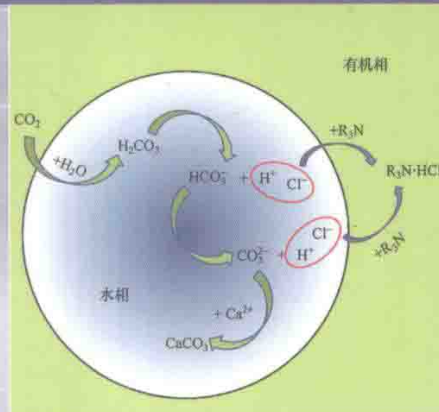


CO₂矿化利用与钾长石资源开发

梁 斌 李 春 岳海荣 谢和平 著



科学出版社

CO₂ 矿化利用与钾长石资源开发

梁 斌 李 春 岳海荣 谢和平 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书针对我国极为丰富的非水溶性钾长石资源难以利用的问题,结合磷肥、纯碱生产以及烟气脱硫等重化工行业大宗固废的处理,基于 CO_2 矿化利用的学术思想,提出了将钾长石提钾、固废减排与 CO_2 矿化封存多过程耦合的工艺路线,并从钾长石矿活化机理、 CO_2 矿化工艺、钾肥制取及废渣资源化利用等多方面研究了所涉及的化学理论、工程技术原理、工艺优化等方面的问题,形成了以废治废的新的 CO_2 处理路线,具有减排 CO_2 、处理工业固废、生产有用化学品多重意义。

本书可供化工、环保领域的科研人员、工程技术人员以及研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

CO_2 矿化利用与钾长石资源开发/梁斌等著. —北京:科学出版社,2017.2
ISBN 978-7-03-050656-6

I. ①C… II. ①梁… III. ①二氧化碳-矿化作用-减量化-排气-研究-中国②钾长石-钾肥-资源开发-研究-中国 IV. ①X511②TQ443.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 274283 号

责任编辑:杨向萍 陈 婕 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬



科学出版社发行 各地新华书店经销

2017年2月第一版 开本:720×1000 1/16
2017年2月第一次印刷 印张:12 3/4 插页:1
字数:250 000

定价:120.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

目前,我国经济正处于中高速发展阶段,“多煤、缺油、少气”以及“可再生能源占比低”的能源特点决定了在我国高强度的二氧化碳排放将持续相当长的时间,作为末端减排的 CO_2 捕集利用封存(CCUS)技术是维持我国经济在中高速增长条件下实现 CO_2 大规模减排的重要技术选项。国际上对于矿化固定封存 CO_2 开展了广泛的研究,主要采用天然钙镁硅酸盐矿物,包括蛇纹石、镁橄榄石、硅灰石等作为矿化原料,副产一些碳酸钙、碳酸镁低价值产品,该方法经济性差,本质上是 CO_2 的封存过程(CCS)。四川大学谢和平院士提出了 CO_2 矿化利用(CMU)的学术思想,即利用自然界许多包含碱金属、碱土金属的硅酸盐、硅铝酸盐等矿物中伴生的大量有用成分,在利用碱金属、碱土金属矿化固定 CO_2 的同时提取有价值的化学产品,显著提高矿化过程的经济性。

针对我国极为丰富的非水溶性钾长石资源难以利用的问题,作者结合磷肥、纯碱生产以及烟气脱硫等重化工行业大量固废的处理,基于 CO_2 矿化利用的学术思想,提出了将钾长石提钾、固废减排与 CO_2 矿化封存多过程耦合的多种工艺路线,开展了系统的基础研究与工程实验。本书系统总结了利用工业固废氯化钙、硫酸钙活化钾长石,在提取钾肥的基础上矿化减排 CO_2 ,形成了以废治废的新的 CO_2 处理路线,具有减排 CO_2 、处理工业固废、生产有用化学品多重意义。

本书从钾长石矿活化机理、 CO_2 矿化工艺、钾肥制取及废渣资源化利用等多方面研究了所涉及的化学理论问题、工程技术原理、工艺优化等方面的内容。全书共6章,第1章对 CO_2 矿化封存与钾长石资源开发现状进行综述,第2章介绍钾长石-固废氯化钙体系矿化 CO_2 联产钾肥,第3章介绍钾长石-工业固废石膏体系矿化 CO_2 联产钾肥,第4章介绍钾长石-固废石膏-碳还原体系矿化 CO_2 联产钾肥与硫酸,第5章介绍钾长石机械活化矿化 CO_2 联产钾肥,第6章介绍 CO_2 矿化工艺全生命周期碳排放及技术经济评价。

本书所涉及的研究得到了国家科技支撑计划项目(2013BAC12B03)和国家自然科学基金重点项目(21336004)的资助。谢和平院士全程负责项目的规划、设计和指导工作;梁斌教授负责相关实验研究、工程研究的组织和实施工作。在撰写本书过程中,李春教授负责第1~2章统稿;岳海荣副教授负责第3~6章统稿;王昱飞、叶龙泼、袁博、绳昊一和上官文杰同学对第2章内容有贡献;王超同学对第3章内容有贡献;甘之溪同学对第4章内容有贡献;上官文杰同学对第5章内容有贡

献;莫淳同学对第 6 章内容有贡献。

感谢杨超、李如虎、上官文杰和莫淳等同学在工程实验中所做的贡献,感谢刘维燥同学在全书的编辑、整理及校对方面所做的贡献!

限于作者水平,书中难免存在不足之处,敬请读者提出宝贵意见。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 全球气候变化与中国的应对策略	1
1.2 CO ₂ 减排技术研究现状	2
1.2.1 CO ₂ 捕集	2
1.2.2 CO ₂ 的运输	4
1.2.3 CO ₂ 的封存	5
1.3 钾长石制取钾肥研究进展	8
1.3.1 酸分解法	9
1.3.2 热分解法	9
1.3.3 水热法	10
1.3.4 微生物法	10
1.4 CO ₂ 矿化封存与钾长石资源开发耦合技术	11
参考文献	11
第 2 章 钾长石-工业固废氯化钙体系矿化 CO ₂ 联产钾肥	17
2.1 钾长石-氯化钙高温焙烧热力学分析	17
2.1.1 计算方法	18
2.1.2 结果与讨论	19
2.2 钾长石-氯化钙焙烧提钾工艺优化	25
2.2.1 实验部分	25
2.2.2 结果与讨论	27
2.3 钾长石-氯化钙焙烧提钾渣矿化 CO ₂ 行为	36
2.3.1 实验部分	36
2.3.2 结果与讨论	38
2.4 国内典型钾长石-氯化钙焙烧提钾及 CO ₂ 矿化活性评价	45
2.4.1 实验部分	45
2.4.2 结果与讨论	51
2.5 钾长石-氯化钙焙烧提钾及 CO ₂ 矿化反应机理探讨	55
2.5.1 XRD 表征	55
2.5.2 EDS 与 SEM 表征	62

2.5.3 反应机理的确定	64
2.6 CO ₂ 矿化-三丁胺萃取耦合分离提钾液中钾钙离子	65
2.6.1 热力学分析	66
2.6.2 实验部分	67
2.6.3 结果与讨论	70
2.7 钾长石-工业固废氯化钙体系矿化 CO ₂ 联产钾肥中试流程及主要设备	78
2.7.1 工艺流程概述	78
2.7.2 尾气与废水的排放	80
2.7.3 工艺物料衡算	80
2.7.4 中试方案与装置设计	82
2.8 钾长石-工业固废氯化钙焙烧提钾渣制水泥	86
2.8.1 实验部分	86
2.8.2 水泥性能评价	88
2.9 结论	90
参考文献	92
第3章 钾长石-工业固废石膏体系矿化 CO₂ 联产钾肥	94
3.1 钾长石-硫酸钙矿化 CO ₂ 联产钾肥工艺研究	94
3.1.1 实验部分	94
3.1.2 结果与讨论	95
3.2 钾长石-硫酸钙矿化 CO ₂ 联产钾肥反应机理	102
3.2.1 实验原料及方法	103
3.2.2 结果与讨论	103
3.3 结论	110
参考文献	111
第4章 钾长石-固废石膏-碳还原体系矿化 CO₂ 联产钾肥与硫酸	112
4.1 钾长石-硫酸钙-碳还原体系矿化 CO ₂ 联产钾肥与硫酸工艺研究	112
4.1.1 实验部分	112
4.1.2 结果与讨论	114
4.2 钾长石-硫酸钙-碳还原体系矿化 CO ₂ 联产钾肥与硫酸反应机理	118
4.2.1 C-CaSO ₄ -钾长石焙烧过程研究	118
4.2.2 提钾渣矿化 CO ₂ 行为研究	124
4.3 工艺节能减排评价	126
4.3.1 物料衡算	126
4.3.2 能量衡算	127

4.3.3 CO ₂ 减排	129
4.4 结论	130
第 5 章 钾长石机械活化和 CO ₂ 联产钾肥	131
5.1 钾长石机械活化提钾与 CO ₂ 矿化工艺研究	131
5.1.1 实验部分	131
5.1.2 实验结果及讨论	132
5.2 钾长石机械活化机理分析	135
5.2.1 原矿和活化矿的表征分析	135
5.2.2 机械活化机理探讨	139
5.3 结论	142
参考文献	142
第 6 章 CO ₂ 矿化工艺全生命周期碳排放及技术经济评价	143
6.1 生命周期评价(LCA)方法	143
6.1.1 LCA 定义	143
6.1.2 生命周期评价技术框架	144
6.2 钾长石焙烧提钾系统 LCA 模型构建	146
6.2.1 研究目的与范围	146
6.2.2 生命周期清单分析	147
6.2.3 生命周期成本分析	157
6.3 结论与建议	162
6.3.1 结论	162
6.3.2 建议	162
参考文献	162
附录 A 平衡计算	164
附录 B 熟料形成热	173
附录 C 物质能源投入图	178
附录 D 尾气回收利用	184
附录 E 矿化提钾工艺生命周期碳排放清单	186
附录 F K ₂ O 分析方法-四苯硼钠重量法	189
附录 G CaO 分析方法-EDTA 络合滴定法	191
附录 H SiO ₂ 分析方法-聚环氧乙烷重量法	193

第1章 绪 论

1.1 全球气候变化与中国的应对策略

化石能源燃烧排放产生了大量的“温室气体”,其数量远远超过大自然对它们的净化能力,导致大气中“温室气体”的浓度不断上升,“温室效应”不断加剧^[1,2]。“温室气体”是大气中能吸收地面反射的太阳辐射,并重新发射辐射的一些气体。1997年12月在日本京都制定的《联合国气候变化框架公约的京都议定书》中规定了对6种“温室气体”排放进行削减,包括二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亚氮(N₂O)、全氟碳化物(PFCs)、氢氟碳化物(HFCs)及六氟化硫(SF₆)。其中CO₂排放量巨大,被认为是导致“温室效应”的关键。据国际能源署(IEA)在*CO₂ Emission From Fuel Combustion Highlights 2013*中统计,自工业革命以来,全球CO₂年排放量戏剧性地从0增加到2011年的31.3Gt,并且很有可能在2035年达到37.2Gt^[3,4]。同样,政府间气候变化专门委员会(IPCC)的气候报告中指出,自1750年以来,由于人类活动,大气中CO₂浓度不断增加,并在2014年达到了400ppm^①,超过工业化前水平的40%。据IPCC估计,在其RCP8.5情景模式下,2081~2100年全球表面温度变化会有约3.7℃(2.6~4.8℃)的升高,由此造成海平面的高度会有约0.63m(0.45~0.82m)的升高^[5]。因此在全球气候剧烈变化的巨大压力下,CO₂减排已刻不容缓,成为全球各国的共识和共同责任。

2009年中国碳排放总量达68.8亿吨,约占世界碳排放总量的23.7%,成为全球最大的碳排放国家。2014年中国碳排放总量达80亿吨,预计2015~2030年期间年均增长率为3.3%,按此计算,2030年中国CO₂排放量将达到峰值134.5亿吨。

2015年6月,中国向《联合国气候变化框架公约》秘书处提交《强化应对气候变化行动——中国国家自主贡献》,确立了到2030年单位国内生产总值二氧化碳排放比2005年下降60%~65%的目标。为实现这一目标,必须寻求高效、低成本的碳减排方案。目前,CO₂减排主要有三条途径:其一是发展替代能源,减少化石能源需求;其二是提高能量利用效率,减少能源消耗;其三是CO₂捕集利用与封存,末端控制减少CO₂排放。

目前,我国正处于经济和社会发展转型的关键时期,可再生能源利用率还很低

① 1ppm=10⁻⁶,下同。

(在“十二五”期间一次能源占比不超过 10%),不能忍受以降低经济发展速率为代价降低碳排放。同时,经过“十一五”期间的节能降耗技术提高,短期内大幅度提高能源使用效率并保证社会高速发展是有难度的。因此,末端控制减碳技术是重要的减排手段,可以大幅度削减人类活动的 CO₂ 排放量,可以在短期内缓解 CO₂ 减排对社会经济的冲击,是保障目前我国经济发展水平条件下最有效的 CO₂ 减排途径。

1.2 CO₂ 减排技术研究现状

目前许多国家研究的重点是从排放源头减排 CO₂,包括将 CO₂ 转化成有价值的工业化学品加以利用、地质封存、海洋封存、CO₂ 矿化等。但是,有研究指出,已经排放到大气中的 CO₂ 将会对地球气候产生长期的影响,且影响时间甚至比核废料还要长。因此也有科学家在开展将空气中非常低浓度的 CO₂ 作为碳污染源进行捕集和封存的研究,以此缓解 CO₂ 对地球气候造成的影响^[6]。从源头控制 CO₂ 排放和以大气中的 CO₂ 污染作为控制对象两方面研究并不矛盾,它们是两个互补的研究方向。相比较,控制排放源的效果明显且相对成本较低,因此应该投入更多的科研资源在控制排放源上。

CO₂ 捕集与封存(CCS)是目前公认比较有前景的减排技术。CO₂ 捕集与封存技术是指将 CO₂ 从工业或能源相关的烟气或尾气中分离出来,输送到一个封存地点,并且长期与大气隔绝的一个过程。CCS 主要包括以下几个步骤:将 CO₂ 从固定的碳源地进行捕集,如从发电厂、水泥厂等,最常见的捕集技术包括吸收和吸附,通过膜分离或者深冷分离得到高浓度的 CO₂;然后将 CO₂ 压缩成为液态或者超临界态,通过管道或者轮船运输;在封存方面,目前采用地质封存、海洋封存或者 CO₂ 矿化。图 1-1 是一些可能的 CCS 技术示意图,展示了 CCS 可能相关的 CO₂ 源、CO₂ 的运输以及封存方案。目前还没有任何单一的技术方案能够全面满足实现温室气体稳定性的减排需求,而是需要不同的封存技术进行组合以达到减排的目标。

1.2.1 CO₂ 捕集

目前 CO₂ 捕集成本在 40~70 美元/t^[7],在整个 CCS 技术成本中占着非常大的比重,约占到 80%^[8]。CO₂ 捕集实质上是一个气体分离过程。目前主要有三种不同的 CO₂ 捕集系统:燃烧前捕集系统、燃烧后捕集系统以及氧燃料燃烧捕集系统^[9-12]。图 1-2 展示了这几种 CO₂ 捕集系统的流程示意图。

在燃烧后捕集系统中,排放废气中的 CO₂ 浓度(体积)非常低,在 4%~14%,因此,捕集如此低浓度 CO₂ 是限制此技术应用的最主要因素^[13,14]。目前采用最多的流程是以胺为吸收剂对 CO₂ 进行捕集^[9-12],但是在有机胺再生时需要投入大量

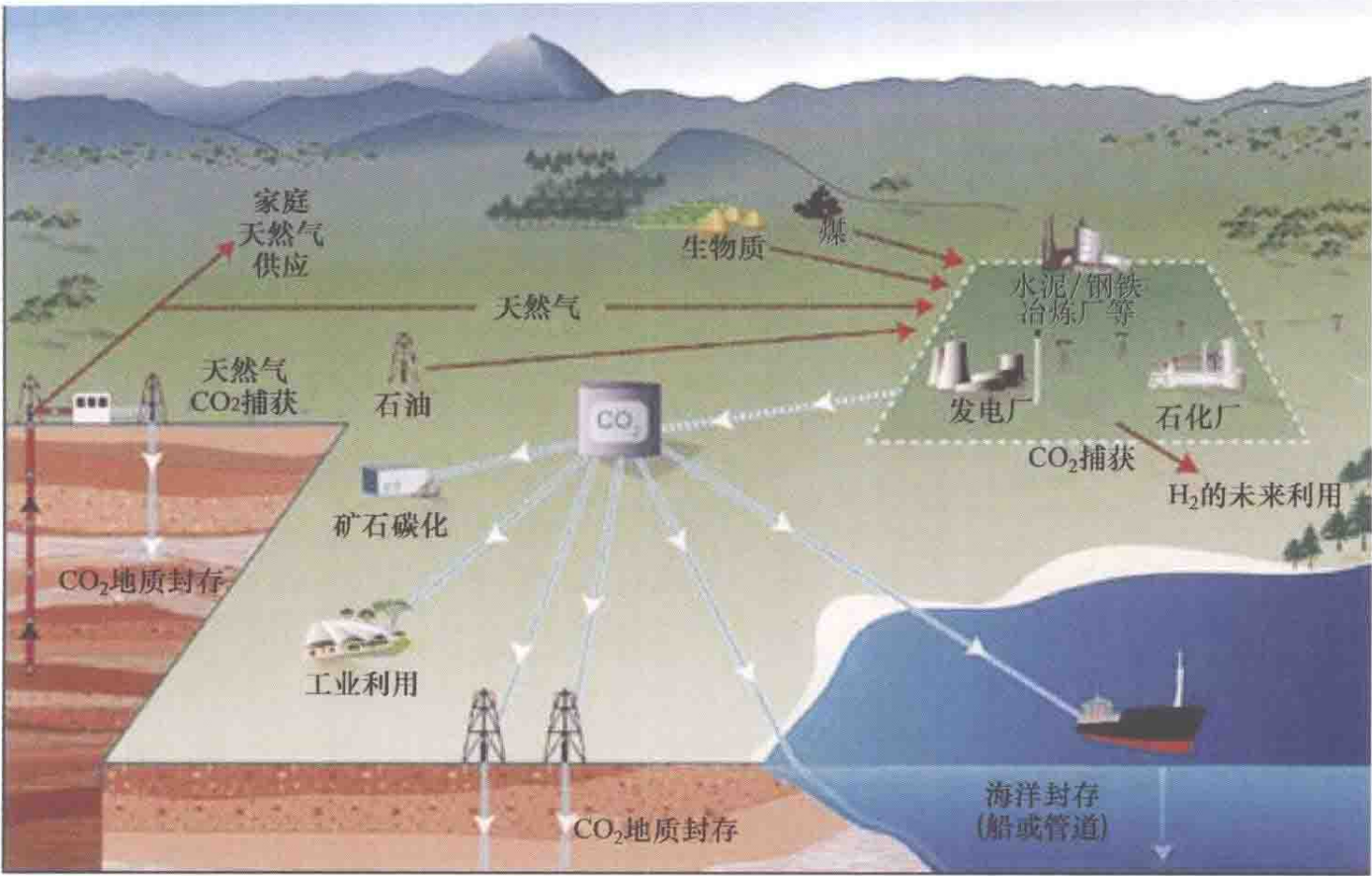


图 1-1 CCS 技术示意图(IPCC,2013)

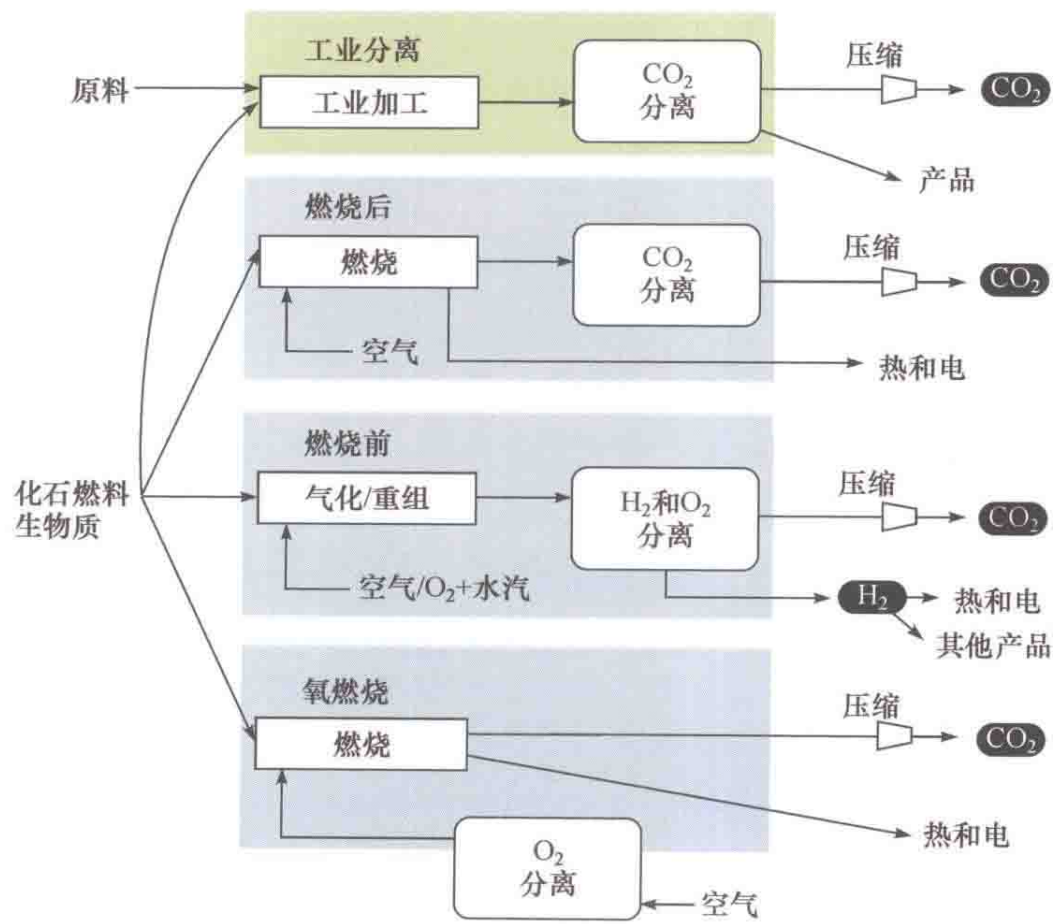


图 1-2 几种典型的 CO₂ 捕集系统

的能量。在工业上此系统主要用来获得高浓度的 CO₂, 并应用在提高原油采集率、尿素生产以及食品或饮料产业。此外, 像吸附、膜分离以及低温蒸馏等技术也可以用于此捕集系统中。

在燃烧前捕集系统中, 燃料首先和氧气或者蒸汽进行反应得到 H₂ 和 CO₂ 的混合气, 之后 CO₂ 可以通过吸收、吸附或者膜分离等方法与 H₂ 分离^[15,16]。分离出来的纯 H₂ 再和空气进行燃烧获得能量。此系统的目的主要就是把含碳的能源转化为低碳甚至无碳的能源^[14], 在此过程中碳的化学能被转移到 H₂ 中。此技术相对于燃烧后捕集系统的优点是, 能够得到更高浓度的 CO₂ 尾气和压力。因此分离 CO₂ 的设备可以设计得更小, 并且一些再生能耗较低的溶剂可以应用在此系统中。但是, 该技术的主要缺点是投资非常高。

氧燃料燃烧捕集系统需要在纯氧条件下运行(保持系统中不含氮气)^[17]。燃烧后的气体中只含有 CO₂ 和 H₂O, 因此, 采用冷凝水蒸气的方法可以得到高浓度的 CO₂^[13]。相对于采用空气, 高浓度的 O₂ 会使得燃烧后的尾气温度非常高^[18]。在此流程中, 采用冷却的燃料气作为冷源对尾气进行降温。在该过程中没有 NO_x 形成, 相对于燃烧前系统, 这是该系统的另一个优点^[18]。该捕集系统的主要成本在于氧气和氮气的分离。低温蒸馏是一个能耗高、成本非常昂贵的流程。为了降低此分离过程的能耗, Burdyny 和 Struchtrup 提出了一种由 O₂/N₂ 渗透膜和低温精馏组成的混合系统^[19-21]。利用这种膜技术首先得到富含 O₂ 的空气流股, 然后再通过低温精馏进一步富集氧气。

对于 CO₂ 的捕集方法来说, 溶剂吸收法是捕集 CO₂ 的主要方法。根据 CO₂ 吸收和解吸原理的不同, CO₂ 的捕集方法可分为化学吸收法、物理吸收法和物理化学吸收法^[22]。在化学吸收法中, 吸收剂会与 CO₂ 发生化学反应, 然后通过加热再生解吸, 再生的能耗比较高, 此方法主要适用于一些低压和常压体系的 CO₂ 捕集分离。比较典型的化学吸收法有: 有机醇胺法、热钾碱法、氨水洗涤法和氨基酸盐法等。在物理吸收法中, 吸收剂不会与 CO₂ 发生化学反应, 而是利用高压降温吸收、减压升温解吸的原理实现气体的吸收和解吸, 此技术主要应用于中高压体系的 CO₂ 捕集。一些比较典型的物理吸收法有: 低温甲醇法、水洗涤法、聚乙二醇二甲醚法、N-甲基吡咯烷酮法和碳酸丙烯酯法等。对于物理化学吸收法而言, 主要是在化学吸收溶剂中添加一些物理溶剂, 此技术主要适用于中压体系。

1.2.2 CO₂ 的运输

类似于其他气体的运输, CO₂ 的运输技术是非常成熟的。一般来说, CO₂ 并不会在捕集的地方直接进行封存, 因此就需要将 CO₂ 运输到封存地点。另外, 根据封存地点和捕集地点的距离和地理位置, 可以考虑采用哪种运输方式, 可以是管道运输、轮船运输或者油罐车运输方式中的一种或几种。在运输大量的 CO₂ 时, 采用管道运输是最经济可靠的运输方式^[23,24]。在某些特殊情况和地理条件下, 采

用轮船运输是最有效的运输方式,尤其是涉及 CO_2 的远程和跨境运输时。在 CO_2 被运输之前,需要进行除杂,包括水、 H_2S 、 N_2 、甲烷以及碳氢化合物。特别是水,应该除到较低的浓度,这是因为水和 CO_2 或者其他成分会形成具有腐蚀性的酸,对管道进行腐蚀,从而对管道的寿命和可靠性造成威胁。

1.2.3 CO_2 的封存

一般来说, CO_2 经过捕集后被输送到指定地点进行封存。目前潜在的 CO_2 封存技术有:地质封存、海洋封存以及将 CO_2 固化成无机碳酸盐。

1. 地质封存

地质封存是指将 CO_2 埋藏在深层、岸或沿海地质构造中,该技术将 CO_2 用于从石油油田中驱油和从天然气气田中驱气的同时封存 CO_2 。该技术对于石油油田和天然气气田构造而言是经济可行的,但是就 CO_2 封存于无法开采的煤层中而言,其可行性尚未经证实。图 1-3 展示了一些可行的地质封存的方案。 CO_2 地质封存的原理可解释如下:当 CO_2 被注入深度 800m 以下的盐沼池构造或石油油田或天然气气田时,各种物理、地球化学的俘获机理将阻止其向地面移动,其中的一种物理俘获机理就是冠岩的存在。煤床封存可以在相对较浅的深度上进行并且依赖于 CO_2 在煤上的吸附,但是该技术的可行性很大程度上取决于煤床的渗透度。在地质封存中,判断封存地可行的原则为:有较好的多孔性质、厚度(储存量)以及渗透性;具有不错密封性的冠岩^[25]。目前,人们对 CO_2 地质封存的主要疑虑是, CO_2 的泄漏会导致一系列严重后果,如封存点附近人类的窒息、在接近地表生存的一些动植物死亡以及对地下水的酸化^[26-34]。

2. 海洋封存

CO_2 海洋封存作为一项物理封存技术,被认为是封存容量最大的一种方法,其有两种潜在的实施途径:一种是经固定管道或移动船只将 CO_2 注入并溶解到水体中(以 1000m 以下最为典型);另一种是经固定的管道或者安装在深度 3000m 以下的海床上的沿海平台将 CO_2 沉淀,此处的 CO_2 比水更为密集,预计将形成一个“湖”,从而延缓 CO_2 溶解在周围环境中。被溶解和消散的 CO_2 将成为全球碳循环的一部分,最终与大气中的 CO_2 达到平衡。在实验室实验、小规模海洋试验和模式模拟中,针对一系列的海洋封存方案、各项技术及其相关的物理、化学现象的研究正在进行,其中还包括了酸度的增加(降低 pH)及其对海洋生态系统的影响。目前已有一些技术被用来将 CO_2 向海洋中进行转化,主要有垂直注射、倾斜管道注入、通过轮船以管道形式注入和干冰的形式注入^[35]。然而, CO_2 的大量注入会导致海洋的酸化,使生物的生存环境发生变化,从而影响整个海洋生物的生存。图 1-4 展示了海洋封存的一些途径。

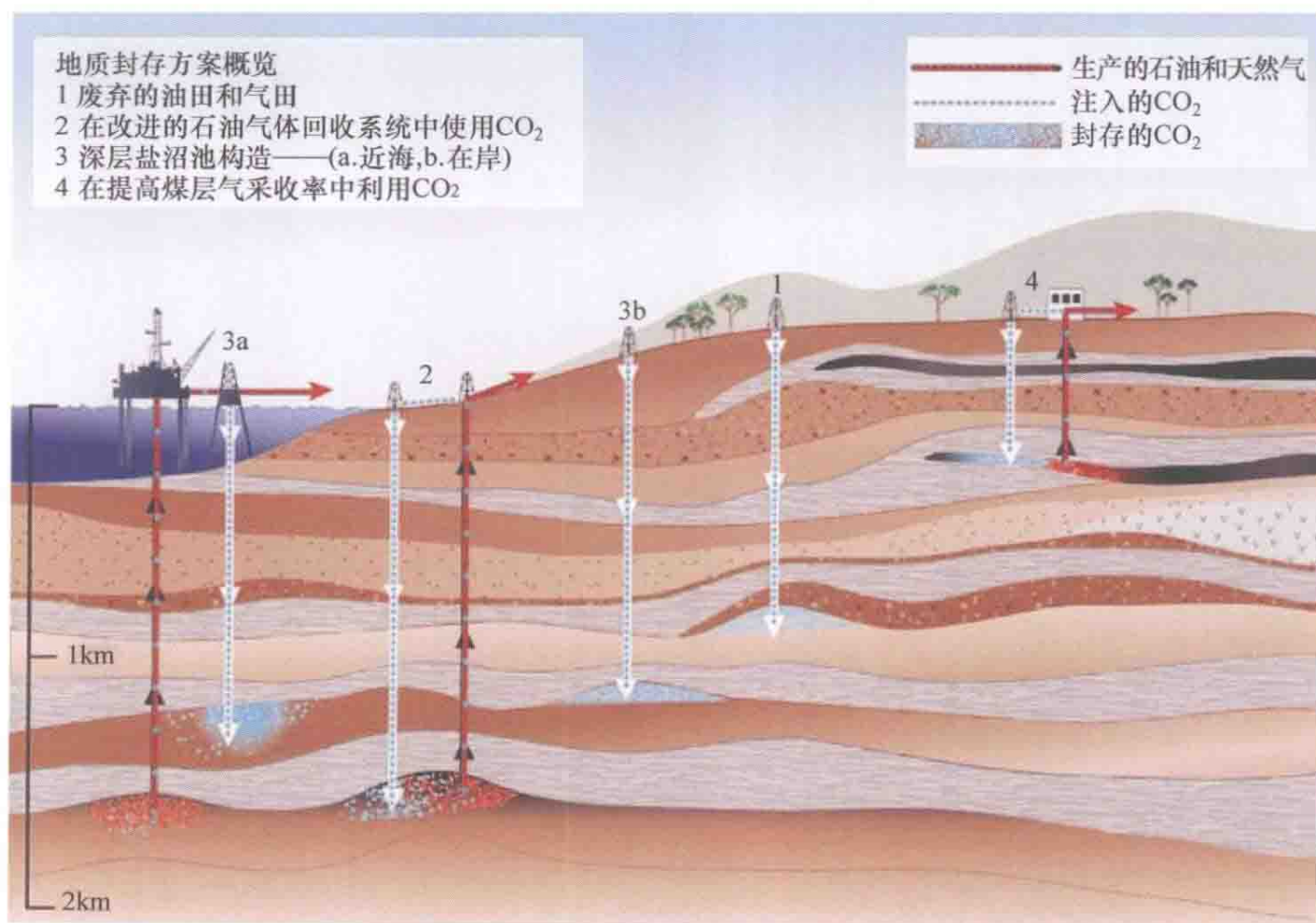


图 1-3 地质封存方案概览(IPCC,2005)

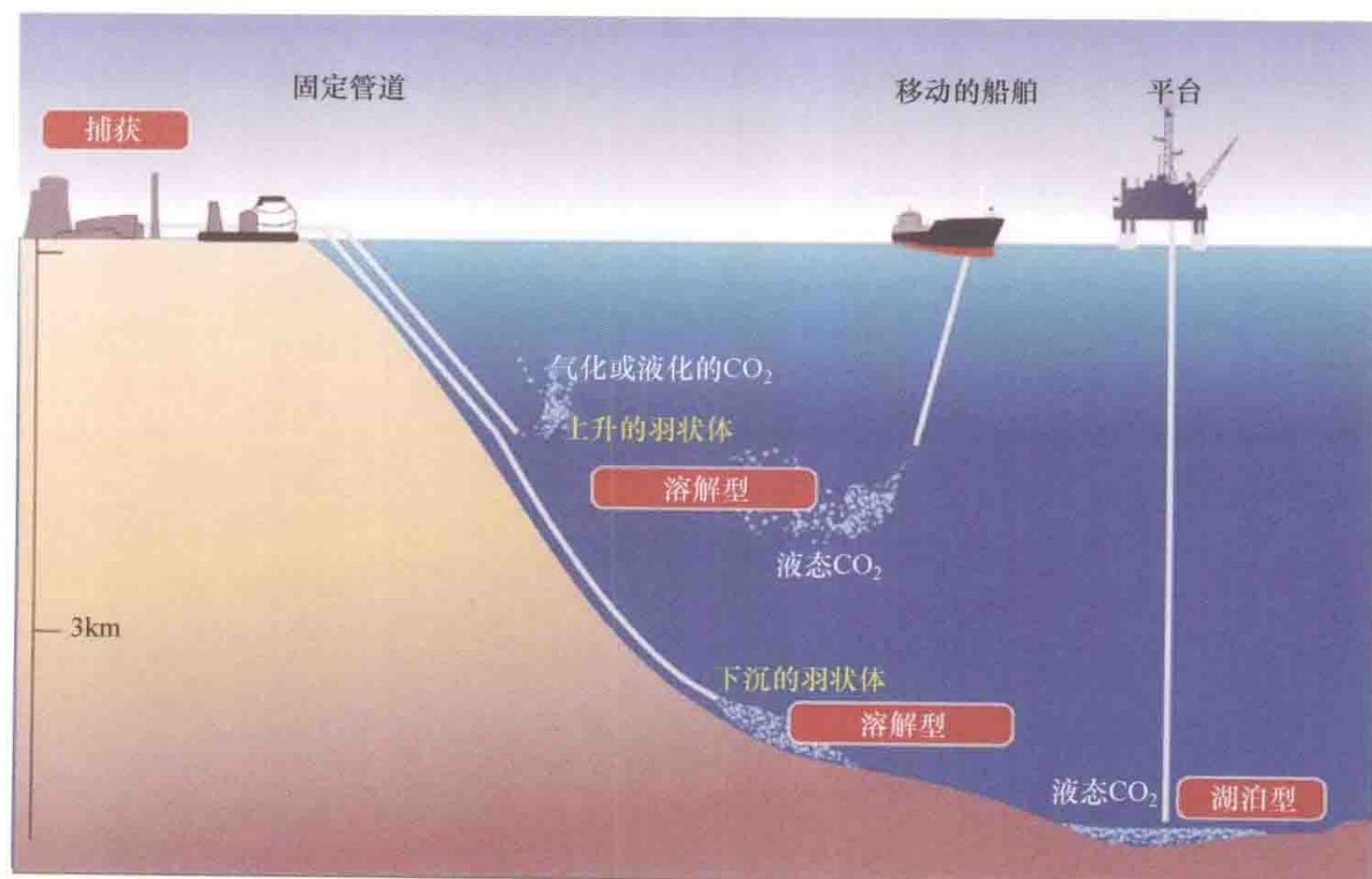


图 1-4 海洋封存情景概览(IPCC,2013)

由于地质封存和海洋封存采用物理方法,CO₂ 只是以物理性质的变化被封存,所以存在许多弊端,上文已经介绍了一些可能存在的潜在风险。另外,地质封存和海洋封存需要有合适的封存地和条件,某些国家缺乏地质封存和海洋封存的条件,因此地质封存和海洋封存是否可行需要各个国家和政府考虑。

3. 矿化封存

相对于地质封存和海洋封存,CO₂ 矿化封存是一种非常安全可靠的封存技术^[28]。矿化封存指的是利用含钙镁离子的碱性矿物、溶液与 CO₂ 进行酸碱反应,转化为 CaCO₃、MgCO₃ 等稳定化合物。这类金属离子存在于天然的硅酸盐矿物、人造的硅酸盐矿物(如工业固体废物)以及卤水中,和 CO₂ 反应形成的产物十分安全,完全不需要任何监控手段。地球上存在储量巨大的天然硅酸盐矿物、卤水和大量含钙镁离子的工业固废,这使得 CO₂ 矿化封存有着非常巨大的优势^[36-39]。在某些特别情况下,CO₂ 矿化可以将 CO₂ 的捕集和矿化一步化,从而将 CCS 技术中成本的最主要部分——CO₂ 捕集过程进行集成,降低总体成本。在自然界中,矿石与 CO₂ 反应过程(风化)非常缓慢,因此,必须人为强化反应条件,加速反应进程才能使其成为一种能够大规模处理 CO₂ 的方法。

自 1990 年 Seifritz^[40]首次报道利用天然碱性矿石矿化封存 CO₂ 以来,出现了大量以富钙镁离子的硅酸盐矿石如硅灰石、白云石、蛇纹石、橄榄石为原料矿化 CO₂ 的研究。Kakizawa 等^[41]报道了一种加速硅灰石风化过程的方法来固定 CO₂。该方法有两步流程:第一步采用一定浓度的乙酸将钙离子从含钙矿物中浸取出来,其反应方程式为



在 60℃、常压条件下约反应 4h,Ca²⁺ 浸取率为 48%;第二步是向富 Ca²⁺ 溶液中通入 CO₂ 沉淀溶液中游离的 Ca²⁺,并且通过过滤回收乙酸达到节约乙酸用量的目的:



Huijgen 等^[42]利用天然硅灰石直接对 CO₂ 进行矿化,总反应式为



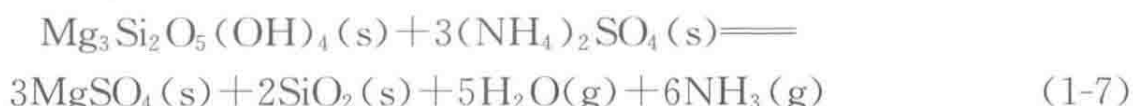
该研究团队认为矿化反应机理为



硅灰石中钙离子的溶出被认为是该过程的控制步骤^[43]。熊辉等^[44]研究了在弱酸介质中钙离子与 CO₂ 的反应过程,并研究了反应温度、乙酸钙浓度、CO₂ 压力、反应时间等对碳酸钙制备的影响。

Balucan 与 Dlugogorski 研究了蛇纹石通过热活化以及硅灰石的弱酸矿化流程,并估计了热活化对蛇纹石所额外造成的能耗^[45-50]。

Fagerlund 等^[51]对利用蛇纹石固定 CO₂ 进行了深入研究。其流程中第一步是用硫酸铵对蛇纹石进行预处理,将镁转化为硫酸镁。在硫酸铵与蛇纹石的质量比 3:2,反应温度 400~440℃ 条件下反应 30~60min 后,镁离子浸出率可达到 64%~66%。其反应式为



第二步是将处理后的混合物溶于水中,过滤出未反应的蛇纹石和反应生成的水不溶物。接着再用氨水调节溶液,当 pH 为 8~9 时,将杂质钙、铁沉淀并过滤;之后继续添加氨水调节,当 pH 为 10~11 时, Mg(OH)₂ 开始沉淀:



第三步是在流化床中进行 Mg(OH)₂ 与 CO₂ 的反应,结果表明 Mg(OH)₂ 的矿化程度可达到 78%。此流程因为经过了细致的杂质处理,得到的碳酸镁产品纯度高、品质好,但其缺点是复杂的流程和化学试剂的添加导致了成本的增加。

除了以天然矿石为原料进行 CO₂ 碳酸化,某些学者还采用了一些天然富钙的溶液进行 CO₂ 的碳酸化研究。王文龙等以浓缩海水为原料,在含三丁胺和浓缩海水的反应器中鼓入 CO₂,利用三丁胺对 HCl 的强萃取能力,使碳酸根和碳酸氢根不断富集直至与钙离子沉淀为碳酸钙^[52],该流程实现了在 4min 内 90% 以上的钙离子沉淀为碳酸钙。Zhou 等以类似的反应机理,以 N235 萃取剂实现了 LiCl 溶液与 CO₂ 反应,制备了碳酸锂沉淀,并研究了液固比、N235 萃取剂含量等条件对碳酸锂沉淀粒径分布的影响^[53]。

目前采用天然碱性矿物矿化 CO₂ 是一种安全有效的手段,其公认的反应机理是高压 CO₂ 条件下碳酸的电离释放出的 H⁺ 能够酸解矿物,使矿物释放出其中的钙镁离子,释放出的游离钙镁离子再与 HCO₃⁻ 结合形成 CaCO₃,实现 CO₂ 的矿化过程。

目前利用天然碱性硅酸盐矿物矿化 CO₂ 存在的主要问题是生产过程能耗高,矿化过程没有高附加值的产品产出,成本高,因此,如果能在 CO₂ 矿化封存 CO₂ 同时副产高附加值的产品,提高过程的经济性,对于矿化封存 CO₂ 技术的应用和推广将具有重要意义。

1.3 钾长石制取钾肥研究进展

钾元素是决定农业丰产的三大营养元素之一。中国的水溶性钾盐矿匮乏,已探明水溶性钾盐资源总量(折合 K₂O)约为 2.1 亿吨,仅占全球钾盐资源的 2.2%。

根据土壤普查资料显示,中国大约有 70% 的耕地缺钾,其中大约有 45% 的耕地存在严重缺钾情况^[54]。长期以来,中国农业生产所需钾肥大量依赖进口,2014 年中国钾肥进口量约为农业总需求量的 55%。但是,中国拥有丰富的以钾长石为主要物相的非水溶性钾矿资源,预计储量超过 200 亿吨,按平均含量折合 K_2O 储量 23.25 亿吨,至少可满足我国 100 年的钾肥需求^[55]。因此,如何从非水溶性钾长石资源中高效低成本提取钾肥对于保障我国钾肥供应安全具有重大的战略意义。

钾长石是一种典型的长石类矿物,在自然界多以以下几种形式存在:透长石、正长石、斜长石,它们都是含钾的硅酸盐矿物,分子式为 $KAlSi_3O_8$ ^[56]。在其架状硅酸盐晶体结构中,铝原子置换掉了一部分硅原子,为了保持分子的电中性,必然会伴随有阳离子如 K^+ 进入结构中,使 K^+ 分布在钾长石结构的通道或者空隙中^[57]。钾长石中的硅、铝和氧均组成了配位四面体,形成了非常牢固的四面体网络结构,其化学性质非常稳定,在常温下除了 HF 外,不被任何单种的酸碱所分解。因此要想将钾长石利用起来,需要外加较高的能量或者某些特殊试剂的方法将其破坏。我国科技工作者对钾长石的资源化利用已有三十多年的生产及研究积累。归纳已有提钾技术路线,主要有如下几种:酸分解法、热分解法、水热法和微生物法。

1.3.1 酸分解法

氢氟酸可以有效破坏钾长石架状结构,使钾长石分解并释放出钾离子,制得可溶性钾肥,其反应方程式如下所示:



根据此原理,在酸性溶解液中添加氟盐也能够破坏钾长石架状结构。黄来法等^[58]报道了用硫酸来分解钾长石、萤石(主要成分 CaF_2)和磷矿石的混合矿,以碳酸氢铵中和游离酸,生产低浓度氮磷钾复合肥。

杨波等^[59]用硫磷混酸来分解钾长石,分解率大约为 50%。孟小伟等^[60]以钾长石为原料与硫酸、磷矿反应制取钾盐,钾提取率可达 74.1%。彭清静^[61]利用硫氟混酸来分解钾长石,得到钾的分解率约为 85%。

酸分解法分解钾长石虽然能耗较低,但是采用酸法对设备腐蚀严重,且排出的废酸处理困难,污染环境,故酸分解法技术难以推广^[62]。

1.3.2 热分解法

热分解法指的是利用助剂在高温下对钾长石硅铝骨架结构的破坏来释放出钾离子。常用的助剂一般有 $CaCl_2$ 、 CaO 、 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 、 K_2CO_3 等。山西闻喜县钾肥厂以钾长石、萤石、焦炭、石灰石为原料,在 $1500^\circ C$ 高温下进行冶炼,高温下挥发出来的 K_2O 与窑气中 CO_2 反应制成 K_2CO_3 ,炉渣经水淬后加工成白水泥,此法是我国首例成功实现工业应用的钾长石综合利用方法^[63]。马鸿文等通过热力学计