

DOI: 10.19666/j.rlfed.202411232

# 燃煤烟气固体吸附二氧化碳捕集技术 研究进展

朱文韬<sup>1</sup>, 杜振<sup>1,2</sup>, 张杨<sup>1</sup>, 罗聪<sup>2</sup>, 张立麒<sup>2</sup>

(1. 华电电力科学研究院有限公司, 浙江 杭州 310030;

2. 华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**[摘要]** 针对“双碳”形势下国内煤电机组低碳转型需求, 探索 CCUS 技术工业化固碳新路径, 开发可直接用于燃煤烟气 CO<sub>2</sub> 捕集的新型固体化学吸附材料, 实现燃煤烟气固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术规模化应用具有重要意义。目前, 国内固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术研究多以分项理论研究为主, 对此, 系统梳理和分析了低、中、高温固体吸附材料研究进展, 指出固体吸附材料研究需拓展的方向, 以及实现规模化应用需开展的研究内容。以典型高温钙基吸附剂为例, 针对吸附剂放大制备、造粒成型、反应器设计及钙循环 CO<sub>2</sub> 捕集系统验证全过程工业化应用研究进行分析。研究内容可为下一步开展关键技术研究突破, 加快构建高活性低能耗固体吸附捕集 CO<sub>2</sub> 的全流程装备技术体系, 实现固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术规模化应用提供参考。

**[关键词]** 燃煤烟气; 固体吸附; CO<sub>2</sub> 捕集; 规模化; 钙循环

**[引用本文格式]** 朱文韬, 杜振, 张杨, 等. 燃煤烟气固体吸附二氧化碳捕集技术研究进展[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 64-78.  
ZHU Wentao, DU Zhen, ZHANG Yang, et al. Research progress on solid adsorption carbon dioxide capture technology for coal-fired flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 64-78.

## Research progress on solid adsorption carbon dioxide capture technology for coal-fired flue gas

ZHU Wentao<sup>1</sup>, DU Zhen<sup>1,2</sup>, ZHANG Yang<sup>1</sup>, LUO Cong<sup>2</sup>, ZHANG Liqi<sup>2</sup>

(1. Huadian Electric Power Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310030, China)

(2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Due to the low-carbon transformation requirement of domestic coal power units in the “carbon peak and carbon neutrality” situation, exploring a new industrialization way in solid adsorption CO<sub>2</sub> capture technology on CCUS, and developing a new solid chemical sorbent to capture CO<sub>2</sub> from coal-fired flue gas, are important for realizing large-scale application of such technology. Current researches on solid adsorption CO<sub>2</sub> capture technology in China mainly focus on the theory level. This study systematically reviews and analyzes the research progress on solid sorbent materials at low, medium and high temperatures, points out the directions for further research, and identifies the research content needed for scaled application. A typical high-temperature calcium-based sorbent is used as an example to analyze the industrial applications of the entire process, including the sorbent preparation, sorbent scaling up, sorbent granulation and molding, reactor design, and CO<sub>2</sub> capture system verification for calcium looping. This study can provide references for aspects including further key technology research and breakthroughs, the construction of a full process for solid adsorption CO<sub>2</sub> capture with high activity and low energy requirement, and the realization of the large-scale application of solid adsorption CO<sub>2</sub> capture technology.

**Key words:** coal-fired flue gas; solid adsorption; CO<sub>2</sub> capture; large-scale; calcium looping

收稿日期: 2024-11-01 网络首发日期: 2025-04-29

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFB4104000); 中国华电集团有限公司科技项目 (CHDK21-01-109, CHDKJ24-04-01-29)

Supported by: National Key Research and Development Program (2023YFB4104000); Science and Technology Project of China Huadian Co., Ltd. (CHDK21-01-109, CHDKJ24-04-01-29)

第一作者简介: 朱文韬 (1986), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为火电环保相关技术, wentao-zhu@chder.com。

通信作者简介: 杜振 (1985), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为火电环保相关技术, zhen-du@chder.com。

碳捕集、利用与封存 (carbon capture, utilization and storage, CCUS) 技术被认为是实现化石能源大规模可持续低碳利用的唯一技术选择, 是未来减少碳排放的重要手段<sup>[1-3]</sup>。据《中国碳捕集利用与封存年度报告 (2023)》预测, “双碳”目标下中国碳减排需求 2025 年约为 2 400 万吨, 之后 30 年将呈跨越式增长, 2060 年达到约 23.5 亿吨<sup>[4]</sup>。火电是我国碳排放的典型行业, 而煤电在我国火电构成中发挥主体作用, 是我国未来碳减排的主力军<sup>[5-6]</sup>。燃煤烟气 CO<sub>2</sub> 排放体积分数较低 (10%~15%), 因此捕集成本高、技术难度大<sup>[7-11]</sup>, 在煤电行业开发低成本工业固碳技术意义重大。

目前, 国内、外较成熟的燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术主要为固体变压吸附技术和液体化学吸收技术<sup>[12-13]</sup>。固体变压吸附技术普遍应用于化肥制造、制氢尾气等 CO<sub>2</sub> 浓度相对较高的场景, 对低浓度燃煤烟气 CO<sub>2</sub> 捕集存在较大局限<sup>[14-15]</sup>; 而液体化学吸收技术存在液体溶剂再生能耗高、腐蚀性强、降解困难等问题<sup>[16-17]</sup>。相比之下, 固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术因具备对烟气适应性强、能耗低、使用周期长、环境友好等特点<sup>[18-23]</sup>而备受关注, 但现阶段固体吸附材料吸附容量较低或循环稳定性较差、固体吸附反应器内及反应器间能质传递不匹配等问题, 阻碍了固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术的规模化应用。

因此, 本文重点围绕固体吸附材料研究与制备、固体吸附反应器设计与应用等方面进行分析, 旨在推动固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术的突破及规模化应用。

## 1 固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术

典型固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集工艺流程如图 1 所示。

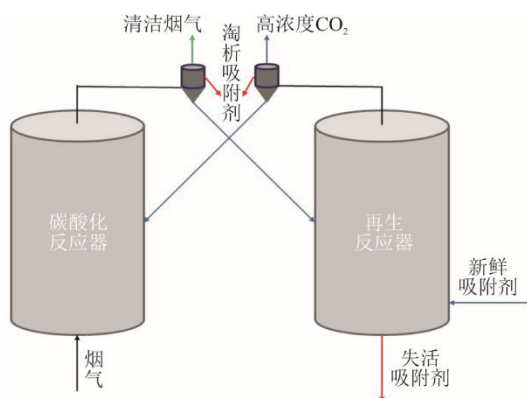


图 1 固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集工艺流程示意

Fig.1 Schematic diagram of solid adsorption CO<sub>2</sub> capture process flow

固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术通过烟气与固体吸附材

料在碳酸化反应器内发生酸化反应来吸附 CO<sub>2</sub>, 吸附 CO<sub>2</sub> 后的固体吸附材料在再生反应器内通过降低压力或升高温度的方式解吸出 CO<sub>2</sub> 并实现吸附材料再生, 再生后的吸附材料被输运至碳酸化反应器, 进入下一个碳酸化/再生反应循环。通过固体吸附材料与 CO<sub>2</sub> 之间可逆的碳酸化/再生反应, 实现烟气中 CO<sub>2</sub> 的捕集。固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术的核心是固体吸附材料和全流程系统集成。

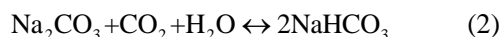
## 2 固体吸附材料研究进展

固体吸附材料是固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术的关键, 可分为物理吸附材料和化学吸附材料。物理吸附材料 (如沸石、活性炭) 具有对温度敏感, 选择性较差等问题, 通常用于低温高压环境<sup>[24-25]</sup>; 化学吸附材料 (如 CaO、MgO、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 等金属氧化物基吸附剂和类水滑石化合物) 主要以化学吸附作用为主, 同时因其多孔结构兼具物理吸附作用, 对 CO<sub>2</sub> 具有较高的选择性和更高的吸附能力。

根据吸附/解吸温度, 固体吸附材料可分为低、中、高温吸附材料<sup>[26]</sup>。低温吸附材料 (吸附温度在 200 °C 以下) 通常包括活性炭、沸石、金属有机骨架 (metal-organic framework, MOF)、碱金属碳酸盐和胺类材料等; 中温吸附材料 (吸附温度 200~500 °C) 有 MgO、类水滑石化合物 (HTs) 等; 高温吸附材料 (吸附温度在 500 °C 以上) 则以 CaO、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 等钙基、锂基材料为典型。

### 2.1 低温吸附材料

以钾基/钠基为主的碱金属吸附剂是典型的低温吸附材料, 其在 60~80 °C 时吸附烟气中的 CO<sub>2</sub>, 在 100~200 °C 时对吸附剂进行再生, 解吸出 CO<sub>2</sub>, 再生后吸附剂可循环多次使用, 反应原理如式 (1) 和式 (2) 所示。



纯 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 CO<sub>2</sub> 碳酸化反应的转化率较低, 且耐久性差, 但经多孔载体负载的改性吸附剂 CO<sub>2</sub> 捕集性能能够得到有效提升<sup>[27-29]</sup>。梅雪松等<sup>[30]</sup>采用分析纯 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和飞灰混合制备的钾基吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量较纯 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 增加约 74%, 这是因为锅炉飞灰具备丰富的孔隙结构和较大的比表面积, 通过物理吸附作用增强了吸附剂的整体吸附性能。赵传文等<sup>[31]</sup>采用分析纯 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备了钾基吸附剂, 发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的加入有效改善了吸附剂的表现结构和颗粒形貌。王彦霖等<sup>[32]</sup>分别以

飞灰 (CFA)、活性炭 (AC) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等为多孔载体, 采用浸渍法制备了  $\text{K}_2\text{CO}_3$  负载含量不同的钾基吸附剂, 经测试得出: 不同负载条件下  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{AC}$  样品的  $\text{CO}_2$  吸附量均最大; 随  $\text{K}_2\text{CO}_3$  负载量增加, 几种载体钾基吸附剂碳酸化转化率均呈现先上升后轻微下降的趋势,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  最佳理论负载量为 30%。雷苏等<sup>[33]</sup>分别以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  结巴料 (BAh)、高岭土 (GA) 及铝酸钙水泥 (CA) 作为载体, 采用挤出-滚圆法制备了 4 种钠基吸附剂, 在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  负载量相同条件下, 测得不同载体改性吸附剂的  $\text{CO}_2$  吸附性能排序为  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Bah} > \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{GA} > \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CA}$ , 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  负载量为 40% 时, 改性吸附剂的  $\text{CO}_2$  吸附性能最佳, 吸附容量可达 0.060 g/g。

总之, 多孔载体种类及碱金属负载量是影响低温吸附材料吸附性能的关键参数。此外, 低温吸附材料对碳酸化反应条件要求较高, 受压力、温度、 $\text{CO}_2$  浓度和烟气中水蒸气等影响较大, 有研究<sup>[34]</sup>验证了不同吸附条件下吸附剂的碳酸化反应特性, 得出了各项影响因素的重要性顺序: 压力 > 温度 >  $\text{CO}_2$  体积分数 >  $\text{H}_2\text{O}$  体积分数。碳酸化转化率随压力 (0.1~0.3 MPa) 增大逐渐降低, 随温度 (60~80 °C) 升高呈现先上升后下降的趋势, 随  $\text{CO}_2$  体积分数增加 (10%~20%) 呈现先增加后减少趋势, 随  $\text{H}_2\text{O}$  体积分数增加 (10%~20%) 呈现逐渐降低趋势。

## 2.2 中温吸附材料

镁基吸附剂为典型的中温吸附剂。在 200~400 °C 条件下,  $\text{CO}_2$  与  $\text{MgO}$  反应生成  $\text{MgCO}_3$ ; 在 450~500 °C,  $\text{MgCO}_3$  经煅烧分解生成  $\text{MgO}$  和  $\text{CO}_2$ 。基于镁基吸附剂的  $\text{CO}_2$  捕集反应式如下:



纯  $\text{MgO}$  对  $\text{CO}_2$  的理论吸附能力约为 1.092 g/g, 但商业化制备的纯  $\text{MgO}$  的  $\text{CO}_2$  吸附容量仅为 0.011~0.021 g/g<sup>[35]</sup>。影响镁基吸附剂性能的主要原因是: 1) 纯  $\text{MgO}$  比表面积较小, 一般为 8~35  $\text{m}^2/\text{g}$ , 导致其碱性位点不能充分暴露<sup>[36]</sup>; 2)  $\text{CO}_2$  与  $\text{MgO}$  颗粒反应生成  $\text{MgCO}_3$  后, 体积迅速膨胀 (为反应前的 2.49 倍),  $\text{MgCO}_3$  产物覆盖了相邻的碱性位点, 阻碍了后续的吸附过程<sup>[37]</sup>。采用不同前驱体制备  $\text{MgO}$ 、多孔载体负载  $\text{MgO}$  或掺杂碱金属盐等方法可提高镁基吸附剂的  $\text{CO}_2$  捕集性能<sup>[38]</sup>。

### 2.2.1 不同类型镁基前驱体制备

含镁矿物和含镁工业废物常被用作镁基前驱

体以制备新型镁基吸附剂。Guo 等人<sup>[39]</sup>通过煅烧水菱镁矿和水镁石分别制取镁基吸附剂, 首次测试  $\text{CO}_2$  吸附容量分别为 0.076 g/g 和 0.073 g/g, 经 10 次循环后  $\text{CO}_2$  吸附容量均保留 94% 以上; Yang 等人<sup>[40]</sup>用菱镁矿渣制备镁基吸附剂, 测得  $\text{CO}_2$  吸附容量可达 0.132 g/g, 8 次循环后吸附容量为 0.096 g/g, 对比使用菱镁矿制备的吸附剂 ( $\text{CO}_2$  吸附量为 0.080 g/g) 更有优势。因此, 添加含镁矿物和含镁工业废物能够有效增大镁基吸附剂孔隙, 增强  $\text{CO}_2$  透过  $\text{MgCO}_3$  产物层的能力, 进而有效提升镁基吸附剂的吸附能力。

### 2.2.2 多孔载体负载

将  $\text{MgO}$  均匀地负载在多孔载体上, 在吸附  $\text{CO}_2$  过程中能够提供更多的碱性位点<sup>[41]</sup>。田甜等<sup>[42]</sup>采用浸渍煅烧法将  $\text{MgO}$  负载在含磷多孔有机聚合物上 ( $\text{Mg}$  负载量 10%, 经 300 °C 煅烧 1 h), 得到镁基吸附剂, 测得其  $\text{CO}_2$  吸附容量为 0.024 g/g; Burri 等人<sup>[43]</sup>采用浸渍法将  $\text{MgO}$  负载在介孔碳上 (负载量 10%, 25 °C) 制备镁基吸附剂, 测得  $\text{CO}_2$  吸附量为 0.074 g/g; Guo 等人<sup>[44]</sup>采用浸渍法将生物废料稻壳灰作为多孔载体制备  $\text{MgO}$  吸附剂 (负载量 20%),  $\text{CO}_2$  吸附量为 0.201 g/g。综上可知, 多孔载体能够提供更大的比表面积及更丰富的孔隙结构, 有利于碳酸化反应过程中  $\text{CO}_2$  在吸附剂产物层扩散, 进而有效提高吸附剂的  $\text{CO}_2$  吸附容量。

### 2.2.3 碱金属盐掺杂

掺杂碳酸盐和硝酸盐/亚硝酸盐等碱金属盐能够显著提高吸附剂的  $\text{CO}_2$  吸附容量。左臣盛等<sup>[45]</sup>掺杂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  制备 Na/Mg 摩尔比为 8.15 的镁基吸附剂, 初始吸附容量 0.088 g/g, 循环 20 次后吸附容量仍保留 95.8%; Zhang 等人<sup>[46]</sup>研制了掺杂  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  双盐的镁基吸附剂, 最大  $\text{CO}_2$  吸附容量达到 0.642 g/g, 经过 30 次循环后,  $\text{CO}_2$  吸附容量仍能稳定在 0.238 g/g; Harada 等人<sup>[47]</sup>掺杂 3 种碱金属硝酸盐 ( $\text{Li-Na-K}$ ) $\text{NO}_3$  制备的镁基吸附剂, 首次测试  $\text{CO}_2$  吸附容量为 0.449 g/g, 在 40 次循环后仍保持稳定的吸附性能, 分析认为: 碱金属盐中高浓度的氧化物离子对碳酸盐产物刚性层的形成有限制作用, 首先  $\text{MgO}$  和  $\text{CO}_2$  快速溶解于熔融的硝酸盐中产生  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ , 之后反应生成单齿  $\text{MgCO}_3$ , 随后  $\text{MgCO}_3$  晶粒聚集形成小颗粒并不断长大形成  $\text{MgCO}_3$  产物层; 其次碱金属盐熔点较低, 能够拓宽镁基吸附剂捕获  $\text{CO}_2$  的温度窗口, 且改性后吸附剂容易在中

等温度下再生；多次碳酸化/煅烧循环后，吸附剂性能会因熔盐层分离及吸附剂烧结而下降，但通过水活化还可恢复部分活性。碱金属硝酸盐/亚硝酸盐掺杂 MgO 吸附剂吸附 CO<sub>2</sub> 的过程示意如图 2 所示<sup>[48]</sup>。

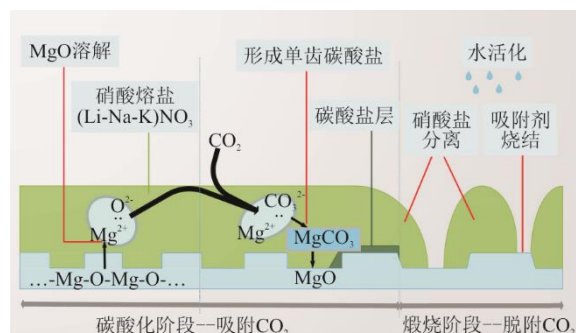


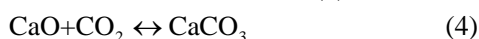
图 2 碱金属硝酸盐/亚硝酸盐掺杂 MgO 吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程示意

Fig.2 Schematic diagram of CO<sub>2</sub> adsorption process by alkali metal nitrate/nitrite doped MgO adsorbent

此外，采用碳模板法、溶胶凝胶燃烧法、沉淀法等制备的镁基吸附剂也被广泛分析和研究，大多表现出可观的 CO<sub>2</sub> 捕集性能<sup>[49-50]</sup>。

### 2.3 高温吸附材料

钙基吸附剂是典型的高温固体吸附剂，其在 CO<sub>2</sub> 捕集过程中可经历多次碳酸化（碳酸化温度 650~800 °C）和煅烧（煅烧温度 ≥850 °C）反应循环。使用钙基吸附剂进行 CO<sub>2</sub> 捕集的技术通常被称为钙循环（简称 CaL）<sup>[51]</sup>，反应见式(4)。



CaL 工艺捕集 CO<sub>2</sub> 成本可低至 15~30 美元/t，其中吸附剂的循环 CO<sub>2</sub> 吸收能力是决定捕集成本的关键指标<sup>[52-53]</sup>。纯 CaO 对 CO<sub>2</sub> 的理论吸收能力为 0.786 g/g，但在实际工艺和测试条件下，钙基吸附剂在经过多次碳酸化和煅烧循环后，会出现严重失活，表现为吸附容量和碳酸化转化率大幅降低<sup>[54]</sup>。Grasa 等人<sup>[55]</sup>通过测试多种来源的钙基吸附剂捕集性能发现，在经过 500 次碳酸化/煅烧循环后，残余 CO<sub>2</sub> 吸收容量仅为 0.075 g/g。钙基吸附剂失活的主要原因是磨损和烧结。磨损主要是由机械运动和颗粒内部的温度或压力梯度引起的，在流化床反应器中表现尤为明显，且在第一次碳酸化/煅烧循环内呈现快速且较高的磨损率。多次循环后，吸附剂表面逐渐变硬、变圆，磨损对吸附剂吸附能力的影响逐渐降低，烧结导致的失活占主导作用。CaO 烧结失活机理如图 3 所示<sup>[56]</sup>。CaCO<sub>3</sub> 在煅烧分解过程中温度较高，可能会导致吸附剂晶粒变大、孔隙率减小、

比表面积降低，进而导致活性下降、反应转化率降低<sup>[57-60]</sup>。

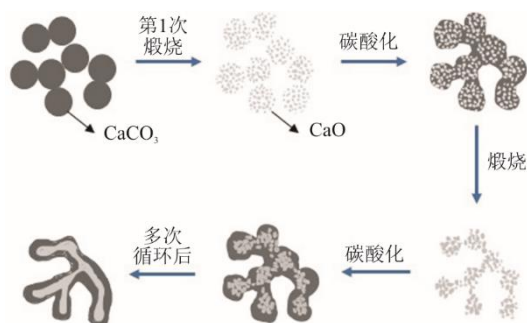


图 3 CaO 烧结失活机理

Fig.3 Sintering deactivation mechanism of CaO-based adsorbent

天然钙基材料和含钙工业固废材料来源广泛且成本较低，故前人多以石灰石、白云石、蛋壳、贝壳等天然钙基材料和以电石渣、粉煤灰、造纸白泥等含钙工业固废材料作为固体吸附材料基体进行 CaL 研究。因天然含钙材料对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能会在循环中迅速衰减，含钙工业固废材料初始 CO<sub>2</sub> 捕集性能相对较低，故通常采用活化、改性、合成新型吸附材料等方法来提高吸附材料的碳捕集性能和缓解吸附性能衰减<sup>[61-66]</sup>。

#### 2.3.1 活化

采用水蒸气处理 CaO 可以改善孔隙结构、增大吸附剂比表面积<sup>[67-68]</sup>。Manovic 等人<sup>[69]</sup>测试了石灰石在碳酸化阶段 20%CO<sub>2</sub> 和 20%CO<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>O 气氛下的 CO<sub>2</sub> 捕集性能，结果表明，当反应气氛中增加 20%H<sub>2</sub>O 后，石灰石的碳酸化效率有明显提升，且在一定温度范围内，反应温度越低，碳酸化效率升高越明显。张雪莹<sup>[70]</sup>在反应气氛中添加水蒸气后，发现反应路径从 CaO→CaCO<sub>3</sub> 变为 CaO→Ca(OH)<sub>2</sub>→CaCO<sub>3</sub>，反应活化能降低了 45.5%，这更有利于 CO<sub>2</sub> 捕集。Wang 等人<sup>[71]</sup>测试了石灰石颗粒在 20%~100%水蒸气稀释的 CO<sub>2</sub> 气氛中的再生性能，发现再生 7 min 内石灰石的再生效率随水蒸气含量增加而升高，且水蒸气的添加可以降低石灰石的分解温度、缩短完全再生所需的时间，但数个循环后，吸附剂的 CO<sub>2</sub> 捕集效果会下降到活化水平前。

Albrecht 等人<sup>[72]</sup>在 800~1 300 °C 下高温活化 4 种石灰石，发现经高温活化处理后，吸附材料比表面积降低，颗粒发生团聚现象，之后利用孔-骨架模型分析得出，高温活化在稳定吸收剂物理结构的同时，使吸收剂内部形成了一个骨架，这对吸收剂

碳捕集性能的提升作用较比表面降低、颗粒团聚带来的负面作用更明显。但高温活化对吸附剂性能提升作用仅限在初始几个循环。

总之，水蒸气活化和高温活化均对吸附材料性能有提升作用，但活化的稳定性和持续性有待进一步提高。

### 2.3.2 改性

通过化学预处理、掺杂等改性方法能有效改善钙基吸附剂的微观形貌和机械强度，进而提高  $\text{CO}_2$  捕集性能。李英杰等<sup>[73-75]</sup>分别使用乙酸、木醋酸预处理石灰石，通过开展吸附性能及微观形貌测试发现，经化学试剂预处理过的改性样品碳酸化速率均较未改性石灰石有明显提高，化学试剂的添加改善了吸附剂的微观结构，产生了更多的介孔和中孔，增加了吸附剂的微观比表面积，对  $\text{CO}_2$  捕集更有利。

添加碱金属盐会导致样品微观比表面积减小，但改性后吸附剂的孔隙结构稳定性更优<sup>[76-77]</sup>。徐勇庆等<sup>[78-79]</sup>研究发现，采用 Li、Na、K、Rb 改性后，钙基吸附剂的碳捕集能力及循环稳定性大幅度提高，K:Ca 摩尔比为 0.5:100 的改性吸附剂吸附特性更优。

在钙基吸附剂中添加的  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等高塔曼温度的载体能够起到原子骨架物作用，在高温条件下能有效保留吸附剂多孔结构，进而减缓烧结<sup>[80-84]</sup>。Hu 等人<sup>[85]</sup>为筛选钙基吸附剂的最佳惰性载体，采用湿混合方法制备了 12 种由不同载体改性的钙基吸附剂，在相同条件下测试得到，各惰性载体改性合成的钙基吸附剂循环稳定性排序为：钇>铝>锰~镁~镧~铈~钕~钽~铈~铈~硅~锆，并分析得出惰性载体的熔点及合成后吸附剂的比表面积是影响钙基吸附剂循环稳定性的关键因素。此外，王长清等<sup>[86]</sup>指出，目前惰性载体掺杂对钙基吸附剂的改性作用多在温和试验条件下开展，而在实际应用中，吸附剂多在 100%  $\text{CO}_2$  气氛下再生，反应气氛的不同对惰性载体掺杂改性的钙基吸附剂性能会有较大影响。

### 2.3.3 新型合成吸附剂

罗聪<sup>[87]</sup>通过煅烧分析纯微米  $\text{CaCO}_3$  和纳米  $\text{CaCO}_3$  分别获得 MC-CaO、NC-CaO 吸附剂，发现 NC-CaO 初始碳酸化转化率和反应速率均较 MC-CaO 高，且 NC-CaO 吸收剂的颗粒粒径更小、孔隙结构更丰富、比表面积更大；随后利用分析纯硝酸钙和柠檬酸通过溶胶凝胶法制备了新型合成

钙基吸附剂，并与 MC-CaO、NC-CaO 进行对比，发现采用溶胶凝胶法制备的新型钙基吸附剂呈现纳米级吸收剂特性（晶粒直径约 200 nm），经过 5 个循环后，其比表面积远大于 MC-CaO 和 NC-CaO，且表现出更强的抗烧结能力、更高的转化率和更低的活性衰减速率。Ma 等人<sup>[88]</sup>采用硝酸镁、硝酸锰及生物柴油副产物通过溶液燃烧合成方法制备的新型钙基吸附剂具有发达的孔隙结构，在工业化反应条件下循环 10 次， $\text{CO}_2$  吸附剂的吸收容量仍达 0.520 g/g。

沈辉<sup>[89]</sup>以胶体碳球为模板，以硝酸钙为前驱体，通过尿素均匀水解法制备中空微球吸附剂，其初始吸附容量为 0.740 g/g，18 次循环后仍有 0.680 g/g；李姗<sup>[90]</sup>采用溶胶凝胶法以自制碳球为模板制备了掺杂 Mn 的双壳层中空钙基微球吸附剂  $\text{Ca}_{12}\text{Mn}_1-500$ ，初始  $\text{CO}_2$  吸附容量为 0.620 g/g，25 次循环后仍保持在 0.530 g/g；王胜平<sup>[91]</sup>采用蔗糖水热法制备出胶体碳球，并将其作牺牲模板制备掺杂镁的多壳层碳酸钙空心微球吸附剂，发现三壳层 Mg 改性 CaO 空心微球 TSH-C16M1-600 的  $\text{CO}_2$  吸附性能最优，初始吸附容量为 0.600 g/g，50 次循环后仍达 0.510 g/g，且吸附速率较快，在 3 min 内  $\text{CO}_2$  吸附容量达到总吸附容量的 92.4%。

综上所述，新型合成工艺制备的吸附剂具有更优的吸附性能，且与传统的实心固体吸附剂相比，空心微球或中空微管结构固体吸附剂具有更大的比表面积，能为吸/脱附过程体积显著变化提供一定的缓冲空间，具备较快的吸附速率、较高的  $\text{CO}_2$  吸附容量和更优的循环稳定性<sup>[92]</sup>。空心核壳模型与实心球模型示意如图 4 所示<sup>[93]</sup>。

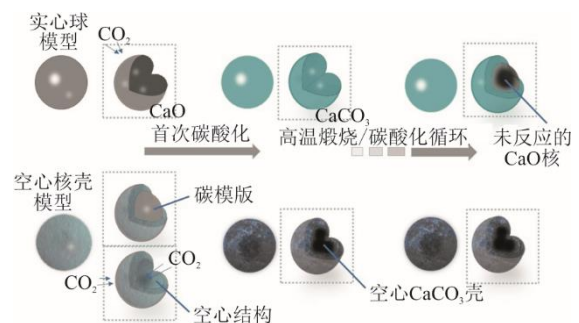


图 4 空心核壳模型与实心球模型示意  
Fig.4 Schematic diagram of hollow spherical model and solid sphere model

## 2.4 小结

低、中、高温固体吸附材料因具备独特优势而

被广泛研究, 其分类及特点见表 1。低温吸附材料吸、脱附温度低, 但吸附容量低、对碳酸化反应条件要求高, 通过多孔载体负载改性、调整合适的碳酸化条件等方法可使其吸附性能更好发挥; 中温吸附材料吸、脱附温度适中, 但吸、脱附反应速率低, 通过掺杂改性、新型合成等方法可增大吸附材料比表面积, 丰富孔隙结构, 进一步提高其碳捕集能力; 高温吸附材料吸附容量大、吸附范围广、吸附速率快, 但吸、脱附温度高、易烧结失活, 通过掺杂改性、新型合成等方式可提高吸附性能、减缓烧结。

以上研究主要以粉体形式在实验室规模下围绕固体吸附材料的吸附性能开展, 而关于固体吸附材料颗粒粒径、活性位点、内部孔隙结构等因素对 CO<sub>2</sub> 捕集影响机理的研究鲜有报道, 高活性固体吸附材料定向设计及调控机制仍有待进一步研究。

此外, 为实现固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术的工业化应用, 需综合考量固体吸附材料放大制备的技术经济性、造粒成型后的吸附特性及循环稳定性、与反应器的适配性, 并在实际烟气条件和工况参数下开展 CO<sub>2</sub> 捕集系统性能验证。

表 1 固体吸附材料的分类及特点  
Tab.1 Classification and characteristics of solid adsorbent materials

类别	吸附温度/℃	吸附种类	典型材料	优点	缺点	改性方法
低温吸附材料	<200	物理吸附	沸石、活性炭、MOF、聚合物等	技术成熟	吸附容量低, 受烟气杂质影响大, 需除杂、加压, 能耗高	
		化学吸附	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 等	常压反应, 脱附温度低	吸附容量低, 烟气水分影响大, 系统余热难利用	多孔载体负载
中温吸附材料	200~500	化学吸附	MgO、水滑石等	常压反应, 吸、脱附温度适中	吸附速率低	多孔载体负载, 碱金属盐掺杂, 新型合成
高温吸附材料	>500	化学吸附	CaO、Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> 、钙钛矿等	常压反应, 范围广、吸附容量大、速率快	易烧结, 高温不利于物料运输, 余热利用系统复杂	碱金属盐掺杂, 掺杂惰性载体, 新型合成

### 3 工程应用研究进展

目前, 国、内外针对固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术的研究多数还处于实验室规模, 要将该技术推广至工程应用规模, 需开展进一步研究。本部分以典型高温钙基固体吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 为例, 对工程应用研究进展情况进行梳理和分析。

#### 3.1 固体吸附剂放大制备

吸附剂合成方法很多, 通过调整适合的制备条件, 绝大部分方法均能制备出具有良好吸附性能的吸附材料, 如干混合法、湿混合法、球磨法、沉淀法、溶胶凝胶法、模板剂法等均被广泛研究。张雪莹<sup>[70]</sup>采用共沉淀法、球磨法、湿混合法、溶胶凝胶自燃法和碳模板+湿浸渍法分别制备了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性钙基吸附剂, 结果证实: 几种方法制备的钙基吸附剂初始 CO<sub>2</sub> 吸附容量均在 0.340 g/g 以上, 尤其采用溶胶凝胶自燃法和碳模板+湿浸渍法制备的吸附剂具有更发达的孔隙结构和更强的循环稳定性, 在第 10 次循环后 CO<sub>2</sub> 吸附容量仍达 0.570 g/g; 但溶胶凝胶自燃法和碳模板+湿浸渍法存在制备步骤多、耗时长问题, 限制了在产业规模中的经济竞争力。Tong 等人<sup>[94]</sup>采用湿混合+喷雾干燥相结合的方法, 将醋酸钙和硝酸铝溶解制备钙铝前驱体溶液, 后经喷雾干燥制备混合均匀的粉末, 再经煅烧分解获得惰性载

体均匀分布且具有良好吸附性能的钙前驱体粉末, 此举将吸附剂制备时长大幅缩短, 为固体吸附剂规模化制备提供了一种行之有效的方法。

综上所述, 将高活性与低成本相结合, 制备步骤简单、耗时短且制备出的吸附剂性能优良的合成工艺是吸附剂规模化制备的更优选路径。

#### 3.2 吸附剂造粒成型

考虑到粉末状或微小颗粒吸附剂在流化床反应器中易出现颗粒夹带, 在非流化床反应器会导致阻力过大等问题, 需对吸附剂进行造粒成型。在钙基吸附剂造粒成型过程中, 黏结剂、胶溶剂、造孔剂等适量加入, 能有效提高颗粒固体吸附剂的 CO<sub>2</sub> 捕集性能及循环稳定性<sup>[73,95]</sup>。

挤出-滚圆法为常见的造粒成型方法(图 5)。江涛等<sup>[96]</sup>采用该方法制备纯 CaO 吸附剂小球, 初始 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 0.400 g/g, 经 15 次循环后降至 0.170 g/g; 之后以 CaO 为前体、薄水铝石为黏结剂、硝酸为胶溶剂, 采用该方法制备 Ca:薄水铝石质量比为 9:1 的钙基吸附剂颗粒, 初始 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 0.430 g/g, 历经 15 个循环后吸附容量稳定在 0.290 g/g。Sun 等人<sup>[97]</sup>以电石渣为前驱体、水泥为黏结剂、微晶纤维素作造孔剂, 采用挤出-滚圆法制备钙基吸附剂颗粒并与未加造孔剂的吸附剂进行测试对比, 发现增加 20% 微晶纤维素后的钙基吸

附剂具有更丰富的微观孔道和更高的碳酸化速率；同时提出可通过掺配水泥来调节造孔剂引入对吸附剂颗粒机械性能的削弱作用，建议水泥掺配量控制在 10% 以下。陈鏊竹<sup>[98]</sup>以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为前体、高铝水泥为黏结剂、脱脂纤维棉为造孔剂，利用挤出-滚圆法制备钙基吸附剂颗粒，初始吸附容量 0.270 g/g，20 次循环后吸附容量 0.240 g/g，经 XRD 和 SEM 分析发现，吸附剂制备过程中生成的  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  为  $\text{CaO}$  提供了稳定的骨架结构，脱脂棉造孔优化了孔隙结构，使吸附剂经 20 次循环后仍具备较好的微观形貌，且未出现明显烧结。

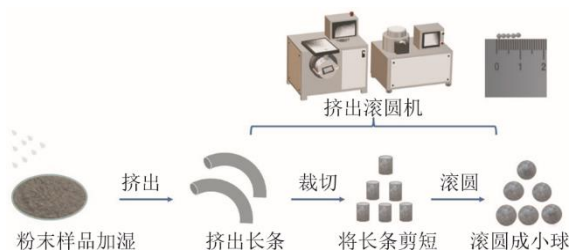


图 5 挤出-滚圆法制备固体吸附剂示意图

Fig.5 Schematic diagram of preparation of solid adsorbent by extrusion-spheronization method

为进一步提高改性钙基吸附剂的工业应用潜力，有研究<sup>[99]</sup>针对挤出-滚圆法、压片破碎法和挤出-破碎法进行分析。3 种方法制备成型吸附剂颗粒的操作压力顺序为：挤出-滚圆（10 MPa）> 压片破碎（8 MPa）> 挤出-破碎（5 MPa）。采用相同原材料分别用这 3 种方法进行吸附剂成型造粒并测试，结果发现，3 种方法制备的吸附剂颗粒初始  $\text{CO}_2$  吸附容量相差不大，但在 35 次循环后，采用压片破碎法和挤出-破碎法制备的吸附剂样品  $\text{CO}_2$  吸附容量明显较高，分析原因是在成型过程中破碎法操作压力较低，使吸附剂颗粒保留了更丰富的孔隙结构，更便于  $\text{CO}_2$  在颗粒内扩散。

### 3.3 反应器设计

固定床反应器和流化床反应器是目前主流反应器。采用分配器（多孔板）支撑固体吸附材料，当流体流经固体吸附材料缝隙时会与固体吸附材料发生化学反应。固定床反应器中流体速度较低，流体对固体材料的作用力小于固体本身的重力，固体吸附材料保持原位。流化床反应器中流体速度较高，流体对固体材料的作用力逐渐大于其本身的重力，固体吸附材料处于流态化。

#### 3.3.1 固定床反应器

在设计固定床反应器时，了解和优化固定床内的传质、传热过程对降低设备的运行成本至关重要。此外，要考虑吸附材料的压力降，使用较大的吸附剂颗粒可以降低压降，但会导致颗粒扩散速度降低，降低反应速度，故设计时还需重点考虑系统压降、反应速率与吸附剂粒径匹配关系。

#### 3.3.2 流化床反应器

在设计流化床反应器时，需考虑反应过程中床料的膨胀情况，床体尺寸设计要充足；足够高的气流速度能满足流态化和压降要求，但过高的气体速度会导致细颗粒夹带出反应器，故需通过调整气流速度和增加额外的分离设备或优化反应器设计以减少夹带；床层内细固体颗粒的流体行为会导致反应器内壁磨损，需定期对反应容器和管道进行维护和保养。因此，在设计流化床反应器过程中需要重点关注气体流速、床体尺寸、气体分布板及处理能力等参数。

### 3.4 $\text{CO}_2$ 捕集系统验证

烟气条件、吸附剂特性、反应器设计参数、捕集系统运行参数等因素的改变均会对  $\text{CO}_2$  捕集系统的整体性能造成影响。目前，世界上已建立多个小型和中型规模的  $\text{CaL}$  固体吸附  $\text{CO}_2$  捕集验证平台，旨在验证  $\text{CaL}$  工艺  $\text{CO}_2$  捕集系统性能，以获取大量数据，进一步推动  $\text{CaL}$  工艺规模化应用。

#### 3.4.1 德国达姆施塔特的 1 MW 装置

达姆施塔特理工大学的 1 MW 钙循环装置（图 6）由 2 个流化床反应器组成<sup>[100]</sup>。合成烟气体作为流体介质，经电加热器加热至 350 °C 后被通入碳酸化反应器，固体吸附材料通过重量式投放系统被引入碳酸化反应器中，碳酸化温度控制在 650~670 °C；富含  $\text{O}_2$  的空气作为煅烧反应器的流体介质，被预热至 450 °C 后通入煅烧反应器，煅烧反应器内引入固体燃料和气体燃烧器，以保证煅烧温度控制在 1 000 °C 以下。2 个反应器内部均使用耐火内衬以减少热损失，反应器之间通过调节螺旋输送机转速实现固体吸附剂转移，并配备传热夹套，精确控制固体循环速率。该装置在稳定运行 400 h 后，以石灰石为吸附剂对  $\text{CO}_2$  体积分数为 10%~12% 的 1 300  $\text{m}^3/\text{h}$  合成烟气进行连续捕集  $\text{CO}_2$  测试，测试时间 72 h，期间补给流量为 70~150 kg/h，固体循环速率控制在 1 500~3 000 kg/h，测得  $\text{CO}_2$  捕集效率大于 90%<sup>[100]</sup>。

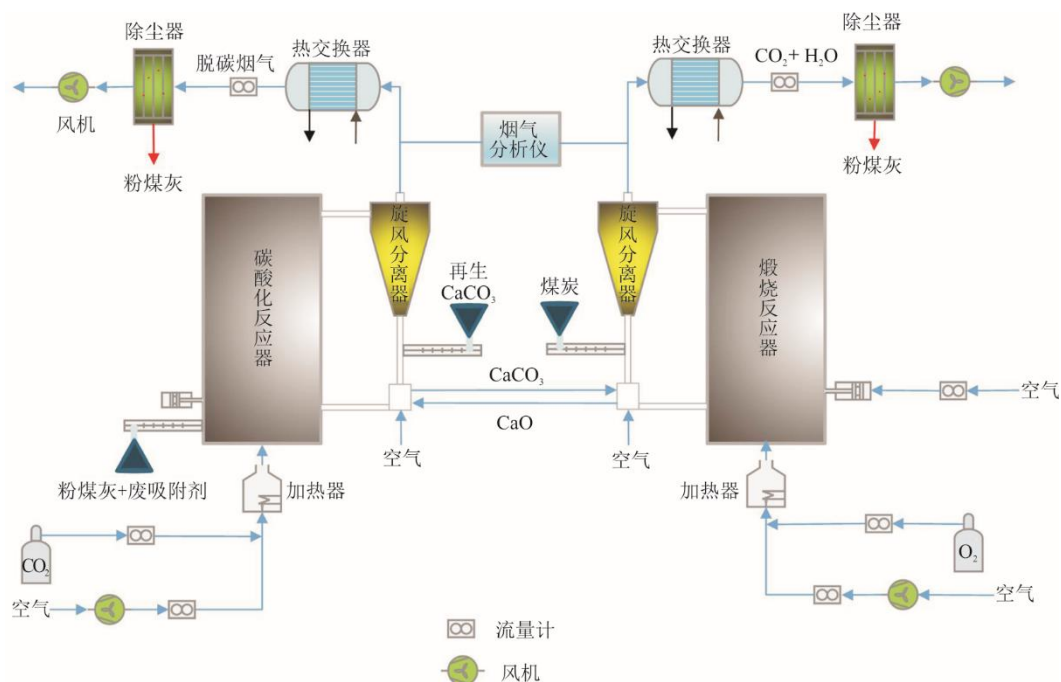


图 6 达姆施塔特理工大学的 1 MW 试验厂工艺流程  
Fig.6 Process flow diagram of the 1 MW pilot plant at Darmstadt University of Technology

3.4.2 西班牙拉佩里达的 1.7 MW 装置

西班牙 INCAR-CSIC 开发的 1.7 MW 双流化床钙循环示范装置如图 7 所示<sup>[101]</sup>。反应器气体流速 3~5 m/s，碳酸化反应器通过可拆卸刺管将温度控制在 600~715 °C，通过连续注入新鲜石灰石来保持吸附剂的平均转化率为 0.1~0.7。煅烧反应器采用氧气或空气作为流体介质，煤作为固体燃料，煅烧温度可控制在 820~950 °C。该台架在碳酸化温度 650 °C 和煅烧温度 920 °C 条件下，对 CO<sub>2</sub> 体积分数为 12.6% 的烟气进行连续 380 h 的 CO<sub>2</sub> 捕集测试，CO<sub>2</sub> 捕集效率为 40%~95%<sup>[101-102]</sup>。

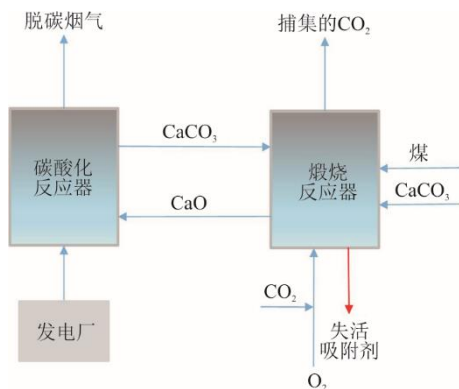


图 7 INCAR-CSIC 1.7 MW 双流化床钙循环示范装置原理示意  
Fig.7 Principle diagram of the INCAR-CSIC 1.7 MW dual fluidized bed calcium cycling demonstration device

3.4.3 中国台湾工业技术研究所 1.9 MW 装置

中国台湾工业技术研究所 1.9 MW 钙循环装置（图 8）由鼓泡流化床碳酸化反应器和回烧窑组成，设计 CO<sub>2</sub> 捕集能力为 1 t/h<sup>[103]</sup>。采用粒径小于 0.5 mm 的 CaO 为固体吸附剂处理 CO<sub>2</sub> 体积分数为 20%~25% 的水泥厂烟气，碳酸化反应器初始吸附剂含量 10 t，烟气以 3.1 t/h 的流量引入，停留时间 8~10 s；碳酸化反应器利用煅烧器中热吸附剂散发的热量，不设置预热系统，设计 36 个长度为 2 m 的水冷钢夹套悬挂在碳酸化反应器顶部，以维持碳酸化温度稳定为 650 °C；利用柴油燃烧为回转窑中吸附剂再生提供热量，配备烟气再循环系统保证回转窑内温度分布均匀，煅烧时间约 9 min，回转窑内的固体停留时间控制在 10~15 min。通过连续开展钙循环试验 7 h，CO<sub>2</sub> 捕集效率均高于 85%，出口气体的 CO<sub>2</sub> 体积分数低于 2%<sup>[103]</sup>。

3.4.4 清华大学 10 kW 双流化床钙循环台架

清华大学 10 kW 双流化床钙循环台架（图 9）均为鼓泡流化床，采用电加热方式对烟道气、反应器及连接装置进行加热<sup>[104]</sup>。采用粒径为 0.5 mm 的白云石为固体吸附剂，在碳酸化温度和煅烧温度分别为 640 °C 和 850 °C，固体循环速率为 30~36 kg/h 条件下，对 CO<sub>2</sub> 体积分数为 12.1%~14.5% 的合成烟气进行碳捕集测试，测得 CO<sub>2</sub> 捕集效率为 95%<sup>[104]</sup>。



两级旋风分离装置除尘，煅烧器配有专门排灰取样的出料口。李志新<sup>[105]</sup>采用该装置研究了不同 CA（掺杂含铝化物钙基吸附剂）样品负载量对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响，结果发现，随吸附剂负载量增加，碳捕集效率升高，当负载量为 8 kg 时，碳捕集效率超过 90%，从而证实了吸附剂负载量是双流化床反应器碳捕集性能验证过程中的重要参数。

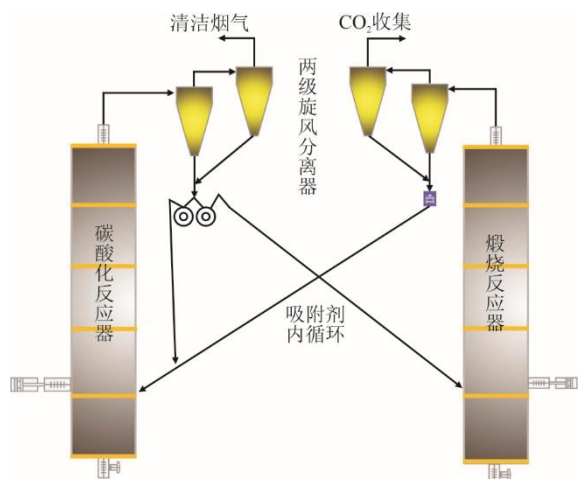


图 10 浙江大学 1 kg/h 双流化床钙循环台架示意

Fig.10 Schematic diagram of the 1 kg/h dual fluidized bed calcium circulation bench at Zhejiang-University

### 3.4.6 华中科技大学 150 kg/h CO<sub>2</sub> 捕集台架

华中科技大学先后开展了高性能钙基吸附剂的合成、造粒与规模化制备，搭建了实验室规模的固定床反应器、流化床反应器、加压碳酸化反应器、负压煅烧反应器等，具体如图 11 所示，并与吉利

汽车作开发了 150 kg/h CO<sub>2</sub> 捕集装置，在液体燃料车上实现自热连续稳定吸附，尾气 CO<sub>2</sub> 排放体积分数 < 0.2%，CO<sub>2</sub> 捕集率 > 98%。



图 11 华中科技大学开发的 CO<sub>2</sub> 捕集试验台架

Fig.11 Schematic diagram of the pilot test benches of CO<sub>2</sub> capture developed by Huazhong University of Science and Technology

### 3.5 小结

表 2 总结了国内外典型钙循环装置台架及试验数据。目前，国内华中科技大学、清华大学、天津大学等科研机构在固体吸附材料制备及成型、反应器设计、固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集性能测试等方面均积累了大量研究基础，先后建成了重卡尾气钙基固体吸附捕集 CO<sub>2</sub> 和兆瓦级（年千吨级）气化装置钙基固体吸附捕集 CO<sub>2</sub> 装置。

表 2 国内外典型钙循环装置台架及试验数据

Tab.2 Typical calcium cycling device benches and test data at home and abroad

研究机构	规模	CO <sub>2</sub> 体积分数/%	吸附材料	碳酸化反应器			煅烧反应器				CO <sub>2</sub> 捕集效率/%		
				类型	直径/m	高度/m	温度/°C	类型	直径/m	高度/m		加热方式	温度/°C
达姆施塔特理工大学 <sup>[100]</sup>	1 MW	10.0~12.0	石灰石	CFB	0.59	8.66	650~670	CFB	0.400	11.35	煤粉	<1 000	90
西班牙国家研究委员会 <sup>[106]</sup>	30 kW	3.0~25.0	石灰石	CFB	0.10	6.00	568~722	CFB	0.100	6.50	煤粉	800~900	70~90
西班牙国家研究委员会 <sup>[102]</sup>	1.7 MW	12.6	石灰石	CFB	0.65	15.00	600~715	CFB	0.750	15.00	煤粉	820~950	40~95
中国台湾工业技术研究院 <sup>[107]</sup>	1 kW	15.0	碳酸钙	BFB	0.10	2.50	600~700	MB	0.050	0.90	电加热	800~900	99
中国台湾工业技术研究院 <sup>[108]</sup>	3 kW	15.0	石灰石	BFB	0.10	2.50	600~700	RK	0.270	5.00	天然气	500~1 000	99
中国台湾工业技术研究院 <sup>[103]</sup>	1.9 MW	20.0~25.0	石灰石	BFB	3.30	4.20	650	RK	0.900	5.00	天然气	500~1 000	85
清华大学 <sup>[104]</sup>	10 kW	12.5~14.5	白云石	BFB	0.15	1.00	640	BFB	0.117	1.00	电加热	850	95
浙江大学 <sup>[105]</sup>	1 kg/h CO <sub>2</sub> 吸附	15.0	合成钙基吸附剂	BFB	0.12	3.75	700	BFB	0.120	3.75	电加热	900	90
华中科技大学	150 kg/h CO <sub>2</sub> 吸附	15.0	合成钙基吸附剂	CFB	—	—	625~660	CFB	—	—	电加热	875~930	93~99

注：CFB 指循环流化床，BFB 指鼓泡流化床，MB 指移动床，RK 指回转窑。

总体来说,国内科研机构研发水平和美国、欧盟处于同一梯队,但缺乏基于化学吸附的大规模 CO<sub>2</sub> 捕集工业示范。要将固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术从实验室研发阶段发展到规模化应用,仍需开展放大研究,研究高活性、低成本固体吸附材料的规模化制备,研究反应器设计与优化、气固流动与能质传递特性、运行参数调控等对 CO<sub>2</sub> 吸、脱附的影响机制及反应器间物料循环输送与能量高效利用等,并借助大规模 CO<sub>2</sub> 捕集工业示范装置进一步开展相关验证工作。

## 4 结论与展望

开发可直接用于燃煤烟气 CO<sub>2</sub> 捕集的新型固体化学吸附材料,实现燃煤烟气 CO<sub>2</sub> 捕集规模化应用意义重大。本文系统梳理了低、中、高温固体吸附材料研究进展情况,并以高温钙基吸附剂为典型,针对吸附剂放大制备及成型、反应器设计及钙循环 CO<sub>2</sub> 捕集系统验证全过程产业化研究进行分析,总结了固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术下一步要实现技术突破及规模化应用需解决的难题。

1) 可通过掺杂、改性、新型合成等方法提高吸附材料吸附性能、减缓磨损或烧结。但目前关于吸附材料颗粒粒径、活性位点、内部孔隙结构等对 CO<sub>2</sub> 捕集的影响机制尚不明了,需进一步探究高活性固体吸附材料的定向设计方法。

2) 针对固体吸附材料规模化制备及成型,高活性与低成本要有机结合,仍需探究各组分配比及制备条件对成型颗粒孔隙结构、机械强度及 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响规律。

3) 固定床反应器或流化床反应器的选择及设计要与所选固体吸附材料的类型及综合性能相匹配,在达到 CO<sub>2</sub> 捕集效率的前提下,保障固体吸附材料能发挥出最优吸、脱附性能及循环稳定性。

4) 固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术从小试阶段到实现大规模工业示范应用,仍需进一步开展放大研究。除研究反应器内吸附剂粒径及装填结构、气固流动与能质传递特性、运行参数调控等对 CO<sub>2</sub> 捕集系统性能的影响,还要研究反应器间物料循环输送与能量高效利用等。

5) 固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术能否在燃煤机组或其他工业行业大规模应用,需建设中试示范装置并开展验证工作。开展示范工程建设前,需对拟建设示范装置的燃煤机组现有设施及烟气条件等进行充分调研分析,将 CO<sub>2</sub> 捕集系统与电厂现有设施充

分耦合,以实现固体吸附 CO<sub>2</sub> 捕集技术高活性低能耗规模化应用。

### [参考文献]

- [1] 刘兰. 全球极端天气走向常态化[J]. 生态经济, 2021, 37(9): 5-8.  
LIU Lan. Global extreme weather is becoming normal[J]. Ecological Economy, 2021, 37(9): 5-8.
- [2] CHEN S Y, LIU J F, ZHANG Q, et al. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 167: 112537.
- [3] 蔡博峰, 李琦, 张贤, 等. 《中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2021)——中国 CCUS 路径研究》[R]. 北京: 生态环境部环境规划院, 中国科学院武汉岩土力学研究所, 21 世纪议程管理中心, 2021: 1.  
CAI Bofeng, LI Qi, ZHANG Xian, et al. China carbon dioxide capture, utilization and storage (CCUS) annual report (2021): research on China's CCUS pathway[R]. Beijing: Institute of Environmental Planning, Ministry of Ecology and Environment, Wuhan Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Center for Agenda 21 Management, 2021: 1.
- [4] 张贤, 李阳, 马乔, 等. 我国碳捕集利用与封存技术发展研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(6): 70-80.  
ZHANG Xian, LI Yang, MA Qiao, et al. Development of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(6): 70-80.
- [5] 胡永乐, 郝明强. CCUS 产业发展特点及成本界限研究[J]. 油气藏评价与开发, 2020, 10(3): 15-22.  
HU Yongle, HAO Mingqiang. Development characteristics and cost analysis of CCUS in China[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2020, 10(3): 15-22.
- [6] 2023 年政府工作报告 [EB/OL]. (2023-03-05) [2024-11-01]. <https://www.gov.cn/zhuanti/2023lhfgzbg/index.htm>.  
Report on the work of the government for 2023[EB/OL]. (2023-03-05)[2024-11-01]. <https://www.gov.cn/zhuanti/2023lhfgzbg/index.htm>.
- [7] 蒲鹤, 梁光川, 何慧娟, 等. 燃煤电厂尾气中 CO<sub>2</sub> 捕集技术研究[J]. 天然气与石油, 2013, 31(6): 52-54.  
PU He, LIANG Guangchuan, HE Huijuan, et al. Study on CO<sub>2</sub> capture technology for coal-fired power plant tail gas[J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31(6): 52-54.
- [8] 梁明星. 用于吸收燃煤电厂烟气中 CO<sub>2</sub> 混合胺吸收剂研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017: 1.  
LIANG Mingxing. Study on mixed amine absorbents CO<sub>2</sub> absorption in flue gas of coal-fired power plant[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017: 1.
- [9] 高伟, 白平, 王鸿, 等. CCUS 项目的温室气体排放核算方法学思考[J]. 中国国土资源经济, 2022, 35(4): 12-21.  
GAO Wei, BAI Ping, WANG Hong, et al. Consideration on greenhouse gas emission accounting methodology of CCUS project[J]. Natural Resource Economics of China, 2022, 35(4): 12-21.
- [10] 赵淑媛, 袁鑫, 刘骏, 等. “双碳”背景下 CCUS 应用对火电机组经济性的影响分析[J]. 能源科技, 2022, 20(5): 39-43.

- ZHAO Shuyuan, YUAN Xin, LIU Jun, et al. Analysis of the impact of CCUS application on the efficiency of thermal power units in the context of "carbon peak and carbon neutrality"[J]. *Energy Science and Technology*, 2022, 20(5): 39-43.
- [11] 中国石油新闻中心. 共话 CCUS 发展前景共创低碳美好未来: 第七届碳捕集利用与封存国际论坛专家发言摘要 [EB/OL]. (2023-03-20)[2024-11-01]. <http://news.cnpc.com.cn/system/2023/03/20/030096082.shtml>.
- China Petroleum News Center. CCUS development prospects for a low-carbon future: excerpts from the 7th International forum on carbon capture, utilization and storage[EB/OL]. (2023-03-20)[2024-11-01]. <http://news.cnpc.com.cn/system/2023/03/20/030096082.shtml>.
- [12] 张帆, 林志坚, 方飞. 国内外碳捕集技术发展现状分析[J]. *能源化工*, 2022, 43(5): 13-19.
- ZHANG Fan, LIN Zhijian, FANG Fei, et al. Analysis on the development status of carbon capture technology[J]. *Energy Chemical Industry*, 2022, 43(5): 13-19.
- [13] 温嵩, 韩伟, 车春霞, 等. 燃烧后二氧化碳捕集技术与应用进展[J]. *精细化工*, 2022, 39(8): 1583-1632.
- WEN He, HAN Wei, CHE Chunxia, et al. Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(8): 1583-1632.
- [14] 兰林, 徐飞, 夏林, 等. 变压吸附技术在工业化碳捕集中的应用现状[J]. *天然气与石油*, 2024, 42(2): 21-28.
- LAN Lin, XU Fei, XIA Lin, et al. Application status of pressure swing adsorption technology in industrial carbon capture[J]. *Natural Gas and Oil*, 2024, 42(2): 21-28.
- [15] 刘强, 肖金, 于航, 等. 变压吸附捕集 CO<sub>2</sub> 技术研究进展及其在石化行业应用案例分析[J]. *南方能源建设*, 2024, 11(5): 37-49.
- LIU Qiang, XIAO Jin, YU Hang, et al. Research progress of pressure swing adsorption CO<sub>2</sub> capture technology and case analysis of its application in petrochemical industry[J]. *Southern Energy Construction*, 2024, 11(5): 37-49.
- [16] 陆诗建, 贡玉萍, 刘玲, 等. 有机胺 CO<sub>2</sub> 吸收技术研究现状与发展方向[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(9): 44-54.
- LU Shijian, GONG Yuping, LIU Ling, et al. Research status and future development direction of CO<sub>2</sub> absorption technology for organic amine[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(9): 44-54.
- [17] 胡长征, 王雅博, 刘圣春. MEA 溶液在生物质电厂和燃煤电厂捕集 CO<sub>2</sub> 应用对比[J]. *综合智慧能源*, 2022, 44(6): 78-85.
- HU Changzheng, WANG Yabo, LIU Shengchun. Application of MEA solution in the CO<sub>2</sub> capture in biomass power plants and coal-fired power plants[J]. *Integrated Intelligent Energy*, 2022, 44(6): 78-85.
- [18] WANG L D, AN S L, YU S H, et al. Mass transfer characteristics of CO<sub>2</sub> absorption into a phase-change solvent in a wetted-wall column[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 64: 276-283.
- [19] WANG R J, JIANG L, LI Q W, et al. Energy-saving CO<sub>2</sub> capture using sulfonate-regulated biphasic solvent[J]. *Energy*, 2020, 211: 118667.
- [20] SINGH A, STÉPHENNE K. Shell cansolv CO<sub>2</sub> capture technology: achievement from first commercial plant[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 1678-1685.
- [21] 刁保圣, 顾欣, 冯琰磊. 大规模二氧化碳捕集及综合利用示范[J]. *锅炉技术*, 2021, 52(6): 76-80.
- DIAO Baosheng, GU Xin, FENG Yanlei, et al. Large scale carbon dioxide capture and comprehensive utilization demonstration[J]. *Boiler Technology*, 2021, 52(6): 76-80.
- [22] CAI T Y, JOHNSON J K, WU Y, et al. Toward understanding the kinetics of CO<sub>2</sub> capture on sodium carbonate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9033-9041.
- [23] 江涛, 魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> capture[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(1): 42-57.
- [24] WANG Z, GOYAL N, LIU L Y, et al. N-doped porous carbon derived from polypyrrole for CO<sub>2</sub> capture from humid flue gases[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125376.
- [25] WANG Y Y, HUANG L, YANG R Y, et al. Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 3478-3518.
- [26] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 碱金属基吸收剂干法脱除 CO<sub>2</sub> 技术的研究进展[J]. *动力工程*, 2008, 28(6): 827-833.
- ZHAO Chuanwen, CHEN Xiaoping, ZHAO Changsui. Research progress of CO<sub>2</sub> capture technology using dry alkali-based sorbents[J]. *Journal of Power Engineering*, 2008, 28(6): 827-833.
- [27] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 钾基 CO<sub>2</sub> 吸收剂的碳酸化反应特性[J]. *化工学报*, 2008, 59(9): 2328-2333.
- ZHAO Chuanwen, CHEN Xiaoping, ZHAO Changsui. Carbonation reaction characteristics of dry potassium-based sorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008, 59(9): 2328-2333.
- [28] 刘燕燕, 徐樑, 宋凯, 等. 负载型 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/5A 吸附剂的碳酸化反应特性研究[J]. *化学工程*, 2018, 46(7): 12-16.
- LIU Yanyan, XU Liang, SONG Kai, et al. Carbonation characteristics of supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/5A adsorbent[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2018, 46(7): 12-16.
- [29] 曹杰. 燃煤飞灰负载 K<sup>+</sup>基吸收剂捕集 CO<sub>2</sub> 吸收再生特性研究[D]. 上海: 东华大学, 2015: 1.
- CAO Jie. Carbonation and regeneration characteristics of potassium-based sorbents supported by coal fired fly ash for CO<sub>2</sub> capture[D]. Shanghai: Donghua University, 2015: 1.
- [30] 梅雪松, 徐樑, 赵传文, 等. 循环流化床飞灰对钾基吸附剂脱除 CO<sub>2</sub> 影响研究[J]. *热能动力工程*, 2019, 34(2): 69-74.
- MEI Xuesong, XU Liang, ZHAO Chuanwen, et al. Effect of fly ash in CFB in the process of CO<sub>2</sub> capture using potassium-based sorbents[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2019, 34(2): 69-74.
- [31] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 负载型 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二氧化碳吸收剂的碳酸化反应特性[J]. *化工学报*, 2009, 60(4): 1022-1027.
- ZHAO Chuanwen, CHEN Xiaoping, ZHAO Changsui. Carbonation characteristics of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*, 2009, 60(4): 1022-1027.
- [32] 王彦霖, 贾里, 梅雪松, 等. 负载型钾基吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附机理及失效特性[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(11): 98-104.

- WANG Yanlin, JIA Li, MEI Xuesong, et al. CO<sub>2</sub> adsorption mechanism of potassium-based adsorbents with different supports[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(11): 98-104.
- [33] 雷苏, 曾鹏鑫, 王鹏, 等. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>基吸附剂颗粒制备及其脱碳性能[J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3562-3571.
- LEI Su, ZENG Pengxin, WANG Peng, et al. Investigation on granulation and CO<sub>2</sub> uptake of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-based sorbent pellets[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(8): 3562-3571.
- [34] 陈少卿, 赵长遂, 赵传文. 钾基固体吸收剂脱除烟气中 CO<sub>2</sub> 技术的研究进展[J]. *动力工程学报*, 2010, 30(7): 542-549.
- CHEN Shaoqing, ZHAO Changsui, ZHAO Chuanwen. Development of CO<sub>2</sub> capture technology using solid potassium-based sorbents[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2010, 30(7): 542-549.
- [35] ELVIRA G B, FRANCISCO G C, VICTOR S M, et al. MgO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption: influence of structural and textural properties on the CO<sub>2</sub> adsorption performance[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57(7): 418-428.
- [36] DING Y D, SONG G, ZHU X, et al. Synthesizing MgO with a high specific surface for carbon dioxide adsorption[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(39): 30929-30935.
- [37] GAO W L, ZHOU T T, WANG Q. Controlled synthesis of MgO with diverse basic sites and its CO<sub>2</sub> capture mechanism under different adsorption conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 710-720.
- [38] 徐运飞, 李英杰, 王涛, 等. MgO 吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1): 125-134.
- XU Yunfei, LI Yingjie, WANG Tao, et al. Research progress on MgO sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1): 125-134.
- [39] GUO Y F, TAN C, WANG P, et al. Magnesium-based basic mixtures derived from earth-abundant natural minerals for CO<sub>2</sub> capture in simulated flue gas[J]. *Fuel*, 2019, 243(5): 298-305.
- [40] YANG N, NING P, LI K, et al. A new method of processing CO<sub>2</sub> and magnesite slag simultaneously[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2019, 84: 69-82.
- [41] 王美慧, 刘慧敏, 谢跃林, 等. 改性氧化镁捕集二氧化碳的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2021, 37(4): 314-322.
- WANG Meihui, LIU Huimin, XIE Yuelin, et al. Study of carbon dioxide capture by modified magnesium oxide[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2021, 37(4): 314-322.
- [42] 田甜, 张学奇, 王玉清, 等. 含膦多孔有机聚合物负载氧化镁的制备及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(4): 146-156.
- TIAN Tian, ZHANG Xueqi, WANG Yuqing, et al. Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption performance of a phosphine-containing porous organic polymer supported magnesium oxide[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(4): 146-156.
- [43] BURRI H, ANJUM R, GURRAM R B, et al. Mesoporous carbon supported MgO for CO<sub>2</sub> capture and separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36: 1482-1488.
- [44] GUO Y F, TAN C, SUN J, et al. Biomass ash stabilized MgO adsorbents for CO<sub>2</sub> capture application[J]. *Fuel*, 2020, 259: 116298.
- [45] 左臣盛, 周思宇, 孙成志, 等. 变温镁基 CO<sub>2</sub> 吸附剂的制备及应用 I. Na/Mg 物质的量比[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(7): 884-889.
- ZUO Chensheng, ZHOU Siyu, SUN Chengzhi, et al. Preparation and application of magnesium-based CO<sub>2</sub> sorbent for temperature swing absorption I. Na /Mg mol ratio[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(7): 884-889.
- [46] ZHANG K L, LI X S, CHNE H B, et al. Molten salt promoting effect in double salt CO<sub>2</sub> adsorbents[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 1089-1096.
- [47] HARADA T, SIMEON F, HAMAD E Z, et al. Alkali metal nitrate-promoted high-capacity MgO adsorbents for regenerable CO<sub>2</sub> capture at moderate temperatures[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 1943-1949.
- [48] POZZO A D, ARMUTLULU A, REKHTINA M, et al. CO<sub>2</sub> uptake and cyclic stability of MgO-based CO<sub>2</sub> sorbents promoted with alkali metal nitrates and their eutectic mixtures[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2: 1295-1307.
- [49] 孙吉. 碳模板法改性钙基、镁基吸附剂捕获烟气二氧化碳的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018: 1.
- SUN Ji. Study on carbon template-modified calcium and magnesium based adsorbents to capture carbon dioxide in flue gas[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018: 1.
- [50] SONG G, ZHU X, CHEN R, et al. Influence of the precursor on the porous structure and CO<sub>2</sub> adsorption characteristics of MgO[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 19069-19077.
- [51] SHIMIZU T, HIRAMA T, HOSODA H, et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1999, 77(1): 62-68.
- [52] ABANADES J C, GRASA G, ALONSO M, et al. Cost structure of a postcombustion CO<sub>2</sub> capture system using CaO[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5523-5527.
- [53] LISBONA P, MARTINEZ A, LARA Y, et al. Integration of carbonate CO<sub>2</sub> capture cycle and coal-fired power plants. A comparative study for different sorbents[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 728-736.
- [54] 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.
- GENG Yiqi, GUO Yanxia, FAN Biao, et al. Research progress of calcium-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture and anti-sintering modification[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(7): 998-1013.
- [55] GRASA G S, ABANADES J C. CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(26): 8846-8851.
- [56] 代金雨, 罗聪, 李小珊, 等. 钙循环热化学储能及其耦合 CO<sub>2</sub> 捕集技术研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(10): 1-18.
- DAI Jinyu, LUO Cong, LI Xiaoshan, et al. Recent advances on calcium looping thermochemical energy storage and its coupling for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(10): 1-18.
- [57] VAUX W G, KEAIRNS D L. Particle attrition in fluid-bed processes[M]//GRACE J R, MATSEN J M. Fluidization. Springer, Boston, MA, 1980: 437-444. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1045-7\\_45](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1045-7_45).

- [58] FENNELL P S, PACCIANI R, DENNIS J S, et al. The effects of repeated cycles of calcination and carbonation on a variety of different limestones, as measured in a hot fluidized bed of sand[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21: 2072-2081.
- [59] GONZALEZ B, ALONSO M, ABANADES J C. Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO<sub>2</sub> from flue gases[J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2918-2924.
- [60] ARCENEGUI-TROYA J, SÁNCHEZ-JIMÉNEZ P E, PEREJON A, et al. Kinetics and cyclability of limestone (CaCO<sub>3</sub>) in presence of steam during calcination in the CaL scheme for thermochemical energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417(7): 129194.
- [61] WITTOON T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO<sub>2</sub> sorbent[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(8): 3291-3298.
- [62] CASTILHO S, KIENNEMANN A, PEREIRA M F C, et al. Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from biogenesis calcium wastes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226(1): 146-153.
- [63] 马艾华. 改性造纸白泥循环捕集二氧化碳的性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016: 1.  
MA Aihua. Study on carbon dioxide recycling performance of modified papermaking white mud[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016: 1.
- [64] YAN F, JIANG J G, LI K M, et al. Performance of coal fly ash stabilized, CaO-based sorbents under different carbonation-calcination conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(9): 2092-2099.
- [65] TIAN S C, JIANG J G, YAN F, et al. Synthesis of highly efficient CaO-based, self-stabilizing CO<sub>2</sub> sorbents via structure-reforming of steel slag[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7464-7472.
- [66] BLAMEY J, ANTHONY E J, WANG J, et al. The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(2): 260-279.
- [67] LI Y J, SUN R Y, LIU C T, et al. CO<sub>2</sub> capture by carbide slag from chlor-alkali plant in calcination/carbonation cycles[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 9: 117-123.
- [68] MANOVIC V, ANTHONY E J. Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49: 9105-9110.
- [69] MANOVIC V, ANTHONY E J. Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO<sub>2</sub> capture looping cycles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 4170-4174.
- [70] 张雪莹. 钙基吸收剂的改性及碳捕集性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2014: 1.  
ZHANG Xueming. Modification of Ca-based sorbents for efficient CO<sub>2</sub> mitigation[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014: 1.
- [71] WANG C B, JIA L F, TAN Y W, et al. Carbonation of fly ash in oxy-fuel CFB combustion[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1108-1114.
- [72] ALBRECHT K O, WAGENBACH K S, SATORIO J A, et al. Development of a CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent with improved cyclic stability[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 7841-7848.
- [73] LI Y J, ZHAO C S, CHEN H C, et al. Modified CaO-based sorbent looping cycle for CO<sub>2</sub> mitigation[J]. *Fuel*, 2009, 88(4): 697-704.
- [74] LI Y J, SUN R Y, LIU H L, et al. Cyclic CO<sub>2</sub> capture behavior of limestone modified with pyroligneous acid (PA) during calcium looping cycles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(17): 10222-10228.
- [75] SUN R Y, LI Y J, WU S M, et al. Enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity by modifying limestone with propionic acid[J]. *Powder Technology*, 2013, 233: 8-14.
- [76] SALVADOR C, LU D, ANTHONY E J, et al. Enhancement of CaO for CO<sub>2</sub> capture in an FBC environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 96: 187-195.
- [77] GONZALEZ B, BLAMEY J, MCBRIDE-WRIGHT M, et al. Calcium looping for CO<sub>2</sub> capture: sorbent enhancement through doping[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 402-409.
- [78] 徐勇庆. 碱金属盐改性钙基吸附剂的碳捕集特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020: 1.  
XU Yongqing. Investigation on the CO<sub>2</sub> capture characteristics of alkali salt modified CaO-based adsorbent[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020: 1.
- [79] 徐勇庆, 鲁博文, 张泽武, 等. K 改性钙基吸附剂的 CO<sub>2</sub> 捕集特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(8): 2106-2110.  
XU Yongqing, LU Bowen, ZHANG Zewu, et al. Cyclic CO<sub>2</sub> capture characteristics of the K modified Ca-based sorbent[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(8): 2106-2110.
- [80] LI L Y, KING D L, NIE Z, et al. Magnesia-stabilized calcium oxide adsorbents with improved durability for high temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(23): 2106-2110.
- [81] LAN P Q, WU S F. Synthesis of a porous nano-CaO/MgO-based CO<sub>2</sub> adsorbent[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, 37(4): 580-586.
- [82] LI Z S, CAI N S, HUANG Y Y, et al. Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide adsorbent[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(4): 1447-1452.
- [83] ZHOU Z M, QI Y, XIE M M, et al. Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO<sub>2</sub> capture performance[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 74: 172-180.
- [84] ZHAO M, BILTON M, ANDY P B, et al. Durability of CaO-CaZrO<sub>3</sub> sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> capture prepared by a wet chemical method[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 1275-1283.
- [85] HU Y C, LIU W Q, CHEN H Q, et al. Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. *Fuel*, 2016, 181: 199-206.
- [86] 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.

- [87] 罗聪. 高温钙基循环脱碳机理与反应特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013: 4.  
LUO Cong. Mechanism and reaction characteristics of calcium looping cycle for carbon capture at high temperatures[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013: 1.
- [88] MA X T, LI Y J, ZHANG C X, et al. Development of Mn/Mg-copromoted carbide slag for efficient CO<sub>2</sub> capture under realistic calcium looping conditions[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 141: 380-389.
- [89] 沈辉. 氧化钙基吸附剂的制备及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2013: 1.  
SHEN Hui. Research on the preparation and CO<sub>2</sub> capture performance of CaO based adsorbents[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013: 1.
- [90] 李珊. 氧化钙基吸附剂的制备及其 CO<sub>2</sub> 高温吸附性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2019: 1.  
LI Shan. Preparation and high-temperature CO<sub>2</sub> adsorption performance of CaO-based sorbents[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019: 1.
- [91] 王胜平. 多壳层空心微球钙基吸附剂吸附二氧化碳构效关系研究[C]//中国化学会·第一届全国二氧化碳资源化利用学术会议摘要集, 2019: 76.  
WANG Shengping. Study on the structure-activity relationship of carbon dioxide adsorption by multi-shell hollow microspheres calcium-based adsorbents[C]// Chinese Chemical Society: Abstract Collection of the First National Carbon dioxide Resource Utilization Academic Conference, 2019: 76.
- [92] 郭红霞, 南雁, 寇晓晨, 等. 钙基 CO<sub>2</sub> 吸附剂的惰性掺杂和形貌调控研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 457-466.  
GUO Hongxia, NAN Yan, KOU Xiaochen, et al. Research on doping modification and morphology control of calcium-based CO<sub>2</sub> sorbents[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 457-466.
- [93] MA X T, LI Y J, DUAN L B, et al. CO<sub>2</sub> capture performance of calcium-based synthetic sorbent with hollow core-shell structure under calcium looping conditions[J]. *Applied Energy*, 2018, 225: 402-412.
- [94] TONG X L, LIU W Q, YANG Y D, et al. A semi-industrial preparation procedure of CaO-based pellets with high CO<sub>2</sub> uptake performance[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193: 149-158.
- [95] SUN J, SUN Y, YANG Y D, et al. Plastic/rubber waste-templated carbide slag pellets for regenerable CO<sub>2</sub> capture at elevated temperature[J]. *Applied Energy*, 2019, 242: 919-930.
- [96] JIANG T, ZHANG H, ZHAO Y J, et al. Kilogram-scale production and pelletization of Al-promoted CaO-based sorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Fuel*, 2021, 301(2): 121049.
- [97] SUN J, LIU W Q, HU Y C, et al. Enhanced performance of extruded-spheronized carbide slag pellets for high temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 293-303.
- [98] 陈鑾竹. 钙基复合 CO<sub>2</sub> 吸附剂的造孔改性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 1.  
CHEN Liuzhu. Study on the modification of Ca-based composite CO<sub>2</sub> sorbents by pore-forming[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015: 1.
- [99] 江涛. 氧化钙基吸附剂成型制备及 CO<sub>2</sub> 吸附与抗磨损性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2024: 1.  
JIANG Tao. Granulation, CO<sub>2</sub> adsorption and anti-abrasion performance of CaO-based sorbents[D]. Tianjin: Tianjin University, 2024: 1.
- [100] STROHLE J, JUNK M, KREMER J, et al. Carbonate looping experiments in a 1MWth pilot plant and model validation[J]. *Fuel*, 2014, 127: 13-22.
- [101] ARIAS B, DIEGO M E, ABANADES J C, et al. Demonstration of steady state CO<sub>2</sub> capture in a 1.7MWth calcium looping pilot[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 18: 237-245.
- [102] BIEZMA A S, PANIAGUA J, DIAZ L, et al. Testing postcombustion CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 1.7 MWt pilot facility[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1-8.
- [103] CHANG M H, CHEN W C, HUANG C M, et al. Design and experimental testing of a 1.9MWth calcium looping pilot plant[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2100-2108.
- [104] FANG F, LI Z S, CAI N S. Continuous CO<sub>2</sub> capture from flue gases using a dual fluidized bed reactor with calcium-based sorbent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(24): 11140-11147.
- [105] 李志新. 烟气钙基碳捕集技术实验和模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022: 1.  
LI Zhixin. Experimental and simulation study on CaO-based carbon capture technology in flue gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022: 1.
- [106] ARIAS B, ALONSO M, ABANADES C. CO<sub>2</sub> Capture by calcium looping at relevant conditions for cement plants: experimental testing in a 30 kWth pilot plant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(10): 2634-2640.
- [107] HUANG C M, HSU H W, LIU W H, et al. Development of post-combustion CO<sub>2</sub> capture with CaO/CaCO<sub>3</sub> looping in a bench scale plant[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4(1): 1268-1275.
- [108] CHANG M H, HUANG C M, LIU W H, et al. Design and experimental investigation of calcium looping process for 3 kWth and 1.9 MWth facilities[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2013, 36(9): 1525-1532.

(责任编辑 李园)