAN Guanglong, ZHANG Ayu, et al. Nat Gas Oil, 2023, 41(01): 28–40.
- [17] 罗聪, 罗童, 徐勇庆, 等. 钙基吸收剂的CO₂捕集及其热化学储能研究进展[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(07): 101–109.
LUO Cong, LUO Tong, XU Yongqing, et al. J Huazhong Univ Sci Tech (Nat Sci Ed), 2022, 50(07): 101–109.
- [18] 王长清, 谭煜么, 林明玮, 等. 钙循环捕集二氧化碳的小试和中试台架研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(8): 170–184.
WANG Changqing, TAN Yuyao, LIN Mingwei, et al. Clean Coal Tech, 2024, 30(8): 170–184.
- [19] JI L, YU H, ZHANG R J, et al. Effects of fly ash properties on carbonation efficiency in CO₂ mineralisation[J]. Fuel Process Technol, 2019, 188: 79–88.
- [20] BOBICKI E R, LIU Q X, XU Z H, et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes[J]. Prog Energy Combust Sci, 2012, 38(2): 302–320.
- [21] 闫琨, 周康根. 电石渣综合利用研究进展[J]. 环境科学, 2008(S1): 103–106.
YAN Kun, ZHOU Kanggen. J Environm Sci, 2008(S1): 103–106.
- [22] 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CO₂捕集材料的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17090–17102.
FAN Wenqi, PAN Deng, HUANG Liang, et al. Mater Rep, 2021, 35(17): 17090–17102.
- [23] ARIAS B, ABANADES J C, GRASA G S. An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves[J]. Chem Eng J, 2011, 167(1): 255–261.
- [24] 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 Wenhan, WU Shuimu, LI Yingjie. J China Coal Soc, 2022, 47(11): 3926–3935.
- [25] LYSIKOV A I, SALANOV A N, OKUNEV A G. Change of CO₂ Carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation–decomposition cycles[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(13): 4633–4638.
- [26] 耿一琪, 郭彦霞, 樊斌, 等. CaO基吸收剂捕集CO₂及其抗烧结改性研究进展[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(07): 998–1013.
GENG Yiqi, GUO Yanxia, FAN Biao, et al. J Fuel Chem Tech, 2021, 49(07): 998–1013.
- [27] 孙荣岳, 张思文, 毕小龙, 等. 化工钙基废弃物捕集CO₂研究进展[J]. 化工管理, 2017, (31): 69–70.
SUN Yongyue, ZHANG Siwen, BI Xiaolong, et al. Chem Ent Mgmt, 2017, (31): 69–70.
- [28] TONG X L, LIU W Q, YANG Y D, et al. A semi-industrial preparation procedure of CaO-based pellets with high CO₂ uptake performance[J]. Fuel Process Technol, 2019, 193: 149–158.
- [29] LI Y J, LIU H L, SUN R Y, et al. Thermal analysis of cyclic carbonation behavior of CaO derived from carbide slag at high temperature[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 110(2): 685–694.
- [30] LI Y J, SUN R Y, LIU C T, et al. CO₂ capture by carbide slag from chlor-alkali plant in calcination/carbonation cycles[J]. Int J Greenh Gas Contr, 2012, 9: 117–123.
- [31] LIU K, ZHAO B S, WU Y, et al. Bubbling synthesis and

- high-temperature CO₂ adsorption performance of CaO-based adsorbents from carbide slag[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117481.
- [32] 龚德鸿, 张忠孝, 朱兵, 等. 电石渣循环吸收/分离CO₂特性研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(2): 213–215.
- GONG Dehong, ZHANG Zhongxiao, ZHU Bing, et al. *N Chem Mater*, 2017, 45(2): 213–215.
- [33] CHEN J, DUAN L B, SUN Z K. Review on the development of sorbents for calcium looping[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(7): 7806–7836.
- [34] LUO T, LIU S L, LUO C, et al. Effect of different organic compounds on the preparation of CaO-based CO₂ sorbents derived from wet mixing combustion synthesis[J]. *Chin J Chem Eng*, 2021, 36: 157–169.
- [35] LIU C T, LI Y J, SUN R Y, et al. Cyclic CO₂ capture of carbide slag modified by pyroigneous acid in calcium looping cycles[J]. *Asia-Pacific J Chem Eng*, 2014, 9(5): 678–685.
- [36] SUN C Y, YAN X Y, LI Y J, et al. Coupled CO₂ capture and thermochemical heat storage of CaO derived from calcium acetate[J]. *Greenhouse Gases*, 2020, 10(5): 1027–1038.
- [37] SUN R Y, LI Y J, ZHAO J L, et al. CO₂ capture using carbide slag modified by propionic acid in calcium looping process for hydrogen production[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(31): 13655–13663.
- [38] LI K K, SUN J, ZHANG Y X, et al. Cigarette butt-assisted combustion synthesis of dolomite-derived sorbents with enhanced cyclic CO₂ capturing capability for direct solar-driven calcium looping[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 311: 123269.
- [39] AZIMI B, TAHMASEBPOOR M, SANCHEZ-JIMENEZ P E, et al. Multicycle CO₂ capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents[J]. *Chem Eng J*, 2019, 358: 679–690.
- [40] GAO C Y, ZHANG Y, LIU X L, et al. Wet combustion synthesis of new thermochemical energy-storage materials based on carbide slag/magnesium oxide using citric acid[J]. *Appl Therm Eng*, 2024, 248: 123302.
- [41] 吴水木. 基于钙循环技术的修饰电石渣协同捕集碳/硫反应特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- WU Shuimu. Study on the reaction characteristics of carbon/sulfur capture by modified carbide slag based on calcium cycle technology[D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- [42] JING J Y, ZHANG X W, LI Q, et al. Self-activation of CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbents by thermally pretreated in CO₂ atmosphere[J]. *Appl Energy*, 2018, 220: 419–425.
- [43] 张媛, 高彩云, 李东, 等. 电石渣改性制备高效CO₂复合吸收剂[J]. *人工晶体学报*, 2024, 53(2): 344–354.
- ZHANG Yuan, GAO Caiyun, LI Dong, et al. *J Synth Cryst*, 2024, 53(2): 344–354.
- [44] GAO C Y, ZHANG Y, LI D, et al. Highly cyclic stability and absorbent activity of carbide slag doped with MgO and ZnO for thermochemical energy storage[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(49): 45443–45454.
- [45] ZHANG Y H, LI Y J, XU Y F, et al. CaO/CaCO₃ thermochemical energy storage performance of MgO/ZnO Co-doped CaO honeycomb in cycles[J]. *J Energy Storage*, 2023, 66: 107447.
- [46] GUO Y F, WANG G D, YU J, et al. Tailoring the performance of Ni-CaO dual function materials for integrated CO₂ capture and conversion by doping transition metal oxides[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 305: 122455.
- [47] GUO H X, WANG S P, LI C, et al. Incorporation of Zr into calcium oxide for CO₂ capture by a simple and facile sol–gel method[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(29): 7873–7879.
- [48] 张雷, 张力, 闫云飞, 等. 掺杂Ce、Zr对CO₂钙基吸收剂循环特性的影响[J]. *化工学报*, 2015, 66(02): 612–617.
- ZHANG Lei, ZHANG Li, YAN Yunfei, et al. *CIESC J*, 2015, 66(02): 612–617.
- [49] SUN S Z, HE S, WU C F. Ni promoted Fe-CaO dual functional materials for calcium chemical dual looping[J]. *Chem Eng J*, 2022, 441: 135752.
- [50] GUO H X, WANG X, WANG H, et al. Double-exchange-induced effective increased CO₂ capture of CaO by doping bimetallic oxides with variable valence state[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 134490.
- [51] JIANG W F, WU F, GAO G, et al. Absorption performance and reaction mechanism study on a novel anhydrous phase change absorbent for CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129897.
- [52] 徐勇庆, 鲁博文, 张泽武, 等. K改性钙基吸收剂的CO₂捕集特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(08): 2106–2110.
- XU Yongqing, LU Bowen, ZHANG Zewu, et al. *J Eng Thermophys*, 2022, 43(08): 2106–2110.
- [53] LEE C H, CHOI S W, YOON H J, et al. Na₂CO₃-doped CaO-based high-temperature CO₂ sorbent and its sorption kinetics[J]. *Chem Eng J*, 2018, 352: 103–109.
- [54] KURLOV A, KIERZKOWSKA A M, HUTHWELKER T, et al. Na₂CO₃-modified CaO-based CO₂ sorbents: The effects of structure and morphology on CO₂ uptake[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(42): 24697–24703.
- [55] LI Y, GAO L H, ZHANG J H, et al. Synergetic utilization of microwave - assisted fly ash and carbide slag for simultaneous desulfurization and denitrification: High efficiency, low cost and catalytic mechanism[J]. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135488.
- [56] WANG F, LI H, GAO J Y, et al. Treating waste with waste: Facile KHCO₃ modified calcium carbide slag for simultaneous removal of NO and SO₂[J]. *Fuel*, 2023, 351: 128967.
- [57] TAN Y Y, LIU W Q, ZHANG X Y, et al. Conventional and optimized testing facilities of calcium looping process for CO₂ capture: A systematic review[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130337.
- [58] TIAN X K, GUO S J, LIN S C, et al. Exploring synergistic sintering factors and nanopore regeneration of calcium-based thermochemical energy storage materials[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2023, 263: 112593.
- [59] SUN J, WANG W Y, YANG Y D, et al. Reactivation mode investigation of spent CaO-based sorbent subjected to CO₂ looping cycles or sulfation[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117056.
- [60] 孙荣岳, 叶江明, 毕小龙, 等. 丙酸改性提高电石渣捕集CO₂性能的动力学分析[J]. *化工进展*, 2017, 36(6): 2325–2330.
- SUN Rongyue, YE Jiangming, BI Xiaolong, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2017, 36(6): 2325–2330.
- [61] WANG B W, JIANG T, XU B H, et al. Preparation of the calcium based adsorbent derived from egg shell waste and its CO₂ capture performance in the calcium looping[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2022, 41(3): 1289–1297.
- [62] ZHANG W, LI Y J, HE Z R, et al. CO₂ capture by carbide slag calcined under high-concentration steam and energy requirement in calcium looping conditions[J]. *Appl Energy*, 2017, 206: 869–878.
- [63] 孙荣岳, 胡天骄, 尹鹏祥, 等. 失活石灰石自活化增强循环捕集CO₂特性[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(2): 340–346.
- SUN Rongyue, HU Tianjiao, YIN Pengxiang, et al. *Clean Coal Technol*, 2024, 30(2): 340–346.
- [64] DE LENA E, ARIAS B, ROMANO M C, et al. Integrated calcium looping system with circulating fluidized bed reactors for low CO₂

- emission cement plants[J]. *Int J Greenh Gas Contr*, 2022, 114: 103555.
- [65] 王久衡, 荣鼎, 刘开伟, 等. 水蒸气强化纤维素模板改性钙基吸收剂固碳性能及强度[J]. *化工进展*, 2023, 42(6): 3217–3225.
- WANG Jiuheng, RONG Nai, LIU Kaiwei, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2023, 42(6): 3217–3225.
- [66] 黄新章, 董颖男, 唐美玲, 等. 利用电石渣协同 SO₂ 与 CO₂ 一体化脱出可行性的实验研究[J]. *能源与环境*, 2016(3): 76.
- HUANG Xinzhang, DONG Yingnan, TANG Meiling, et al. *Energy Environ*, 2016(3): 76.
- [67] WU S M, LI Y J, ZHAO J L, et al. Simultaneous CO₂/SO₂ adsorption performance of carbide slag in adsorption/desorption cycles[J]. *Can J Chem Eng*, 2016, 94(1): 33–40.
- [68] 吴水木, 李英杰, 孙荣岳, 等. 电石渣高温协同捕集 CO₂/SO₂ 实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(5): 973–976.
- WU Shuimu, LI Yingjie, SUN Rongyue, et al. *J Eng Thermophys*, 2013, 34(5): 973–976.
- [69] ZHAO Z H, PATCHIGOLLA K, WU Y H, et al. Performance study on Ca-based sorbents for sequential CO₂ and SO₂ capture in a bubbling fluidised bed[J]. *Fuel Process Technol*, 2021, 221: 106938.
- [70] XU Y Q, SHEN C, LU B W, et al. Study on the effect of NaBr modification on CaO-based sorbent for CO₂ capture and SO₂ capture[J]. *Carbon Capture Sci Technol*, 2021, 1: 100015.
- [71] LI C C, GONG X L, ZHANG H, et al. CO₂ capture performance of CaO-based sorbent modified with torrefaction condensate during calcium looping cycles[J]. *Chem Eng J*, 2023, 469: 144004.
- [72] TANG H J, YOU W Q, WANG Z W, et al. Detrimental effects of SO₂ on gaseous mercury(II) adsorption and retention by CaO-based sorbent traps: Competition and heterogeneous reduction[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 387: 121679.
- [73] ZHANG M H, CHEN H C, LIANG C, et al. Novel technology for synergistic SO₂ reduction during the carbonation process via a CaO-char mixed system[J]. *Chem Eng J*, 2024, 488: 150678.

Research Progress on CO₂ Capture in Cement Kiln Flue Gas and Modification of Absorption Efficiency of Calcium Carbide Slag

WANG Yali, CHEN Zesheng, CUI Suping, YANG Jinlong, PEI Tianrui

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Extended Abstract

Carbon dioxide emissions from cement kiln flue gas constitute a significant contributor to global climate change and environmental pollution. As global emission reduction targets progress, research and application of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies have increasingly become critical strategies for mitigating CO₂ emissions. Among these technologies, the calcium cycle method demonstrates substantial potential due to its low cost, high efficiency in CO₂ trapping, and broad applicability, particularly in the context of cement kiln flue gas. However, traditional calcium-based materials, such as limestone, face challenges including high precalcination temperatures and resource wastage, highlighting the need for more efficient and sustainable alternatives.

Calcium carbide slag, an industrial by-product, has shown significant promise as a material for the calcium cycle method. It contains a high proportion of reactive CaO, along with inert components such as alumina and magnesium oxide. These inert components enhance resistance to sintering after preburning. However, repeated use of calcium carbide slag leads to pore structure collapse, particle agglomeration, and sintering, severely diminishing its adsorption performance and posing a significant barrier to practical application.

To address these challenges, various modification techniques have been explored to improve the absorption efficiency and sintering properties of calcium carbide slag, as well as to mitigate the impact of SO₂ and NO_x in flue gas on CO₂ absorption.

Organic acid modification has been identified as an effective strategy to enhance the adsorption performance of calcium carbide slag. Through reactions with calcium hydroxide to form organic calcium salts, pyrolysis at high temperatures releases small molecules that disrupt the original structure of the slag. This process increases porosity, specific surface area, and CO₂ adsorption capacity. Different organic acids, due to their distinct molecular structures, yield variations in the molecular weight of organic calcium salts and the types and quantities of small molecules released during pyrolysis. Consequently, modifying calcium carbide slag with specific organic acids allows tailoring of its pore structure to enhance CO₂ adsorption performance.

Doping modification technology is another effective approach. By incorporating various substances into the slag, the properties of calcium carbide slag can be optimized through different chemical reaction mechanisms. Inert materials serve as structural frameworks, inhibiting CaO grain migration and growth to improve anti-sintering performance. Doping with oxygen-deficient materials facilitates CO₂ diffusion and O²⁻ migration, while potassium and sodium salts increase defect concentrations in the CaCO₃ product layer, enabling more efficient Ca²⁺ migration and enhanced CO₂ absorption.

Hydration processes also play a critical role in influencing sintering. While CaCO₃ typically decomposes at high temperatures, introducing water vapor during calcination reduces the partial pressure of CO₂, promoting its conversion to CaO. Water vapor also shortens decomposition residence time and slows sintering, delaying sintering deactivation and improving stability. By optimizing calcination temperatures and water vapor concentrations, the CO₂ adsorption performance and stability of calcium carbide slag can be enhanced over multiple cycles.

In the context of cement kiln flue gas treatment, SO_2 and NO_x pose additional challenges to the CO_2 trapping performance of calcium carbide slag. SO_2 , being strongly acidic, preferentially reacts with CaO to form dense CaSO_4 layers, which accumulate over cycles, diminishing adsorbent activity. Research suggests that specific modification methods or adjustments in the absorption sequence (*e.g.*, absorbing CO_2 before SO_2) can mitigate these effects. Regarding NO_x , calcium carbide slag inherently lacks reductive properties and cannot remove NO_x through traditional calcium cycle methods. Doping with reducing substances, such as copper, iron, and other metal oxides, can enable NO_x reduction by promoting reactions that convert NO_x into harmless nitrogen and oxygen.

Summary and prospects The future of calcium carbide slag modification technology is expected to move towards systematic and refined strategies. These strategies can leverage the synergistic effects of multiple modification techniques to optimize performance across different reaction stages. As research progresses, the multifaceted applications of calcium carbide slag will gain increasing recognition. Beyond its role in CO_2 capture, it holds significant potential for processes such as desulfurization and nitrogen removal.

From an environmental perspective, utilizing calcium carbide slag addresses resource wastage while aiding the cement industry in achieving a green transformation by reducing greenhouse gases and pollutants such as CO_2 , SO_2 , and NO_x . Continuous innovation in modification technology will ensure that calcium carbide slag not only plays a pivotal role in CO_2 capture but also in mitigating pollutants, contributing to the attainment of global emission reduction goals. The enhanced versatility and cyclic stability of modified calcium carbide slag will further support the green transition of the cement industry and other high-emission sectors, contributing to efforts toward a sustainable future.

Keywords carbide slag; calcium-based absorbents; carbon dioxide; absorption efficiency