

钙基 CO₂ 吸收剂改性研究进展

唐 诗, 诸 林*, 范峻铭, 蒋 鹏

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:介绍了钙基 CO₂ 吸收剂的循环吸收特性, 分析了钙基 CO₂ 吸收剂吸收能力下降的原因, 并从水合作用、预热处理、掺杂添加剂及采用不同的钙先驱体等方面总结了近年来钙基 CO₂ 吸收剂改性研究现状, 同时对所存在的问题及其改进方法进行了探讨。

关键词: CaO; CO₂ 分离; 吸收; 改性

中图分类号: TQ11

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0044-05

Research progress in modified Ca-based sorbents for cyclic CO₂ capture

TANG Shi, ZHU Lin*, FAN Jun-ming, JIANG Peng

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The basic principle of Ca-based cyclic absorbing process is introduced. The possible reasons for decreasing CO₂ capture efficiency of Ca-based sorbents with multicycle absorption/regeneration operations are analyzed. An overview of the modification strategies of Ca-based sorbents, such as steam hydration, thermal pretreatment, addition of dopants or supports and modification of precursors, is performed. The problems of the modification process are discussed and the correspondingly improved methods are proposed as well.

Key words: CaO; CO₂ separation; sorption; property modifications

目前, 分离 CO₂ 的技术手段主要包括物理吸收、膜分离、醇胺吸收及低温蒸馏等方法。然而这些方法在实际工业运用中存在着成本较高、能耗较大, 且只适合于中低温条件下操作等问题^[1]。因此, 近年来许多学者致力于寻找更为经济有效的 CO₂ 分离方法。钙循环吸收法因其具有 CO₂ 吸附容量较高、所需原料廉价易得、能在高温 (>500℃) 下实现 CO₂ 分离及所得 CO₂ 纯度较高等优点^[2], 受到广泛关注。然而随着循环反应次数的增加, 钙基吸收剂碳酸化能力逐渐下降。通过对钙基吸收剂进行改性, 提高其 CO₂ 吸收性能已成为该技术的研究热点。本文中介绍了钙基吸收剂循环吸收 CO₂ 的特性, 分析造成钙基 CO₂ 吸收剂的吸收活性衰减的原因, 并总结近年来钙基 CO₂ 吸收剂改性研究进展。

1 钙循环 CO₂ 吸收法

钙循环吸收法是利用由石灰石或白云石等含钙矿物所煅烧生成的产物 (主要是多孔 CaO) 与 CO₂ 进行碳酸化/煅烧可逆反应:



如图 1 所示, 在碳酸化反应器中, CaO 吸收 CO₂ 后转化为 CaCO₃, 生成的 CaCO₃ 经煅烧反应器煅烧分解为 CO₂ 和 CaO, 从而实现了吸收剂的循环再

生, 并得到高纯度的 CO₂。

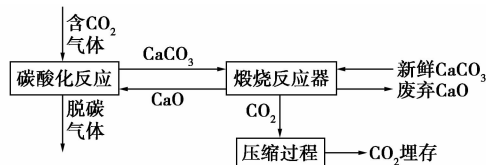


图 1 钙循环吸收 CO₂ 过程

在利用钙基吸收剂进行多次循环吸收 CO₂ 的研究中发现, 随着循环次数的增加, 吸收剂的转化率 (由 CaO 转化为 CaCO₃) 逐渐降低, 经过数百次循环后, 钙基吸收剂的转化率从 90% 左右降至 7% ~ 8%^[3]。因此在循环过程中, 需要不断地补充新鲜的 CaCO₃, 并排出废弃的 CaO, 这势必会增加操作成本及难度, 同时也会对环境造成严重污染。

2 钙基 CO₂ 吸收剂吸收活性衰减原因

随循环次数增加, 钙基吸收剂 CO₂ 吸收能力下降主要是由于煅烧过程中温度较高, 导致吸收剂晶粒的表面自由能降低, 晶粒融合长大, 晶粒间空隙减少, 发生烧结现象, 造成吸收剂的小孔被逐渐封闭、堵塞。如图 2^[4]所示, 钙基吸收剂在多次循环后, 其有利于吸附 CO₂ 的小孔逐渐减少, 从而导致其比表面积、孔隙体积降低。

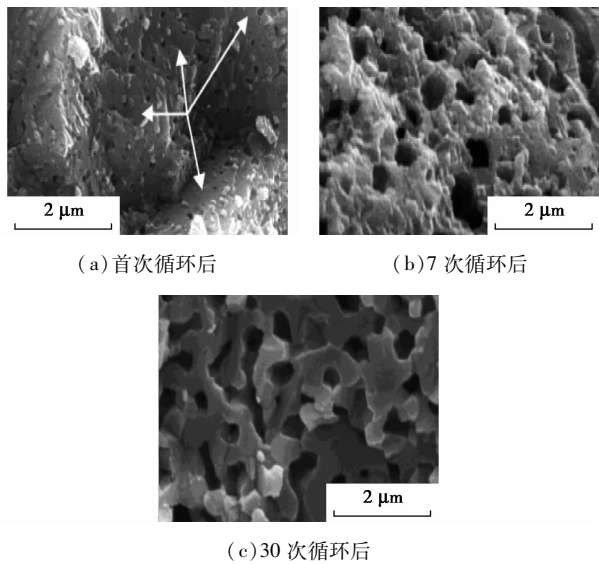


图2 钙基吸收剂多次循环后孔隙结构 SEM 图

其次,钙基吸收剂颗粒外层 CaO 因碳酸化反应转化为 CaCO₃,由于 CaCO₃ 摩尔体积(36.9 cm³/mol)大于 CaO 摩尔体积(16.9 cm³/mol),导致反应后吸附剂的微孔堵塞,CO₂ 的扩散阻力增大,造成 CaO 吸附 CO₂ 能力下降。此外,机械磨损及杂质(SO₂、HCl 等)等也会引起吸收剂 CO₂ 吸收能力的下降。

3 钙基 CO₂ 吸收剂改性方法

钙基 CO₂ 吸收剂吸收能力下降是目前限制钙循环吸收法广泛应用的主要因素之一。为解决钙基 CO₂ 吸收剂高温下易烧结、循环吸收稳定性较低等问题,国内外学者对其进行了大量的改性研究,以改善其孔隙结构,增强其吸收活性,提高循环稳定性。常用的改性方法主要包括水合处理、预热处理、掺杂添加剂和采用不同钙前驱体。

3.1 水合改性

通过在碳酸化/煅烧循环过程中加入水蒸汽对钙基 CO₂ 吸收剂进行水合处理,可增强 CO₂ 吸收能力。根据水蒸汽引入阶段的不同,可将水合处理分为碳酸化过程中水合、煅烧过程中水合及煅烧后水合。

碳酸化过程分为本征反应阶段和由扩散控制的慢反应阶段,引入适量水蒸汽可减少扩散阻力,促进碳酸化慢反应进行,同时部分 CaO 能快速吸附 H₂O 后转化为 Ca(OH)₂,随后 Ca(OH)₂ 与 CO₂ 反应释放出 H₂O 分子,使得吸收剂孔隙结构得到改善,从而提高碳酸化转化率^[5]。

在煅烧反应过程中引入水蒸汽可降低 CO₂ 分

压,从而加速 CaCO₃ 分解,Stanmore 等^[6] 研究总结了 CaCO₃ 分解率 R_r 与温度 T 及 CO₂ 分压的关系式:

$$R_r = K_D \cdot (P^* - P_{CO_2}) = \{A \cdot \exp[-E/(R \cdot T)]\} \cdot (P^* - P_{CO_2}) \quad (2)$$

$$P^* = 4.192 \times 10^9 \cdot \exp(-20474/T) \quad (3)$$

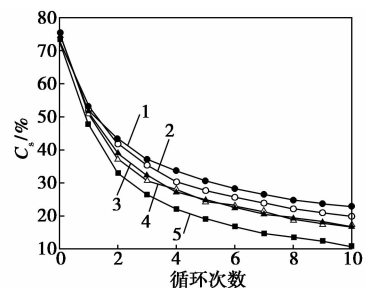
式中, P^* 为 CO₂ 的平衡分压,kPa; P_{CO_2} 为 CO₂ 分压,kPa; K_D 为反应常数; E 为活化能,其值为 33470 J/mol; A 为频率因子,其值为 0.012 mol/(m²·s·kPa)。

由式(2)、式(3)可知,当 T 一定时,由于水蒸汽的引入, P_{CO_2} 降低,分解率 R_r 增加。Wang 等^[7] 通过实验发现,当温度为 850℃ 时,在 40 min 内,无水蒸汽的情况下分解率 R_r 约为 72%,而在通入水蒸汽条件下分解率 R_r 约为 99%。

由于分解率 R_r 增加导致煅烧时间减少,且加入水蒸汽可降低分解温度,因此可抑制煅烧过程中钙基吸收剂烧结,延缓其 CO₂ 吸收能力的下降。

在煅烧后将钙基吸收剂进行水合处理包括 2 方面:一是利用水蒸汽对煅烧后所得新鲜吸收剂进行预处理,使其比表面积和孔隙率增加,从而提高其吸收活性及循环稳定性;二是对已失去活性的钙基吸收剂进行处理,改善其孔隙结构,使其 CO₂ 吸收活性再生^[8]。

Manovic 等^[8] 采用水蒸汽活化了烧结已经非常严重的钙基吸收剂,使其反应活性获得大幅增加,微观上表现为改善了吸收剂的孔隙结构。Fennell 等^[9] 将经过 30 次循环后的钙基吸收剂在常温下进行水合处理,并研究其碳酸化性能,结果表明,钙基吸收剂的转化率从 20% ~ 30% 提升至 55%。如图 3 所示,Donat 等^[10] 在一定条件下利用高温水蒸汽对钙基吸收剂进行水合处理,发现经水合处理后的吸收剂的 CO₂ 吸收容量 C_s ($C_s = m_{CO_2 \text{ 吸收量}}/m_{\text{吸收剂}}$) 明显高于未处理吸收剂的 CO₂ 吸收容量,且若将钙基吸收剂在煅烧过程和碳酸化过程中都进行水合处



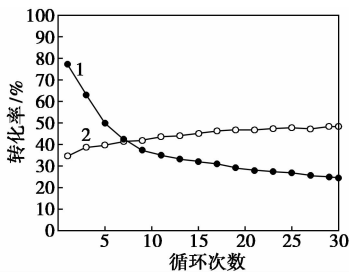
1—10% 水蒸汽;2—仅碳酸化过程加 10% 水蒸汽;3—仅煅烧过程加 10% 水蒸汽;4—0.1% 水蒸汽;5—未加水蒸汽

图3 钙基 CO₂ 吸附剂水合改性

理,由于协同作用,CO₂ 吸收活性比仅在某一过程中采用水合处理更高。

3.2 预热改性

预热处理是将含钙矿物如白云石、石灰石等在高温条件下进行长时间的加热煅烧,制备得到孔隙结构比较稳定的 CaO。如图 4 所示,Manovic 等^[11]通过实验发现,在 1 000℃ 下将石灰石预热处理 24 h 后,所得钙基吸收剂在最初几次循环过程中 CO₂ 吸收能力低于未改性样品,但在数次循环后,其吸收活性高于未改性样品,经过 30 次循环后吸收剂转化率仍可达到 50% 左右,这种现象被称作“自活化(self-reativation)”。其形成原因主要是由于在初始循环过程中,预热处理可能造成吸收剂孔隙闭合,导致比表面积减少,且所形成的坚硬的内部骨架不利于离子的扩散,因此碳酸化活性比未进行预热处理的吸收剂还要低。但在随后的循环过程中,逐渐形成了更软的外部骨架,提高了吸收剂的吸收活性,且内部坚硬骨架可减缓吸收剂吸收能力的衰减,增强吸收剂的循环稳定性。但 Manovic 等^[12]指出预热处理并不能改善所有钙基吸收剂的碳酸化效果,某些高纯度的石灰石(如 La Blanca)在处理后的吸收活性反而有所下降。



1—未经预热处理;2—预热处理

图 4 钙基 CO₂ 吸收剂预热改性

3.3 掺杂改性

为提高钙基 CO₂ 吸收剂的吸收活性及循环稳定性,研究者们通过向吸收剂中掺杂不同的添加剂

对其进行改性。

3.3.1 掺杂添加剂进行调质

掺杂添加剂可改善初始和再生后钙基吸收剂的孔隙结构,提高其孔隙体积及比表面积;离子的掺杂使吸收剂发生晶格缺陷,促进吸附/再生过程中固态离子的扩散;可作为催化剂,提高碳酸化和再生反应的速率,降低再生温度;生成熔融物相并包覆在吸附产物的表面,抑制产物的分解^[13]。以上几种方式之间并不是孤立的,可以单独或同时起作用。Reddy 等^[14]尝试向钙基吸收剂中加入碱金属后,钙基吸收剂 CO₂ 吸收能力有所改善。且碱金属的改性能力遵循以下规律:Li < Na < K < Rb < Cs,表明添加剂改性效果可能与金属等价原子半径及正电性的增加有关。Lu 等^[15]将一系列添加剂(Si、Ti、Cr、Co、Zr、Ce)分别加入钙基前驱体中,然后采用火焰喷雾法(FSP)合成钙基吸收剂,比较后发现经 Zr 改性的钙基吸收剂 CO₂ 吸收性能最好。在吸收剂中掺杂 Zr 后能形成良好的介孔结构,不易发生团聚,呈现良好的分散性。Li 等^[16]采用醋酸溶液对钙基吸收剂进行调质,改性吸收剂在经过 100 次循环后转化率约 40%,而未改性吸收剂在相同条件下转化率低于 10%。

3.3.2 掺杂添加剂支撑结构

在利用钙基吸收剂循环吸收 CO₂ 的过程中,吸收剂因烧结等原因导致孔隙体积及比表面积不断下降,添加 Ca₁₂Al₁₄O₃₃^[17-18](煅烧过程中 CaO 与掺杂的 Al₂O₃ 反应生成 Ca₁₂Al₁₄O₃₃)、CaTiO₃^[19]、SBA-15^[20]、SiO₂^[21]、MgO^[22-23]、La₂O₃^[24] 等可作为支撑物质为钙基吸收剂提供稳定的骨架结构,有效地支撑吸收剂颗粒,改善孔隙结构,既可以有效分散 CaO 粒子,抑制烧结现象,还可以减小气体扩散阻力,促进气体扩散,从而提高其吸收稳定性,但添加剂的加量以及测试条件等都将影响改性效果。掺杂不同添加剂作为支撑物质后各钙基吸收剂循环吸收性能如表 1 所示。

表 1 掺杂改性后各钙基 CO₂ 吸收剂循环吸收性能

添加剂	反应器	CaO 质量分数	碳酸化条件			煅烧条件			循环次数	C _s
			T/℃	P _{CO₂}	t/min	T/℃	P _{CO₂}	t/min		
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	TGA	0.75	700	0.20	30	850	0	5	50	0.41
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	TGA	0.75	650	0.20	30	980	1	5	56	0.22
SBA-15	TGA	0.68	700	1.00	60	910	0	30	40	0.63
MgO	TGA	0.80	750	0.25	20	750	30	30	50	0.30
MgO	TGA	0.52	650	0.15	30	900	0	10	24	0.38
CaTiO ₃	电平衡反应器	0.29	750	0.20	60	750	0	60	10	0.15
La ₂ O ₃	固定床反应器	0.78	650	0.15	15	850	0	10	10	0.51
SiO ₂	TGA	0.65	800	0.15	—	800	0	—	13	0.21
CaO	TGA	1.00	750	0.20	20	750	0.2	20	30	0.14

注:TGA—热重分析仪。

3.4 采用不同钙前驱体

在制备钙基 CO₂ 吸收剂的过程中,前驱体的选择将直接影响其 CO₂ 吸收能力和循环稳定性。石灰石、Ca(OH)₂ 等前驱体因廉价易得,使用较为广泛。而纳米钙前驱体、沉淀 CaCO₃ (PCC) 以及有机金属前驱体 (OMPs) 是目前研究较多、效果较好的前驱体。

3.4.1 纳米钙前驱体

纳米钙基前驱体具有较大的比表面积和孔隙体积,且再生温度较低,粒径为 20 nm 的 CaCO₃ 初始分解温度与完全分解温度比普通 CaCO₃ 均降低 200℃ 左右,因此采用纳米钙前驱体可节省能耗,抑制烧结。Florin 等^[25] 制备的纳米 CaO 颗粒在经过 100 次循环后仍具有 21% 的转化率。Wu 等^[26] 比较了纳米 CaCO₃/Al₂O₃ 钙基吸收剂和微米 CaCO₃/Al₂O₃ 钙基吸收剂,发现纳米 CaCO₃/Al₂O₃ 钙基吸收剂具有更高的循环吸收率及更低的再生温度,纳米 CaCO₃/Al₂O₃ 钙基吸收剂的最大吸收容量为 6.02 mol/kg,在 50 次循环后仍保持 68.3% 的转化率。

3.4.2 沉淀 CaCO₃

采用沉淀法所合成的沉淀 CaCO₃ (PCC) 具有较高的孔隙率和比表面积,所生成的 PCC-CaO 吸碳性能和稳定性较好。Karami 等^[27] 在特定条件下采用碱性沉淀剂将含有不同阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻ 等) 的钙基前驱体溶液进行沉淀,制备出了高活性的钙基吸收剂,该吸收剂的比表面积 (16.5 m²/g) 和孔隙体积 (0.35 cm³/g) 较高,具有较大的吸附容量和较好的再生性能,吸收剂在温度为 650 ~ 750℃ 达到了高于 98% 的碳酸化效果,在经过 17 次循环后,仍保持 70% 以上的转化率。

3.4.3 有机金属前驱体 (OMPs)

采用有机金属前驱体一般优于无机金属前驱体。而不同的有机金属前驱体所生成的钙基吸收剂 CO₂ 吸收性能也不同。Lu 等^[28] 比较了一系列有机金属前驱体,如丙酸钙、乙酰丙酮钙、醋酸钙、草酸钙及异辛酸钙所生成的钙基吸收剂的性能,发现丙酸

表 2 不同有机金属前驱体所合成钙基吸收剂

SBET 及 V 对比

钙基吸收剂	CP-CaO	CA-CaO	CAA-CaO	COX-CaO	CEH-CaO
S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	15	20	12	5.9	9.3
V/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.18	0.22	0.09	0.02	0.015

注:CP 为丙酸钙;CAA 为乙酰丙酮钙;CA 为醋酸钙;COX 为草酸钙;CEH 为异辛酸钙。

钙和醋酸钙生成的钙基吸收剂的 CO₂ 吸收能力最高,主要是由于丙酸钙和醋酸钙分解形成的钙基吸收剂具有更大的比表面积 (S_{BET}) 和孔隙体积 (V),如表 2 所示。

将不同前驱体所生成的钙基吸收剂在一定条件下的 CO₂ 吸收性能^[28-30] 进行总结,如表 3 所示。

表 3 不同前驱体所合成钙基 CO₂ 吸收剂初次循环转化率

钙前驱体	反应器	碳酸化条件			煅烧条件			转化率
		T/℃	t/min	P _{CO₂}	T/℃	t/min	P _{CO₂}	
CC	TGA	600	300	0.30	750	30	0	0.66
CH	TGA	600	300	0.30	750	30	0	0.63
CP	TGA	700	300	0.30	750	30	0	0.96
CA	TGA	700	300	0.30	750	30	0	0.90
CAA	TGA	700	300	0.30	750	30	0	0.77
COX	TGA	700	300	0.30	750	30	0	0.50
CEH	TGA	700	300	0.30	750	30	0	0.25
CG	TGA	650	30	0.15	900	10	0	0.89
CCi	TGA	650	30	0.15	900	10	0	0.83
CL	TGA	650	30	0.15	900	10	0	0.80
CaO 160 nm	TGA	650	30	0.15	900	10	0	0.74
CF	TGA	650	30	0.15	900	10	0	0.67
CC 70 nm	TGA	650	30	0.15	900	10	0	0.51
PCC	TGA	600	20	0.15	700	20	0	0.93

注:CH,氢氧化钙;CC 70 nm,纳米碳酸钙 (< 70 nm);CaO 160 nm,纳米氧化钙 (< 160 nm);CA-CaO,醋酸钙水合物;CL,乳酸钙水合物;CF,甲酸钙;CCi,四水柠檬酸钙;CG, D-葡萄糖酸钙一水合物。

4 问题与建议

采用水合处理、预热改性、掺杂添加剂以及采用不同钙前驱体等方法对钙基 CO₂ 吸收剂进行改性,能有效提高吸收剂的吸收活性和循环稳定性。然而这些改性方法仍存在一些问題:某些改性方法成本较高,且易形成 Ca 基共熔物造成流化困难、腐蚀设备等;水合改性会造成钙基吸收剂颗粒变小与破碎,若用于流化床可能会引起吸收剂磨损;关于钙基 CO₂ 吸收剂的改性机理缺乏深入的研究;目前大多数改性研究仅限于实验室的小试规模,其技术发展还很不完善。

为进一步改进钙基 CO₂ 吸收剂的改性工艺,以下几方面可能会成为今后研究的重点:探讨不同的改性钙基 CO₂ 吸收剂是否适用于实际工业环境(如烟道气环境),并对比筛选出较为经济实用的改性方法;拓展改性钙基 CO₂ 吸收剂的实际工业应用范

围;进一步探明 CO₂ 在不同钙基吸收剂上的吸收机理;增大钙前驱体及添加剂的筛选范围;优化改性工艺条件,如水蒸汽使用量、水蒸汽温度等;研究不同制备条件对钙基吸收剂改性效果的影响;采用多种方法对钙基 CO₂ 吸收剂进行复合改性,强化改性效果。

参考文献

- [1] 饶甦,高正平,沈来宏,等. 二氧化碳减排及利用的现状与发展[J]. 现代化工,2011,31(7):1-5.
- [2] Ramkumar S, Fan L S. Calcium looping process (CLP) for enhanced noncatalytic hydrogen production with integracarbon dioxide capture[J]. Energy & Fuels,2010,24(8):4408-4418.
- [3] Abanades J C, Grasa G, Alonso M, et al. Cost structure of a post-combustion CO₂ capturesystem using CaO[J]. Environ Sci Technol,2007,41(15):5523-5527.
- [4] Abanades J C, Alvarez D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime[J]. Energy & Fuels,2003,17(2):308-315.
- [5] Arias B, Grasa G, Abanades J C, et al. The effect of steam on the fast carbonation reaction rates of CaO[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(5):2478-2482.
- [6] Stanmore B R, Gilot P. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration[J]. Fuel Processing Technology,2005,86(16):1707-1743.
- [7] Wang Y, Lin S, Suzuki Y. Experimental study on CO₂ capture conditions of a fluidized bed limestone decomposition reactor[J]. Fuel Press Technol,2010,91(8):958-963.
- [8] Manovic V, Anthony E J. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles[J]. Environmental Science & Technology,2007,41(4):1420-1425.
- [9] Fennell P S, Davidson J F, Dennis J S, et al. Regeneration of sintered limestone sorbents for the sequestration of CO₂ from combustion and other systems[J]. Journal of the Energy Institute,2007,80(2):116-119.
- [10] Donat F, Florin N H, Anthony E J, et al. Influence of high-temperature steam on the reactivity of CaO sorbent for CO₂ capture[J]. Environmental Science & Technology,2012,46(2):1262-1269.
- [11] Manovic V, Anthony E J. Thermal activation of CaO-based sorbent and self-activation during CO₂ capture looping cycles[J]. Environmental Science & Technology,2008,42(11):4170-4174.
- [12] Manovic V, Anthony E J, Grasa G, et al. CO₂ looping cycle performance of a high-purity limestone after thermal activation/doping[J]. Energy & Fuels,2008,22(5):3258-3264.
- [13] 张涛. CaO 基吸附剂的复合改性研究[D]. 上海:华东理工大学,2012.
- [14] Reddy E P, Smirniotis P G. High-temperature sorbents for CO₂ made of alkali metals doped on CaO supports[J]. J Phy Chem B, 2004,108:7794-7800.
- [15] Lu H, Khan A, Pratsinis S E, et al. Flame-made durable doped-CaO nanosorbents for CO₂ capture[J]. Energy & Fuels,2008,23(2):1093-1100.
- [16] Li Y, Zhao C, Chen H, et al. Enhancement of Ca-based sorbent multicyclic behavior in Ca looping press for CO₂ separation[J]. Chemical Engineering & Technology,2009,32(4):548-555.
- [17] Li Z, Cai N, Huang Y. Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2006,45(6):1911-1917.
- [18] Broda M, Kierzkowska A M, Muller C R. Influence of the calcination and carbonation conditions on the CO₂ uptake of synthetic Ca-based CO₂ sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(19):10849-10856.
- [19] Aihara M, Nagai T, Matsushita J, et al. Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction[J]. Applied Energy,2001,69(3):225-238.
- [20] Huang C H, Chang K P, Yu C T, et al. Development of high-temperature CO₂ sorbents made of CaO-based mesoporous silica[J]. Chemical Engineering Journal,2010,161(1):129-135.
- [21] Wang M H, Lee C G, Ryu C K. CO₂ sorption and desorption efficiency of Ca₂SiO₄[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(21):6368-6372.
- [22] Liu W, Feng B, Wu Y, et al. Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO₂ capture[J]. Environ Sci Technol,2010,44(8):3093-3097.
- [23] Li L, King D L, Nie Z, et al. Magnesia-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high temperature CO₂ capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2009,48(23):10604-10613.
- [24] Luo C, Zheng Y, Ding N, et al. Development and performance of CaO/La₂O₃ sorbents during calcium looping cycles for CO₂ capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2010,49(22):11778-11784.
- [25] Florin N H, Harris A T. Reactivity of CaO derived from nano-sized CaCO₃ particles through multiple CO₂ capture-and-release cycles[J]. Chemical Engineering Science,2009,64(2):187-191.
- [26] Wu S F, Li Q H, Kim J N, et al. Properties of a nano CaO/Al₂O₃ CO₂ sorbent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008,47(1):180-184.
- [27] Karami D, Mahinpey N. Highly active CaO-based sorbents for CO₂ capture using the precipitation method; Preparation and characterization of the sorbent powder[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(12):4567-4572.
- [28] Lu H, Khan A, Smirniotis P G. Relationship between structural properties and CO₂ capture performance of CaO-based sorbents obtained from different organometallic precursors[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2008,47(16):6216-6220.
- [29] Liu W, Low N W L, Feng B, et al. Calcium precursors for the production of CaO sorbents for multicycle CO₂ capture[J]. Environmental Science & Technology,2009,44(2):841-847.
- [30] Florin N H, Harris A T. Screening CaO-based sorbents for CO₂ capture in biomass gasifiers[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4):2734-2742. ■