

曲希玉, 温竞凯, 袁勇, 等. 不同实验条件下利用二氧化碳合成片钠铝石的固碳研究[J]. 海洋地质前沿, 2025, 41(3): 89-98.

QU Xiyu, WEN Jingkai, YUAN Yong, et al. Carbon sequestration research of synthesizing dawsonite using CO₂ under different experimental conditions[J]. Marine Geology Frontiers, 2025, 41(3): 89-98.

不同实验条件下利用二氧化碳合成片钠铝石的固碳研究

曲希玉^{1,2,3,4,5*}, 温竞凯¹, 袁勇^{2,3,4,5,6}, 施凯腾¹, 陈铁鑫¹

(1 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 青岛 266580; 2 青岛市海洋地质碳封存重点实验室, 青岛 266237; 3 青岛市海洋地质碳封存工程研究中心, 青岛 266237; 4 海洋地质碳封存山东省工程研究中心, 青岛 266237; 5 青岛海洋科技中心海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237; 6 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237)

摘要: CO₂ 的矿物捕获是最持久、最稳定的地质封存形式。片钠铝石作为一种天然的 CO₂ 示踪矿物, 其形成与 CO₂ 注入密切相关, 也是 CO₂ 地质封存的重要固碳矿物。片钠铝石在地质背景中大量稳定存在的条件是制约 CO₂ 矿化捕获的关键问题, 也是寻找 CO₂ 地质埋藏地点的重要影响因素。为了探索利用 CO₂ 快速合成片钠铝石的条件, 对 pH (8.5/9/9.5/10/10.5)、温度 (100/120/140/160/180/200 °C) 和反应时间 (6/12 h) 3 个主要影响因素进行了比较实验, 并基于扫描电镜、X 射线衍射分析阐明了合成片钠铝石的最佳条件。实验表明: 在 pH 为 8.5~10.5 和温度为 100~180 °C 的范围内, 产物均为纯片钠铝石, 合成量随 pH 和温度的升高呈先增加后减少的趋势, 在 200 °C 的温度下, 片钠铝石的结晶度降低, 拟薄水铝石的含量增加。延长反应时间对产品质量没有明显的促进作用, 在 200 °C 下延长反应时间反而会加速片钠铝石的溶解。总的来说, 140 °C 和 pH 9.5 是 CO₂ 合成片钠铝石的最佳条件, 也可能是地质封存 CO₂ 的理想条件。

关键词: 片钠铝石; CO₂ 水岩相互作用; 水热合成; 最佳条件; CO₂ 矿物封存

中图分类号: P744.4, P736

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2024.273

0 引言

为减少二氧化碳 (CO₂) 的过度排放对全球气候的影响, 全球约 140 个政府组织承诺净零碳排放目标, 并达成了碳中和的共识^[1]。碳捕获、利用和封存技术 (CCUS) 是减缓温室效应最有效的方法^[2-6], 据国际能源署 (IEA) 2021 年的报告显示, 到 2050 年, CCUS 实现的碳封存规模将达到 76 亿 t, 约占

2020 年全球碳排放总量的 22.4%^[7]。CO₂ 地质封存是 CCUS 中的核心内容, 是实现大规模固碳的重要途径^[8]。据预测, 2050 年碳捕集总量的 95% 将会实施地质封存^[7]。CO₂ 地质封存是将 CO₂ 通过管道注入到地下的储层中进行封存, 是最有前途的 CO₂ 封存方式^[9-11]。CO₂ 地质埋存方式主要包括构造捕获、残余捕获、溶解捕获和矿化捕获等。矿化封存是指通过将 CO₂ 注入废弃的油气藏、盐水层或煤层等^[12-14], 在地层温压及流体的作用下, CO₂ 与其他矿物或离子反应形成多种碳酸盐矿物的地球化学过程^[15-16]。矿化捕获 CO₂ 的优势在于热力学上较易反应^[17], 不易泄露, 可以实现永久封存 CO₂^[17-18]。研究表明, 注入到地层中的 CO₂ 在地层流体及围岩的作用下可以被捕获并转化为片钠铝石、铁白云石、菱铁矿和菱镁矿 4 种碳酸盐矿物^[19-20], 片钠铝石的碳捕获量占砂岩总固碳量的

收稿日期: 2024-12-02

资助项目: 山东省自然科学基金“咸水层储集体 CO₂ 的固化过程及主要固碳矿物的富集条件研究” (ZR2024MD078); 中国地质调查局项目“我国东部海域地质碳封存选区调查评价” (DD202503023); 国家自然科学基金“南黄海 CSDP-2 井二叠系砂岩储层致密化过程及其对油气充注事件的响应” (42206234); 自然资源部科技战略研究项目“海底地质碳封存战略研究” (2023-ZL-18)

* 第一/通讯作者: 曲希玉 (1977—), 男, 博士, 副教授, 主要从事流体-岩石相互作用、储层及沉积学方面的研究工作。E-mail: quxiyu@upc.edu.cn

42.2%~90.1%^[21-22],是最主要的固碳矿物。探索片钠铝石的快速合成条件,可为CO₂固化产物的工业化利用和CO₂地下永久封存提供科学依据。

片钠铝石作为CO₂示踪矿物^[23],通常用来判别幔源CO₂的充注时间^[24]。此外,片钠铝石的稳定性较好,常应用于阻燃、防腐、制铝领域或用于陶瓷材料的前驱体^[25-29]。目前,片钠铝石的人工合成可以分为两大系列:①利用氢氧化铝^[30]、氧化铝^[26,29]、硝酸铝^[31-32]、硫酸铝^[33-34]和氯化铝^[35]、铝酸钠等^[36]与CO₃²⁻、HCO₃⁻反应合成片钠铝石。其中,利用氢氧化铝和碳酸氢钠合成片钠铝石的方法使用最为普遍;②向含Al³⁺的试剂中直接注入CO₂生成片钠铝石^[28-29,37]。虽然合成片钠铝石的方法较多,但并不是以碳封存为目的,因此大多数合成方法的实验原料为化学试剂,缺少CO₂的参与,且最佳合成条件仍存在争议。如何在CO₂参与的前提下,快速大量合成片钠铝石,以实现CO₂的矿化捕获为目的,值得深入研究。

本次研究以AlCl₃·6H₂O、NaOH、CO₂为前驱体,在不同温度、pH值、反应时间条件下,利用水热实验合成纯相片钠铝石,并比较不同条件下合成的片钠铝石的形貌、尺寸及生成量,明确利用CO₂合成片钠铝石的最佳条件。

1 实验材料及方法

1.1 实验试剂及仪器

本次片钠铝石合成实验所采用的原料有:CO₂(干冰,99.99%)、AlCl₃·6H₂O(98.0%~100.5%)、浓盐酸(38%)、NaCl(≥99.5%)、NaOH(≥96%)和无水乙醇(99.7%)。其中,AlCl₃·6H₂O为片钠铝石的形成提供所必要的Al³⁺,CO₂为体系提供HCO₃⁻和CO₃²⁻,NaCl和NaOH为反应提供Na⁺,NaOH用于调节反应体系的pH值,浓盐酸既用于调节反应体系的pH值,也可以增大AlCl₃·6H₂O的溶解度。

实验用到的仪器包括:YP10002B型电子天平、HS-3C型pH计、SHB-III型循环水式真空泵、哈氏合金反应釜、SX-12-10型厢式电阻炉,202-0型电热恒温鼓风干燥箱及TG16-WS型台式高速离心机。哈氏合金反应釜耐强酸强碱,容积为300 mL,顶部有密封螺栓及泄压螺栓。实验之后用到的测试仪器包括:JSM-6700F型扫描电子显微镜和X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪。

1.2 前期对比实验

由于NaOH既用于调节反应体系的pH值,又直接参与反应,因此,体系中Na⁺含量会由于实验pH值的不同而产生差异。为保证不同酸碱度条件下溶液中的Na⁺含量恒定,用NaCl来平衡反应体系中Na⁺的含量,且Cl⁻不会影响到最终的实验结果。为探究产出纯相片钠铝石的试剂配比,参考化学试剂合成片钠铝石的实验条件^[38]设计了一系列对比实验。结果显示,相同温度和pH值条件下,含NaCl的反应体系中产出片钠铝石的纯度远大于无NaCl体系(表1),因此,NaCl的加入可提高片钠铝石的产出纯度。

表1 NaCl对片钠铝石产物纯度的影响对比实验结果

Table 1 Comparative experimental results of the effect of NaCl on dawsonite purity

序号	温度/℃	pH	是否加入 NaCl	片钠铝石的纯度/%
1	160	8.5	否	29.5
2	160	8.5	是	51.5
3	160	9.5	否	53.6
4	160	9.5	是	77.8

基于合成片钠铝石的离子反应:Al³⁺+Na⁺+CO₂+3OH⁻=NaAlCO₃(OH)₂+H⁺。首先,在160℃、12h的条件下,按合成片钠铝石所需的NaOH和CO₂的摩尔质量进行实验,此时体系pH值约为6,产出的片钠铝石纯度仅为8%,拟薄水铝石(Al₂O₃·nH₂O)含量>90%。针对体系中OH⁻浓度偏低的问题,适当增加了NaOH的质量,当NaOH增加至2.6g时,反应体系pH值为6.5,片钠铝石产出纯度为20.3%;增加至5.6g时,反应体系pH值增加到9.7,片钠铝石产出纯度达到51.5%;继续增加NaOH,由于反应体系呈强碱性(pH>12)抑制了碳酸氢根离子的产生,并没有提高反应物纯度。基于此,按照15%、20%、25%、30%、45%的等比例增加NaOH和CO₂的量,分别得到了纯度为56.3%、77.8%、89.9%、99.7%和99.5%的片钠铝石,并测得纯度为99.7%时体系pH值为9。在此基础上,将反应体系的pH值调整到9.5,得到结晶度高、纯度为100%的片钠铝石。最终确定合成纯相片钠铝石所需的AlCl₃、NaOH、NaCl和CO₂的摩尔比为1:15:8.8:10(图1)。

1.3 实验流程

首先,将摩尔比为1:15的AlCl₃·6H₂O和NaOH

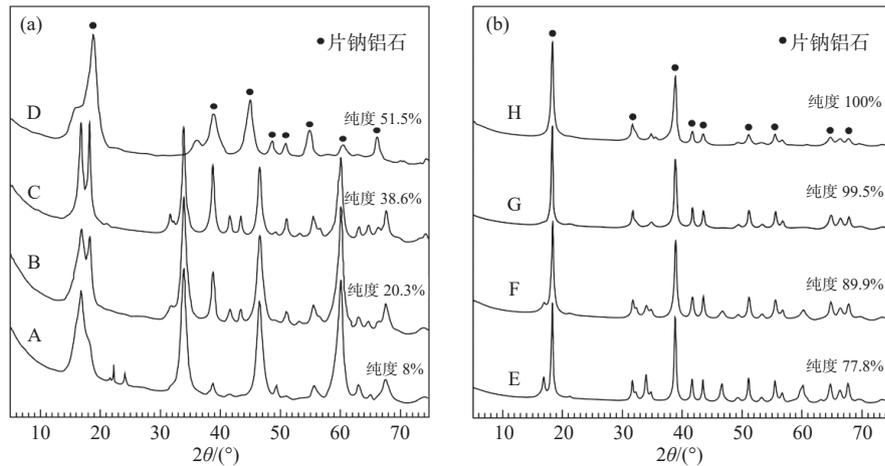


图 1 不同试剂配比条件下合成产物的 XRD 图谱
 (a) A: 初始状态; B: NaOH 增加至 2.6 g; C: NaOH 增加至 4.5 g; D: NaOH 增加至 5.6 g; (b) E: 在 D 的基础上, 等比增加 20% NaOH 和 CO_2 ; F: 在 D 的基础上, 等比增加 25% NaOH 和 CO_2 ; G: 在 D 的基础上, 等比增加 45% NaOH 和 CO_2 ; H: 适当增加 NaOH 使体系 pH 值由 9 增加至 9.5, 最终 AlCl_3 : NaOH:NaCl: $\text{CO}_2 = 1:15:8.8:10$

图 1 不同试剂配比条件下合成产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of synthesized products under different reagent ratios

分别溶于 150、50 mL 蒸馏水中进行稀释, 将 2 种溶液混合制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 悬浊液, 并将相应比例的 NaCl 加入混合溶液中, 保证不同反应体系中的 Na^+ 恒定。用 NaOH 将体系的 pH 值分别调至 9.5、10 和 10.5, 或用浓盐酸将体系的 pH 值调至 8.5 和 9, 加入 CO_2 (干冰), 溶液体积控制在约 200 mL。然后, 将配制好的溶液放入反应釜中密封, 并置于马弗炉中, 分别在 100、120、140、160、180、200 $^\circ\text{C}$ 条件下恒温反应 6 和 12 h。反应结束后, 待反应釜自然冷却至常温后取出, 进行液固分离, 对生成的固相产物用蒸馏水反复过滤冲洗, 并使用 pH 计测定冲洗液的 pH 值, 直到溶液接近中性, 用无水乙醇洗涤 2~3 次后将样品置于干燥箱中烘干 (60 $^\circ\text{C}$, 24 h)。实验结束后, 用电子天平对烘干后的产物进行称重, 用 X 射线衍射仪(XRD)分析片钠铝石的纯度, 用扫描电子显微镜观察片钠铝石形貌特征和颗粒尺寸。

2 实验结果及讨论

2.1 pH 值对片钠铝石人工合成的影响

为了探讨 pH 值对片钠铝石合成量及形貌的影响, 分别配制 pH 为 8.5、9、9.5、10 和 10.5 的反应溶液在 140 $^\circ\text{C}$ 下反应 12 h, 并对试验产物进行相关检测。实验结果显示, 当反应溶液 pH 值为 8.5 时, 片钠铝石的衍射峰较为模糊, 晶体结晶度不足 (图 2), 晶体直径为 30~50 nm, 长度 > 6 μm , 多为

细绳状, 晶体规整性、分散性及均匀性差 (图 3a)。当 pH 值为 9~10 时, 片钠铝石的衍射峰与标准峰吻合 (图 2), 说明该条件下产出的为纯相片钠铝石; 当 pH 值为 9 和 9.5 时, 晶体直径为 50~120 nm, 长度 > 6 μm , 多为绳状、纺锤状, 晶体规整性, 分散性及均匀性较好 (图 3b、c); 当 pH 值为 10 时, 产出晶体直径为 150~200 nm, 长度 > 6 μm , 呈柱状, 晶体规整性好且分散性及均匀性较好 (图 3d)。当 pH 值为 10.5 时, 片钠铝石的峰强减弱 (图 2), 产出晶体直径 > 200 nm, 长度 > 6 μm , 为柱状和棒状, 晶体规整性、分散性及均匀性好 (图 3e)。由此可见, 当 pH 为 9~10.5 时, 均产出结晶度较好的纯相片钠铝石。

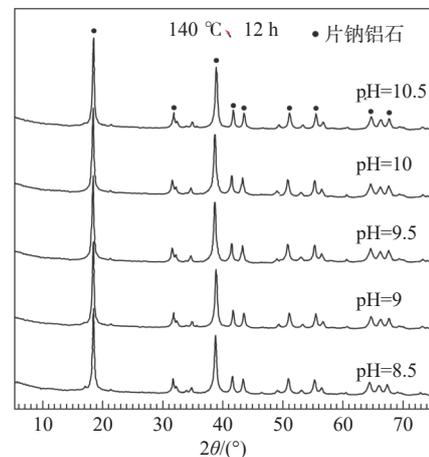


图 2 不同 pH 条件下合成片钠铝石晶体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of synthesized dawsonite crystals under different pH values

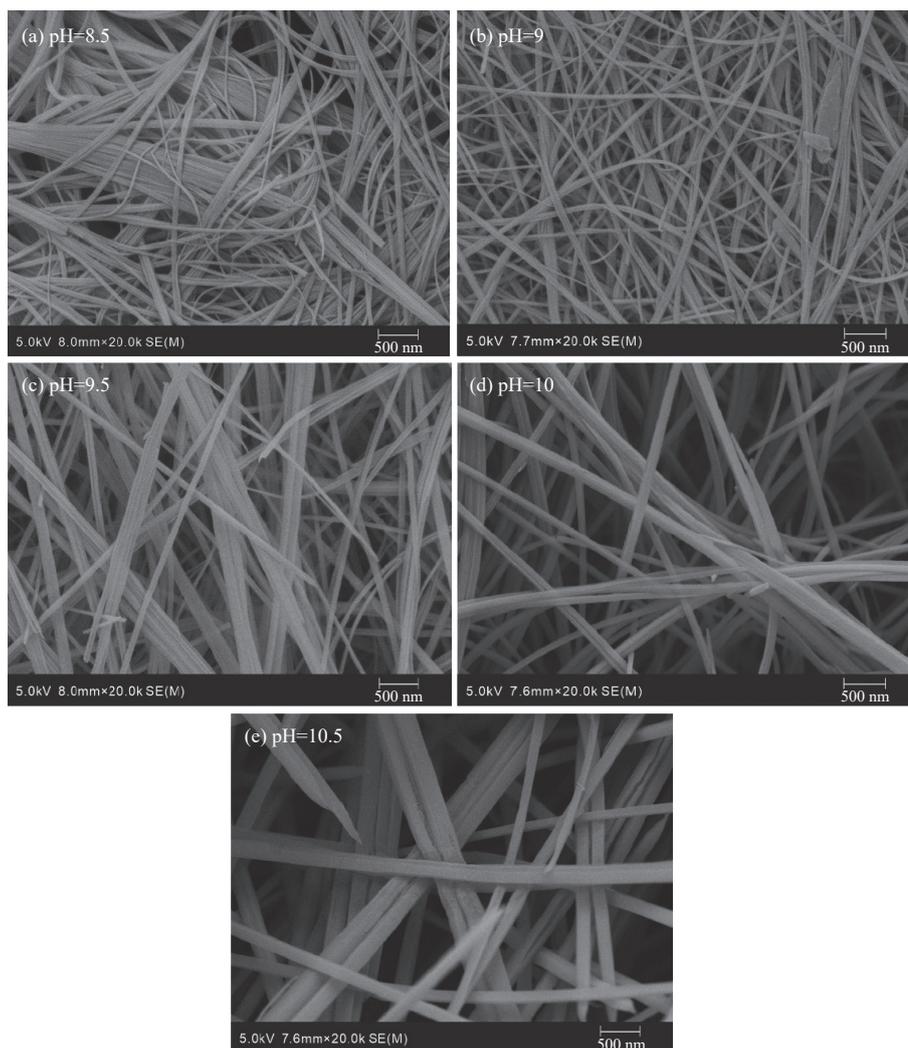


图3 140 °C 不同 pH 值条件下反应 12h 合成片钠铝石晶体的 SEM 图

Fig.3 SEM images of synthesized dawsonite crystals at different pH values at 140 °C for 12 hours

2.2 温度对片钠铝石人工合成的影响

为探讨温度对片钠铝石纯度的影响,本文对 pH 值为 9.5、反应温度为 100~200 °C、时长 12 h 条件下的产物进行了检测,得到 XRD 谱图(图 4)和扫描电镜(SEM)照片(图 5)。从 XRD 谱图上可以看出,当温度为 100 °C 时,所得产物结晶较差(图 4),片钠铝石晶体直径<30 nm,长度>3.5 μm,呈纤维状,晶体规整性、分散性及均匀性差(图 5a)。当温度为 120~160 °C 时,可以得到纯相的片钠铝石,产物的衍射峰随温度的增高而变强,产物的结晶度逐渐变好(图 4); 120 °C 时,晶体直径为 90~120 nm,长度>6 μm,为针状、纺锤状,晶体规整性、分散性及均匀性较好(图 5b); 140 °C 时,晶体直径为 120~220 nm,长度>6 μm,呈柱状和棒状,晶体规整性、分散性及均匀性好(图 5c); 160 °C 时,晶体

直径 80~150 nm,长度>6 μm,纺锤状,晶体规整度好、分散性及均匀性较好(图 5d)。当反应温度超

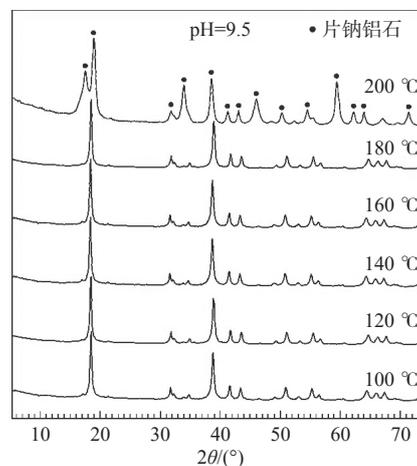


图4 不同温度条件下合成片钠铝石晶体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of synthesized dawsonite crystals under different temperature conditions

过 180 °C 时, 结晶度下降(图 4), 晶体为条状、块状、颗粒状以及无规则形状, 其规整度、分散性及均匀性均差(图 5e); 200 °C 时, 主要成分已经不是片钠

铝石了, 呈现团簇状(图 5f)。由此可见, 当反应温度为 120~160 °C 时, 可以得到纯相的片钠铝石, 并随着温度升高, 结晶程度变好, 粒径变粗。

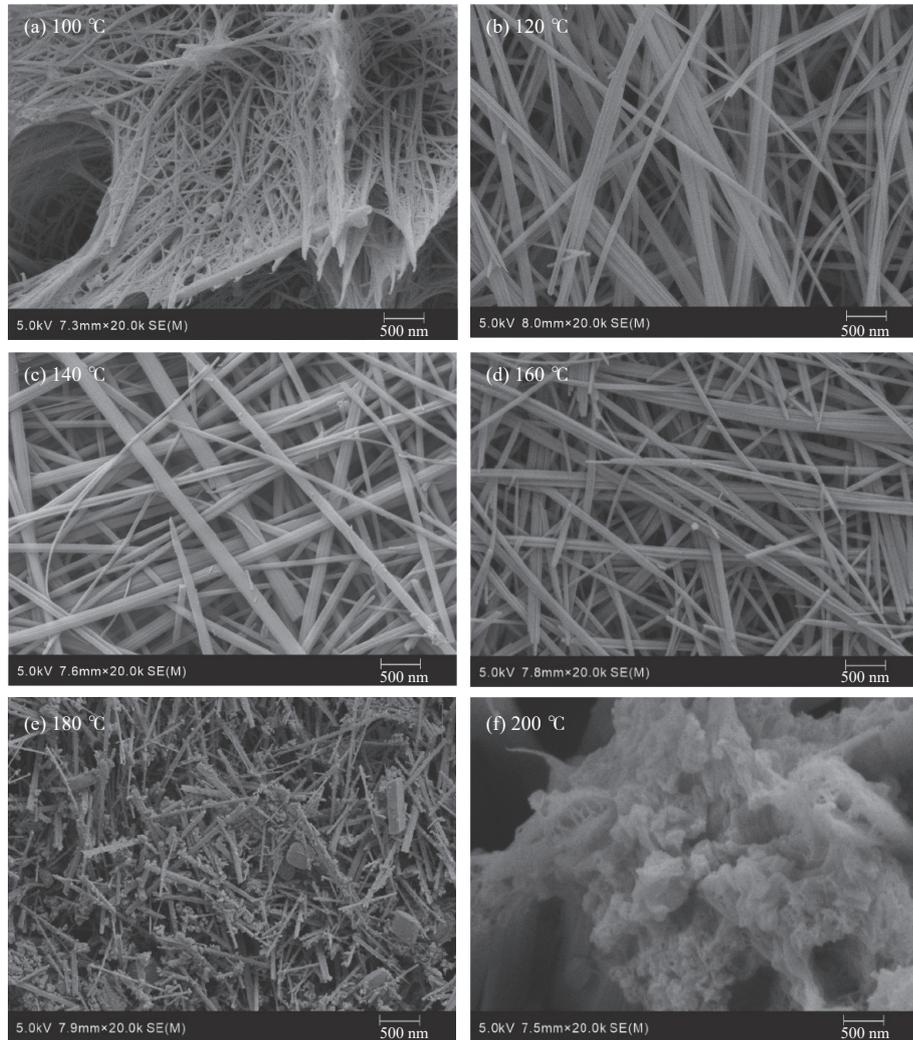


图 5 pH 值为 9.5 时不同温度条件下反应 12h 合成片钠铝石晶体的 SEM 图

Fig.5 SEM images of synthesized dawsonite crystals at Ph 9.5 at different temperatures for 12 hours

2.3 反应时间对片钠铝石人工合成的影响

在上述实验的基础上, 将实验时长缩短至 6 h, 该反应时长下合成片钠铝石的纯度与 12 h 下的大致相同, 即当 pH 值为 8.5~10.5, 温度为 100~180 °C, 均可得到纯相片钠铝石。为探究反应时长对片钠铝石形貌特征的影响, 本文分别选取了不同 pH 值, 140 °C 条件下反应 6 h 的产物进行扫描电镜观察(图 6)。当 pH 值为 8.5 时, 合成片钠铝石晶体直径 < 30 nm, 长度 > 3.5 μm, 晶体多聚集成束, 呈弯曲的纤维状, 分散性极差(图 6a); 当 pH 值为 9 时, 合成片钠铝石晶体形貌弯曲, 直径较小, 颗粒间距有所增大(图 6b); 当 pH 值为 9.5~10 时, 合成片

钠铝石晶体的形态变得平直, 呈针状状, 直径为 85~120 nm, 长度 > 3.5 μm, 晶体的分散性相有所提高(图 6c、d); 当 pH 值为 10.5 时, 晶体的直径最大, 均匀性和分散性均较好(图 6e)。整体来看, 与时长 12 h 相比(图 3), 反应时长 6 h 下产物的直径、分散性及均匀性随着 pH 值的增大均呈现出向好的趋势。

为了对比不同温度体系下 6 h 与 12 h 合成片钠铝石的形貌差异, 选取了 pH 值为 9.5 时, 不同温度的实验产物进行扫描电镜观察。结果显示, 不同时长下的合成产物的形貌特征相似(图 5、图 7), 当温度为 100 °C 时, 合成的片钠铝石有聚团现象, 晶体直径小, 晶体之间相互交织或黏合成束状, 分散

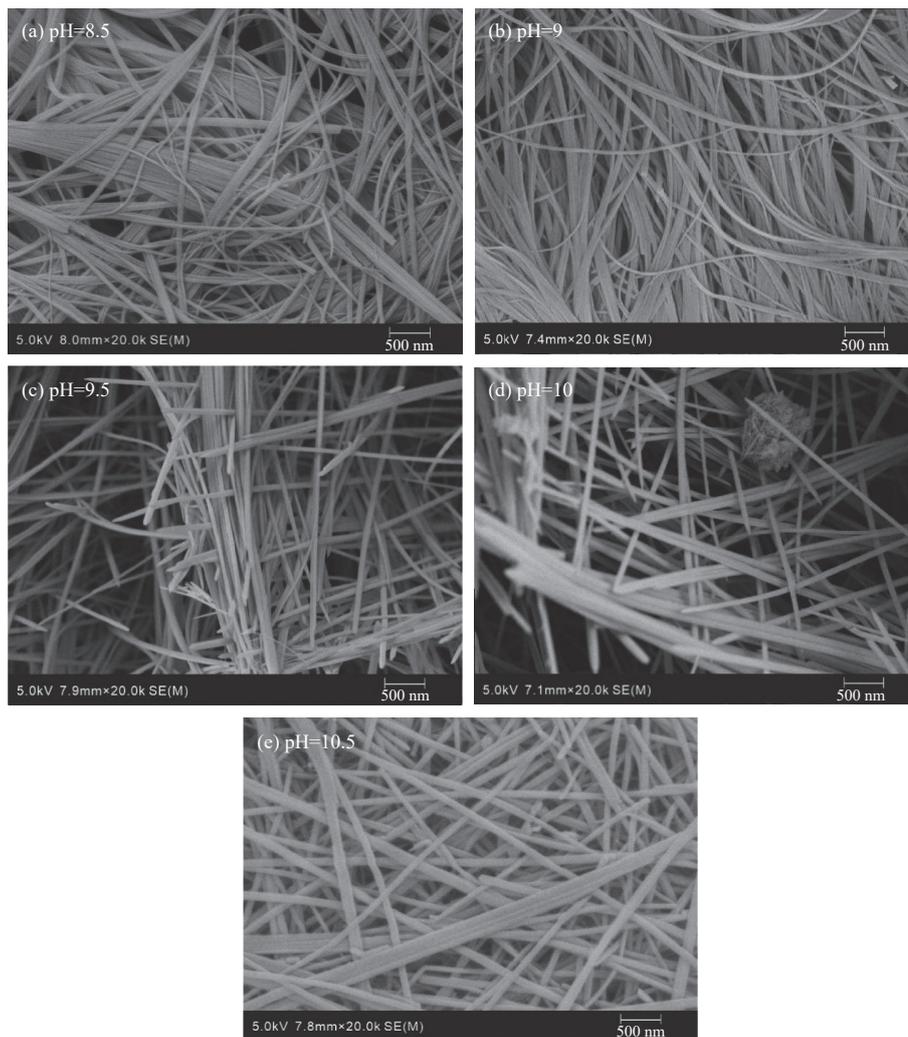


图6 140 °C 不同 pH 值反应 6 h 合成片钠铝石晶体的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of synthesized dawsonite crystals at different pH values at 140 °C for 6 hours

性极差(图 7a);当温度为 120~160 °C 时,合成的片钠铝石直径明显增大,为 80~100 nm,晶体平直,长度 >6 μm;在 140 °C 和 160 °C 时,合成的片钠铝石晶体分散性和均匀性明显提高,但该温度范围内的产物直径较 12 h 的小、分散性差(图 7b—d);当温度为 180 °C 时,合成的片钠铝石晶体直径大幅减小,整体形貌变差,晶体出现块状、颗粒状、片状以及不规则团聚状(图 7e);当温度为 200 °C 时,产物的形貌特征与 12 h 截然不同,该温度下的产物形貌具有多样性,产物的规整性极差,但产物尚未出现大面积溶解的现象(图 7f)。

2.4 片钠铝石最佳合成条件

2.4.1 pH 值对片钠铝石合成量的影响

在得到纯相片钠铝石的基础上,对不同 pH 值条件下的产物质量进行分析发现,片钠铝石的合成量随着 pH 值的增大呈先增多后减少的趋势(表 2)。

相同温度下,在 pH 值为 8.5~9.5,片钠铝石质量随 pH 值增大而逐渐增多;当 pH 值增大至 10~10.5 时,生成的片钠铝石质量逐渐减少。任意温度条件下,当 pH 值在 9.5 时均可得到最大合成质量的片钠铝石,其质量范围为 1.43~1.61 g; pH 值为 9 和 10 时的合成量仅次于 9.5。因此,在其他条件相同的情况下,要想得到质量较多的纯相片钠铝石,需将反应体系的初始 pH 值控制在 9~10。

2.4.2 温度对片钠铝石合成量的影响

在得到纯相片钠铝石的基础上,对不同温度下的产物质量进行分析发现,合成片钠铝石的质量随温度的升高呈先增多后减少的趋势(表 2)。当温度在 100~140 °C 时,生成的片钠铝石质量随温度的升高而逐渐增多,当温度升高至 160 °C 时,产物的合成量开始减少;当反应温度升高至 200 °C 时,生成的片钠铝石质量大幅度减少,甚至没有产物生成。温度在 120~160 °C 范围内获得产物质量较多;温

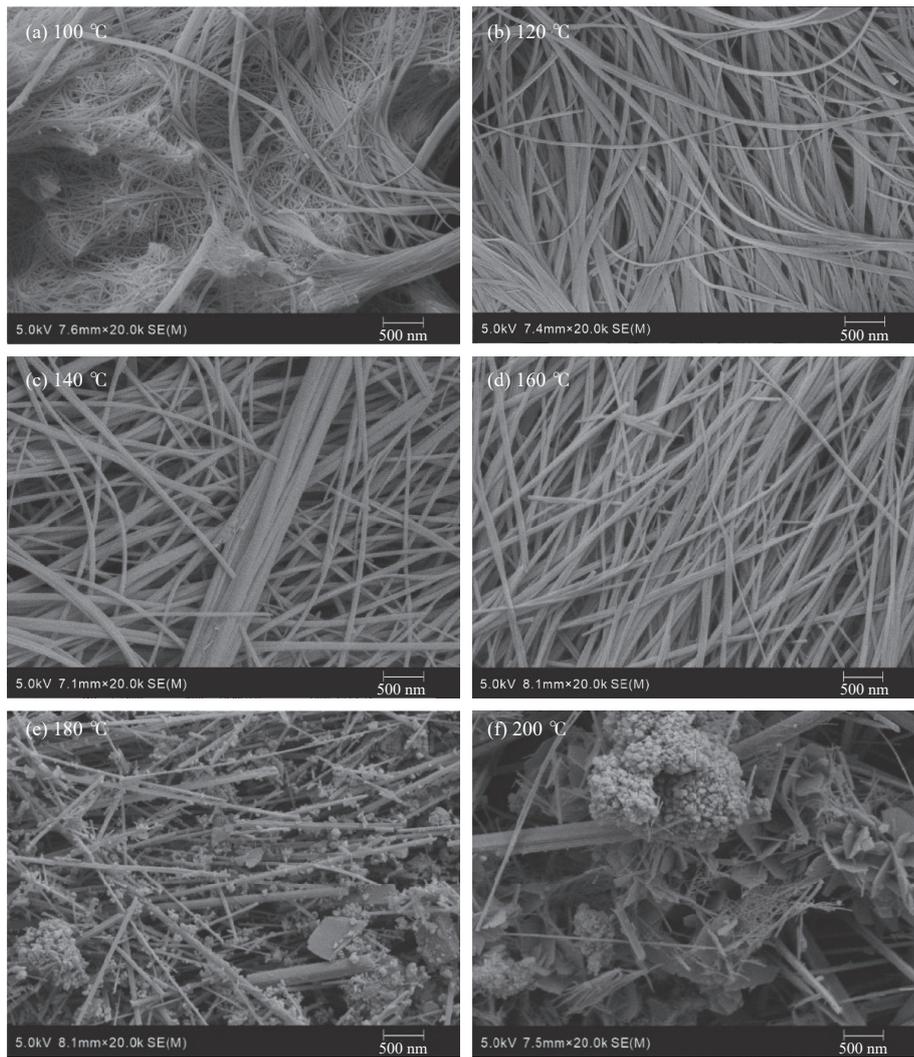


图 7 pH 值为 9.5 时不同温度下反应 6 h 合成片钠铝石晶体的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of synthesized dawsonite crystals at pH 9.5 at different temperatures for 6 hours

表 2 不同温度和 pH 值条件下反应 12 h 制得片钠铝石的质量

Table 2 Mass (g) of dawsonite prepared by 12 h reaction under different temperature and pH conditions

pH 值	片钠铝石的质量/g					
	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
8.5	1.22	1.25	1.25	1.19	1.01	0.3
9	1.35	1.45	1.48	1.39	1.19	0.4
9.5	1.43	1.57	1.61	1.49	1.21	0.4
10	1.31	1.36	1.38	1.38	0.96	0.35
10.5	0.97	1.08	1.08	1.0	0.56	-

注：“-”表示没有制得片钠铝石。

度为 200 °C 时, 合成产物质量总是最少, 可能是由于温度过高, 反应体系中的碳酸根离子和碳酸氢根离子大幅减少, 产物质量也随之减少。当反应温度为 140 °C 时, 片钠铝石的合成质量均最大, 在温度为 140 °C、pH 值为 9.5 时, 片钠铝石的合成量最大,

可达 1.61 g。因此, 要想合成剂量多的纯相片钠铝石, 应将反应温度控制在 120~160 °C。

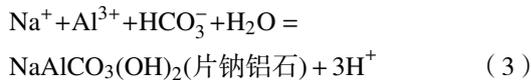
2.4.3 反应时长对合成量的影响

与化学试剂合成法不同, 在反应温度和 pH 值相同的情况下, 反应 6 h 得到的产物质量总体上与反应 12 h 得到的产物质量大致相同, 即反应时间的延长并没有促进产物质量的增加。因此, 利用 CO₂ 合成法时, 将反应时长控制为 ≥6 h, 就可以获得质量较多的纯相片钠铝石。

2.4.4 人工合成片钠铝石的最佳条件

片钠铝石的形成首先需要碳酸溶液, 大量 CO₂ 气体溶于水形成碳酸溶液, 此后, 在 Na⁺、Al³⁺ 的参与下形成片钠铝石, 其化学反应方程式为:





本文根据形成片钠铝石的化学方程式,通过摩尔质量(片钠铝石: 144 g/mol; CO₂: 44 g/mol)换算得出,每合成 1 g 纯相片钠铝石需要 0.31 g 的 CO₂ 参与。片钠铝石对 CO₂ 的固化量与其合成量的趋势一致,即相同条件下,CO₂ 的固化量随着 pH 值的增大、温度的升高,均呈先增多后减少的趋势,在 140 °C、pH 值为 9.5 的条件下,片钠铝石对 CO₂ 的固化量达到最大。

本文利用 CO₂ 气体溶解度回归方程式^[39]估算不同温度下 CO₂ 的溶解度,结合片钠铝石对 CO₂ 的固化量,得出了不同实验条件下的 CO₂ 固化率,如公式(4)(5):

$$S = 29.25405 + 0.21188p + 0.00016p^2 - 0.07848t + 0.00014t^2 - 0.0002M + 1.61 \times 10^{-6}pM - 1.3 \times 10^{-8}p^2M \quad (4)$$

$$R = G/S \quad (5)$$

式中: S 为 CO₂ 溶解度, g/L;

p 为压力, MPa(由于实验中的 CO₂ 过量,此处 p 取 5 MPa);

t 为温度, °C;

M 为溶液的矿化度, g/L(实验溶液的矿化度约为 30 g/L);

R 为 CO₂ 固化率, %;

G 为不同实验条件下片钠铝石对 CO₂ 的固化量, g。

利用上述公式可知不同实验条件下片钠铝石对 CO₂ 的固化率(表 3),任意温度下, pH 值为 9.5 时的 CO₂ 固化率总是最好,多在 9% 以上;温度为 140 °C 时的固化率普遍较高,当温度到达 180 °C 时,因 CO₂ 溶解度降低,反应后所得片钠铝石质量减少,

表 3 不同实验条件下片钠铝石对 CO₂ 的固化率

Table 3 Solidification rate of dawsonite on CO₂ under different experimental conditions

pH值	CO ₂ 固化率/%					
	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
8.5	7.97	8.51	8.84	8.67	7.49	2.51
9	8.81	9.82	10.20	10.07	9.18	2.97
9.5	9.22	10.51	11.33	10.77	9.18	2.97
10	8.60	9.17	9.76	10.10	7.25	2.72
10.5	6.30	7.21	7.48	7.26	4.11	-

注:“-”表示CO₂固化率趋近于0。

因而 CO₂ 的固化率也大幅下降。当反应体系的温度为 140 °C、pH 值为 9.5 时, CO₂ 固化率最高,可达 11.33%。

综上所述,温度为 140 °C、pH 值为 9.5 的实验条件是人工合成片钠铝石的最佳条件,也是 CO₂ 固化率最高的条件。在 CO₂ 地质埋存过程中,可以参考该实验条件作为埋存场址选择的地质背景,甚至可以在埋存过程中加入适量的碱性流体,以提高 CO₂ 的固化率,为实现安全、稳定的地质埋存提供借鉴。

3 结论与建议

(1)当 pH 为 9~10.5 时,均产出纯相片钠铝石,随着 pH 值的增加,片钠铝石的合成量呈先增多后减少的趋势,晶体形状多为绳状和柱状,晶体规整性、分散性及均匀性最好,当 pH 值为 9.5 时可合成质量最多的片钠铝石。

(2)当反应温度为 120~160 °C 时,均可产出纯相片钠铝石,随着温度的升高,合成片钠铝石的质量呈先增多后减少的趋势,结晶程度逐渐变好,粒径变粗,晶体规整性、分散性及均匀性好,当温度为 140 °C 时可合成质量最多的片钠铝石。

(3)当反应温度和 pH 值相同的情况下,反应 6 h 得到的产物质量与 12 h 基本一致,将反应时长控制为 ≥6 h,就可以获得质量较多的纯相片钠铝石。

(4)通过计算不同实验条件下片钠铝石对 CO₂ 的固化量,发现温度为 140 °C、pH 值为 9.5 的实验条件是人工合成片钠铝石的最佳条件,也是 CO₂ 固化率最高的条件。后续的研究将通过进一步缩短反应时间来研究片钠铝石对 CO₂ 的固化量,逐步探索出更加合适的反应时长,提高 CO₂ 的固化率。在 CO₂ 地质埋存过程中,可以参考该实验条件作为埋存场址选择的地质背景,为实现安全、稳定的地质埋存提供借鉴。

参考文献:

- [1] DANIELS J. Accelerating CCS 2023-2027: five years plan[R]. Canberra: Global Carbon Capture and Storage Institute, 2022.
- [2] ZERAI B, SAYLOR B Z, MATISOFF G. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(2): 223-240.
- [3] BENSON S M, COLE D R. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations[J]. *Elements*, 2008, 4(5): 325-331.

- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change Global warming of 1.5 °C[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2022.
- [5] QIU Y, LAMERS P, DAI O G L O U V, et al. Environmental trade-offs of direct air capture technologies in climate change mitigation toward 2100[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3635.
- [6] SHU D Y, DEUTZ S, WINTER B A, et al. The role of carbon capture and storage to achieve net-zero energy systems: trade-offs between economics and the environment[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 178: 113246.
- [7] International Energy Agency. Zero by 2050: a roadmap for global energy sector[R]. Paris: International Energy Agency, 2011.
- [8] LIU S Q, LIU T, ZHENG S J, et al. Evaluation of carbon dioxide geological sequestration potential in coal mining area[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2023, 122: 103814.
- [9] LOHUIS J O. Carbon dioxide disposal and sustainable development in the Netherlands[J]. *Energy Conversion and Management*, 1993, 34(9/11): 815-821.
- [10] BACHU S, GUNTER W D, PERKINS E H. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping[J]. *Energy Conversion and Management*, 1994, 35(4): 269-279.
- [11] WARD C R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50(1/4): 135-168.
- [12] ALCALDE J, FLUDE S, WILKINSON M, et al. Estimating geological CO₂ storage security to deliver on climate mitigation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2201.
- [13] LANE J, GREIG C, GARNETT A. Uncertain storage prospects create a conundrum for carbon capture and storage ambitions[J]. *Nature Climate Change*, 2021, 11(11): 925-936.
- [14] ALSHAMMARI A, LAKSHMI V, BRANTLEY D, et al. Simulation of carbon dioxide mineralization and its effect on fault leakage rates in the South Georgia rift basin, southeastern US[J]. *Heliyon*, 2022, 8(6): e09635.
- [15] HEPBURN C, ADLEN E, BEDDINGTON J, et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 87-97.
- [16] SNÆBJÖRNSDÓTTIR S Ó, SIGFÚSSON B, MARIENI C, et al. Carbon dioxide storage through mineral carbonation[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1(2): 90-102.
- [17] MADHAV D, COPPITERS T, JI Y, et al. Amino acid promoted single-step carbon dioxide capture and mineralization integrated with polymer-mediated crystallization of carbonates[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 415: 137845.
- [18] ZHANG G R, LU P, HUANG Y, et al. Investigation of mineral trapping processes based on coherent front propagation theory: a dawsonite-rich natural CO₂ reservoir as an example[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 110: 103400.
- [19] XU T, APPS J A, PRUESS K. Numerical simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep aquifer[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(6): 917-936.
- [20] XU T, APPS J A, PRUESS K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system[J]. *Chemical Geology*, 2005, 217(3/4): 295-318.
- [21] 刘娜. 砂岩对 CO₂ 的矿物捕获能力: 来自松辽盆地南部红岗地区含片钠铝石砂岩的约束 [D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- LIU N. Mineral trapping capacity estimation of CO₂ in sandstones: constraints from the dawsonite-bearing sandstone in Honggang, southern part of Songliao Basin[D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [22] 周冰. 火山碎屑岩的 CO₂ 矿物圈闭潜力研究: 天然类似物与实验室实验约束 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- ZHOU B. The potential capacity of CO₂ mineral trapping in pyroclastic rock: constraints from natural analogue and experiments[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [23] QU X L, LIU N L. Geology record of mantle-derived magmatogenic CO₂ gas in the northeastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 31(1): 61-67.
- [24] QU X Y, CHEN X, YU M, et al. Mineral dating of mantle-derived CO₂ charging and its application in the southern Songliao Basin, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 68: 19-28.
- [25] AHMAD A, WHEAT T A, CANADAY J D, et al. Processing and characterization of Na and (Na-K) beta-beta “alumina ceramics” [J]. *Solid State Ionics*, 1994, 68(3/4): 233-241.
- [26] 范蕾蕾, 叶俊伟, 李鑫, 等. NaAl(OH)₂CO₃ 阻燃晶须的水热合成及其阻燃性能 [J]. *功能材料*, 2009, 40(9): 1580-1583.
- FAN L L, YE J W, LI X, et al. Hydrothermal synthesis and flame-retardant properties of NaAl(OH)₂CO₃ whiskers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(9): 1580-1583.
- [27] STOICA G, ABELLÓ S O N, PÉREZ-RAMÍREZ J. Na-dawsonite derived aluminates for DMC production by transesterification of ethylene carbonate[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 365(2): 252-260.
- [28] JUN C, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Properties of dawsonite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(4): 936-942.
- [29] LI X B, LIU N, ZHOU Q S, et al. Dawsonite preparation by deep carbonation decomposition of spent liquor from carbonation of sodium aluminate solutions[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, 47(1): 20-25.
- [30] HERNANDEZ M J, ULIBARRI M A, CORNEJO J, et al. Thermal stability of aluminium hydroxycarbonates with monovalent cations[J]. *Thermochimica Acta*, 1985, 94(2): 257-266.
- [31] KEENAN F J, HOWATSON J, SMITH J W. Thermal behavior of dawsonite[R]. Laramie: Laramie Energy Technology Center, 1980.
- [32] STOICA G, PÉREZ-RAMÍREZ J. Stability and inter-conversion of synthetic dawsonites in aqueous media[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(24): 7048-7058.
- [33] PITTSCH I, GEBNER W, BRÜCKNER A, et al. Synthesis and characterization of Fe₂O₃ containing aluminas by thermal decomposition of modified ammonium dawsonite[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry*, 2001, 11(10): 2498-2503.
- [34] WU H T, SONG B, SUN Y, et al. Data mining technology in novel method for synthesis of sodium aluminium carbonate hydroxide[J]. *CIESC Journal*, 2006, 57(5): 1236-1241.
- [35] 姜求宇, 吴文伟, 廖森, 等. 室温固相合成纳米碱式碳酸钠铝[J]. *应用化工*, 2005, 34(2): 99-101.
- JIANG Q Y, WU W W, LIAO S, et al. Preparation of nano basic sodium aluminum carbonate by room temperature solid state reaction[J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(2): 99-101.
- [36] BÉNÉZETH P, PALMER D A, ANOVITZ L M, et al. Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: implications for mineral trapping of CO₂[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(18): 4438-4455.
- [37] YANG Q H, LI D D, ZHUANG F C, et al. Transformation mechanism in preparation of pseudo-boehmite by NaAlO₂-CO₂ method[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1997, 18(6): 478-482.
- [38] 曲希玉, 李倩, 闫振, 等. 固碳矿物—片钠铝石的最佳水热合成条件[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2023, 47(3): 27-34.
- QU X Y, LI Q, YAN Z, et al. Optimum hydrothermal synthesis conditions of carbon fixing mineral-dawsonite[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2023, 47(3): 27-34.
- [39] 范泓澈, 黄志龙, 袁剑, 等. 高温高压条件下甲烷和二氧化碳溶解度试验[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2011, 35(2): 6-11, 19.
- FAN H C, HUANG Z L, YUAN J, et al. Experiment on solubility of CH₄ and CO₂ at high temperature and high pressure[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2011, 35(2): 6-11, 19.

Carbon sequestration research of synthesizing dawsonite using CO₂ under different experimental conditions

QU Xiyu^{1,2,3,4,5*}, WEN Jingkai¹, YUAN Yong^{2,3,4,5,6}, SHI Kaiteng¹, CHEN Tiexin¹

(1 College of Earth Science and Technology, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2 Qingdao Key Laboratory of Offshore CO₂ Geological Storage, Qingdao 266237, China; 3 Qingdao Engineering Research Center of Offshore CO₂ Geological Storage, Qingdao 266237, China; 4 Shandong Engineering Research Center of Offshore CO₂ Geological Storage, Qingdao 266237, China; 5 Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China; 6 Qingdao Institute of Marine Geology, China Geology Survey, Qingdao 266237, China)

Abstract: Mineral trapping of CO₂ is the most durable and stable form of geological storage. As a natural CO₂ tracer mineral, the formation of dawsonite is closely related to CO₂ infusion, and it also be an important carbon fixation mineral for CO₂ geological storage. The condition of massive and stable presence of dawsonite in geological background is a key issue that constrains the CO₂ mineralization capture, and is also an important influencing factor in the search for CO₂ geological burial sites. To explore the conditions for the rapid synthesis of dawsonite with CO₂, we conducted comparative experiments for three main influencing factors of temperature (100/120/140/160/180/200 °C), pH (8.5/9/9.5/10/10.5), and reaction time (6/12 h). Based on scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis was conducted to clarify the optimal conditions for the synthesis of dawsonite. The experiments suggested that in the range of pH 8.5–10.5 and temperature 100–180 °C, the products were all pure dawsonite, and the synthesis amount showed a trend of increasing and then decreasing with the increase of pH and temperature. At 200 °C, the crystallinity of dawsonite decreased and the content of pseudo boehmite increased. The prolongation of reaction time did not have an obvious promotion effect on the quality of the products, and the prolongation of reaction time at 200 °C would accelerate the dissolution of dawsonite instead. Overall, 140 °C and pH 9.5 are the best conditions for the synthesis of dawsonite from carbon dioxide and probably the ideal conditions for geological sequestration of carbon dioxide.

Key words: dawsonite; CO₂-water-rock interaction; hydrothermal synthesis; optimal conditions; CO₂ mineral sequestration