

硅灰石碳酸化隔离二氧化碳的实验研究^{*}

张军营^{**} 赵永椿 潘霞 徐俊 晏恒 王志亮 郑楚光

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074

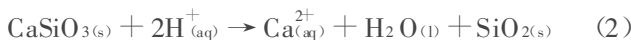
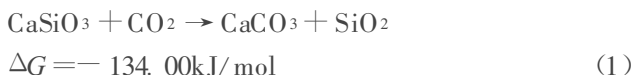
摘要 大气中二氧化碳的浓度不断增加, 造成的温室效应引起世人的广泛关注. 矿物碳酸化是一种很有潜力的二氧化碳隔离储存技术. 文中系统进行了不同条件下硅灰石对二氧化碳的吸收储存实验, 并利用 X 射线衍射和场发射扫描电子显微镜详细研究了硅灰石碳酸化产物的物理化学特征, 采用高温热分解方法对矿物碳酸化转化率进行了计算分析, 初步探讨了压力、温度、粒径等因素对硅灰石碳酸化吸收二氧化碳效率的影响. 结果表明, 在所进行的各种工况中, 以 150℃, 4.0 MPa 条件下, 粒径小于 30 μm 的硅灰石颗粒的碳酸化转化率最高, 可达 89.5%, 与蛇纹石最优工况下 58% 的碳酸化转化率相比, 硅灰石更适合二氧化碳的矿物隔离储存.

关键词 二氧化碳 矿物碳酸化 硅灰石 蛇纹石 隔离

大气中二氧化碳浓度的不断上升造成的温室效应日益引起世人的关注, 二氧化碳的减排已迫在眉睫. 当前最为现实、直接的对策是捕集、吸收、隔离、封存现有各种装置产生的二氧化碳^[1]. 在众多的二氧化碳减排技术中, 矿物碳酸化储存二氧化碳具有永久储存、能耗低、容量大、产物可资源化利用等优点显示出较好的应用前景^[1-4]. 国内外也已开展了广泛的研究, Kojima 等从理论上论证了矿物碳酸化隔离二氧化碳的可行性并进行了简单的实验^[5], Lackner 等提出基于氯化物的矿物间接碳酸化^[6], Connor 进行了醋酸溶解硅灰石再碳酸化的实验^[7], 但是, 硅灰石液相直接碳酸化隔离二氧化碳的相关研究甚少^[8,9].

在标准状态下, 硅灰石碳酸化反应及自由能如(1)式, 可以看出该反应可以自发进行, 即在标准状态下硅酸盐可以转化为碳酸盐, 但是硅酸盐碳酸化反应的速度很慢. 如果在液相中, 硅灰石碳酸化反应将在气-液-固三相间进行, 机理不同于一般条件下的气-固反应. 由于硅灰石中 Ca 的离解和 CO₂ 的溶解, 促进了反应的加速进行. 液相中的反应机

理如下^[8]



其中硅灰石钙的溶解((2)式)是决定反应速率的关键步骤^[7]. 为深入了解硅灰石矿物碳酸化隔离 CO₂ 技术的可行性, 本文系统进行了硅灰石在不同温度、不同压力条件下对二氧化碳的吸收储存实验, 初步考察了压力、温度、粒径等参数对硅灰石矿物碳酸化吸收二氧化碳效率的影响, 以期对硅灰石矿物碳酸化隔离 CO₂ 技术的发展提供理论依据.

1 实验

1.1 样品

实验所用的样品为浙江长兴产硅灰石(CaSiO₃),

2007-09-18 收稿, 2007-12-27 收修修改稿

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 40672098)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB705806)资助项目

^{**} 通信作者, E-mail: jy Zhang@hust.edu.cn

©1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

矿石的主要化学成分见表 1, XRD 分析见图 1. 可见硅灰石的纯度相当高, CaSiO_3 含量接近 98%; 而且具有良好的晶形. 矿石在实验室粉碎后分别研磨过 200 目($74 \mu\text{m}$)和 500 目($30 \mu\text{m}$)标准筛备用.

表 1 硅灰石的化学成分 单位: %

	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
硅灰石	42.05	55.58	1.21	0.92	0.24

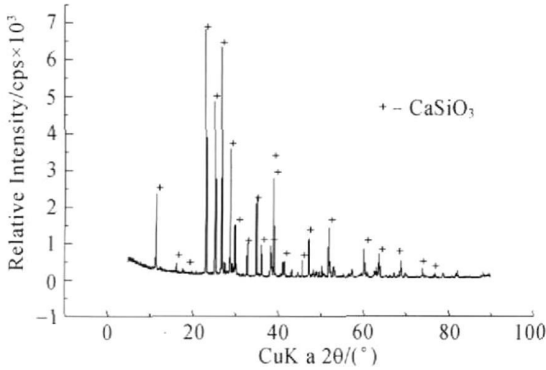


图 1 硅灰石的 XRD 图谱

1.2 碳酸化实验

在自制的高压 CO_2 矿物碳酸化反应器中, 加入一定量的硅灰石样品和蒸馏水, 充入高压二氧化碳, 调节碳酸化反应的温度和压力, 磁力搅拌反应一定的时间后, 冷却、泄气, 过滤得到固态产物, 并于 105°C 下干燥, 得到碳酸化产物. 详细的反应器参数和操作步骤见文献[10]. 利用 X 射线衍射和场发射扫描电子显微镜详细分析了矿物碳酸化产物的微区结构特征, 并利用热分解实验计算分析了矿物碳酸化的效率. 具体的实验流程如图 2, 各工况实验条件如表 2.

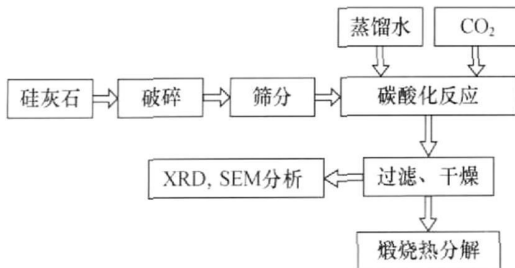


图 2 硅灰石碳酸化实验流程图

表 2 硅灰石碳酸化实验反应工况

编号	反应相关条件		
	$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	$T/^\circ\text{C}$	硅灰石颗粒粒径/ μm
1	4.0	80	30—74
2	4.0	100	30—74
3	4.0	150	30—74
4	4.0	200	30—74
5	2.0	150	30—74
6	4.0	150	< 30
7	6.0	150	30—74
8	7.0	150	30—74

2 结果与讨论

2.1 矿物碳酸化产物

对碳酸化产物进行 X 射线衍射分析(图 3), 对比碳酸化反应前后图谱, 主要矿物发生明显变化, 由硅酸钙转化为碳酸钙. 说明硅灰石在实验过程中发生了明显的化学反应, 碳酸化效率较高, 根据反应方程式(1)可知, 在产物中应该有二氧化硅, 但 XRD 没有检测出二氧化硅, 是因为生成的二氧化硅为非晶质的缘故.

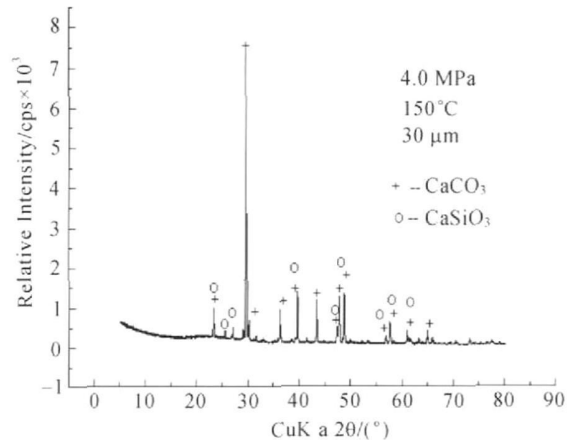


图 3 硅灰石碳酸化产物的 XRD 图谱

场发射电子扫描电镜分析表明(图 4), 产物中存在大量的菱形晶体, 是硅灰石碳酸化生成的碳酸钙晶体, 周围的细小不规则颗粒是生成的无定形隐晶二氧化硅. 大量的菱形晶体也说明硅灰石向碳酸钙的转化程度比较高.

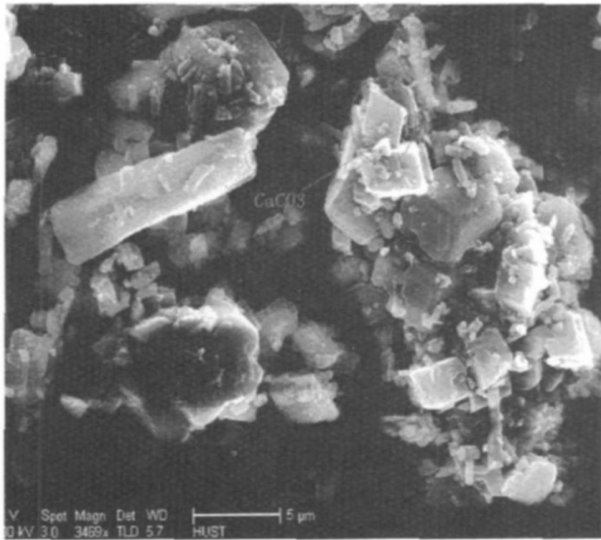
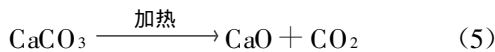


图4 硅灰石碳酸化产物的微观形貌

2.2 碳酸化转化率计算

在碳酸钙的热分解温度下对碳酸化产物进行煅烧, 根据质量损失计算硅灰石中硅酸钙转化为碳酸钙的摩尔百分比. 设定温度从 105 °C 到 900 °C, 同时以硅灰石矿样、市售分析纯碳酸钙作参考, 发现在煅烧温度区间内硅灰石质量不变, 而分析纯碳酸钙在 600 °C 到 800 °C 之间质量有明显减少, 因此可通过煅烧前后各工况产物质量的变化推导计算出矿物碳酸化转化率 η , 计算结果如表 3.

硅灰石在溶液中与二氧化碳反应的总反应方程如(1)式, 而生成的碳酸钙在马弗炉中热分解时的反应如(5)式



则二氧化碳硅灰石矿物碳酸化转化率 η 的计算式为^[11]

$$\eta = \frac{40(M_1 - M_2)}{44 \times 0.3M_2} 100\% \quad (6)$$

式中 η : 硅酸钙到碳酸钙的转化效率(%); $M_1 - M_2$: 600 °C 到 800 °C 之间的质量损失量(g); M_2 : 煅烧后剩余质量(g).

由表 3 可以看出硅灰石对二氧化碳具有良好的吸收效果, 矿物的碳酸化转化效率介于 16.3%—89.5%, 不同压力和温度条件下, 不同粒径的硅灰

石碳酸化转化效率有很大的差别, 本次实验所得最佳的工况条件为 4.0 MPa, 150 °C, 粒径小于 30 μm 的硅灰石颗粒, 碳酸化效率可达 89.5%.

表 3 硅灰石矿物碳酸化的转化效率

工况序号	M_2/g	$M_1 - M_2/g$	碳酸化转化率/%
1	0.909	0.049	16.3
2	0.917	0.062	20.5
3	0.867	0.120	41.9
4	0.796	0.154	58.6
5	0.853	0.098	34.8
6	0.738	0.218	89.5
7	0.796	0.160	57.4
8	0.774	0.163	63.8

徐俊等在相近的工艺下进行了蛇纹石碳酸化隔离二氧化碳反应^[10], 实验的条件及结果如表 4 所示, 得到较高的碳酸化转化率的实验工况为: 155 °C, 10.0 MPa, 溶液中添加少量 NaHCO_3 和 NaCl 做缓冲剂的条件下, 粒径 < 30 μm 的蛇纹石碳酸化反应 1 h, 其转化率达 58%, 但用蛇纹石碳酸化储存二氧化碳的操作要求压力更高, 转化后的产物成分复杂不易分离纯化利用. 与蛇纹石的碳酸化相比, 硅灰石碳酸化工艺不仅压力要求低、操作简单, 而且转化效率相对较高, 产物更具有开发利用价值.

表 4 蛇纹石碳酸化效率

序号	碳酸化反应条件				转化率/%
	预处理	$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	$T/^\circ\text{C}$	硅灰石颗粒粒径/ μm	
1	650 °C 恒温 2 h	10.0	155	30—74	42
2	650 °C 恒温 2 h	7.0	155	30—74	31
3	650 °C 恒温 2 h	10.0	155	< 30	58
4	无热处理	10.0	155	30—74	8
5	650 °C 恒温 2 h	7.0	50	30—74	0
6	650 °C 恒温 2 h	7.0	100	30—74	4
7	650 °C 恒温 2 h	7.0	150	30—74	30
8	650 °C 恒温 2 h	7.0	200	30—74	28

2.3 影响矿物碳酸化转化率的主要因素分析

影响矿物碳酸化的因素有很多, 本文重点探讨了实验的温度、压力、颗粒粒径对碳酸化转化率的影响. 由图 5 可以看出, 硅灰石碳酸化转化率随温度的上升而增大. 比较反应工况 1, 2, 3 和 4,

100℃及以下温度时转化率低于 20%，温度升高，转化率明显增大。与蛇纹石相比，硅灰石的碳酸化转化率明显要高，而且蛇纹石碳酸化转化率先增加后缓慢减小，主要是因为在一一定的压力下，二氧化碳在水中的溶解量随着温度的升高而降低，但硅灰石中钙离子的溶出速率随温度的升高而增大，因此 CO₂ 水溶液中的 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 离子浓度存在一个最佳匹配，在合适的温度，碳酸钙的转化率可达到最佳值。蛇纹石转化率最佳温度应在 150℃左右，这与 O' Connor 认为最佳温度在 100℃左右有一定的偏差^[7]，主要是因为实验中所用的颗粒粒径更小。而硅灰石在 200℃时，转化率仍在继续增加，可见硅灰石比蛇纹石更适宜于 CO₂ 碳酸化隔离。虽然温度升高有利于硅灰石碳酸化反应，但是结合电厂实际情况，综合考虑经济性等因素，取反应温度为 150℃是比较合适的，在适当条件下，转化率最高可达 89.5% (图 7)。

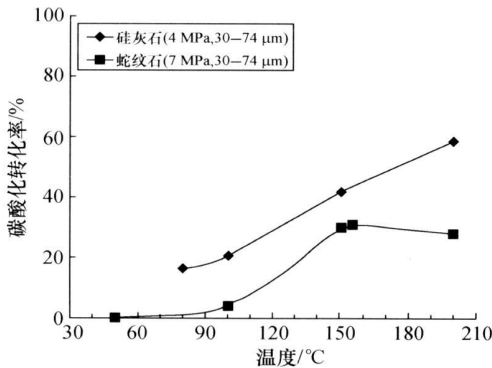


图 5 温度对矿物碳酸化转化率的影响

压力在硅灰石吸收二氧化碳时的影响是不容忽略的。由图 6 可以看出在低压下硅灰石转化为碳酸钙的效率很低，当压力从 4.0 MPa 上升到 7.0 MPa 时，碳酸化效率从 41.9% 上升到了 63.8%。在其他条件不变的情况下，蛇纹石在 7 MPa 压力下的碳酸化转化率为 31.05%，而 10 MPa 压力下的碳酸化转化率则达到了 42.1%。主要是因为压力增高，达到 CO₂ 亚临界或临界状态，其在水中的溶解量将显著增大，因此转化率随着压力增大而增加。

对于气-固反应体系来说，气体与固体颗粒的接触面积在很大程度上影响反应效果。而对于气-固-液反应体系，接触面积有很大的影响，同时颗粒越

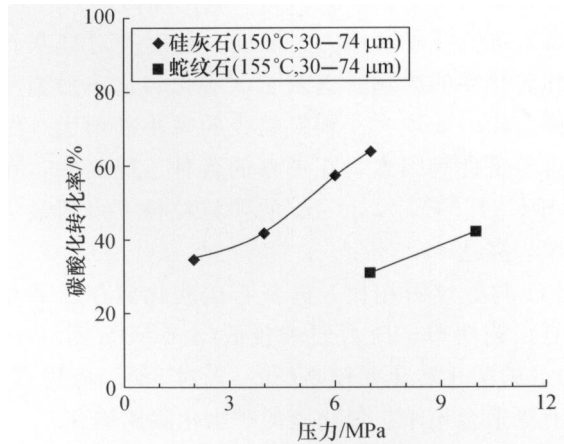


图 6 压力对矿物碳酸化转化率的影响

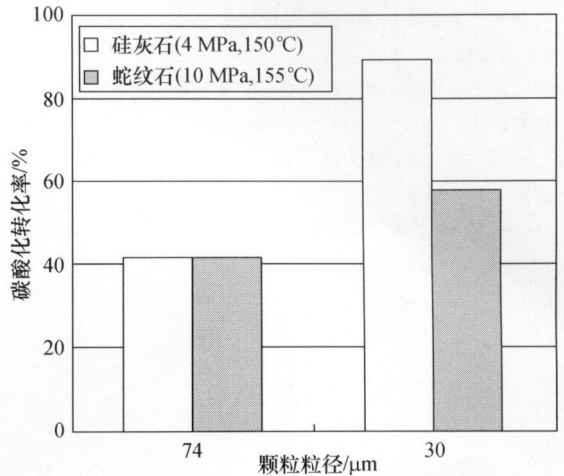


图 7 颗粒粒径对矿物碳酸化转化率的影响

小，在溶液中颗粒中的钙离子越容易溶解出来，提高与二氧化碳反应的速率。从图 7 两个粒径下的碳酸化效率相比较，粒径对硅灰石和蛇纹石碳酸化效率的影响比较大，降低颗粒粒径能极大地提高碳酸化效率，但是小颗粒粒径的制备会增加整体工艺的能耗，因此需要选取较佳的粒径进行碳酸化工艺。对于硅灰石来讲，但颗粒粒径由 30-74 μm 减小到小于 30 μm，碳酸化转化率有了大幅度提高，因此选择小于 30 μm 的颗粒粒径是比较合适的。

3 结论

通过系统的 CO₂ 矿物碳酸化实验和分析，初步得出如下结论：

(1) 在适当的温度和压力下，溶液中的硅灰石

能够直接碳酸化生成碳酸钙和二氧化硅;

(2) 初步考察了压力、温度、粒度等对硅灰石碳酸化转化率的影响。硅灰石碳酸化转化率随温度的升高、压力的增大、颗粒粒径的减小而增大。综合考虑经济性等因素,在考察的各种工况当中,在 4.0 MPa, 150℃, <30μm 的颗粒粒径下得到最优转化率, 高达 89.5%;

(3) 与蛇纹石相比, 硅灰石碳酸化储存二氧化碳具有工艺简单、压力要求较低(4.0 MPa 对 10.0 MPa)、碳酸化转化率较高(89.5%对 58%)等优点, 硅灰石更适合用于二氧化碳的矿物化隔离储存。

参 考 文 献

- 1 郑楚光. 温室效应及其控制对策. 北京: 中国电力出版社, 2001, 202
- 2 潘 霞, 张军营, 徐 俊, 等. 二氧化碳矿物化隔离研究进展. 煤炭转化, 2006, 29(4): 78-83
- 3 包炜军, 李会泉, 张 懿. 温室气体 CO₂ 矿物碳酸化固定研究进展. 化工学报, 2007, 58(1): 1-9
- 4 Voormeij DA, Simandl GJ. Geological, ocean, and mineral CO₂ sequestration options: A technical review. Geoscience Canada, 2004, 31(1): 11-22
- 5 Kojima T, Nagamine A, Ueno N, et al. Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering. Energy Conversion and Management, 1997, 38(Supplement 1): S461-S466
- 6 Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, et al. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. Energy, 1995, 20(11): 1153-1170
- 7 O' Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, et al. Carbon dioxide sequestration by direct aqueous mineral carbonation. <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/896218-YSyk5m/896218.PDF> [2007-09-21]
- 8 Huijgen WJJ, Witkamp GJ, Comans RNJ. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. Chemical Engineering Science, 2006, 61(13): 4242-4251
- 9 O' Connor WK, Dahlin DC, Rush GE, et al. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products. Minerals & Metallurgical Processing, 2002, 19(2): 95-101
- 10 徐 俊, 张军营, 潘 霞, 等. CO₂ 矿物碳酸化隔离实验初探. 化工学报, 2006, 57(10): 1761-1764
- 11 徐 俊. 二氧化碳矿化机制的实验研究. 华中科技大学硕士论文, 武汉, 2006