

## 焙烧温度对硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 的影响

绳昊<sup>1</sup>, 吕莉<sup>1</sup>, 梁斌<sup>1</sup>, 李春<sup>1</sup>, 袁博<sup>1</sup>, 叶龙泼<sup>1</sup>, 岳海荣<sup>1</sup>,  
王昱飞<sup>2</sup>, 朱家骅<sup>1</sup>, 谢和平<sup>2</sup>

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 四川大学 CCUS 与 CO<sub>2</sub> 矿化利用研究中心, 四川 成都 610065)

**摘要:**基于 CO<sub>2</sub> 矿化利用(CMU)的学术思想,提出了钾长石与氯化钙或硫酸钙焙烧提钾/提钾渣矿化固定 CO<sub>2</sub> 的技术路线。但是这两种路线得到提钾渣中硅酸钙(主要物相是硅灰石 CaSiO<sub>3</sub> 和假硅灰石 Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) 矿化 CO<sub>2</sub> 活性有很大的差异。本文考察了焙烧温度对硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 的影响,结果表明,未焙烧硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 转化率达到 95%,随着焙烧温度的升高,硅酸钙的转化率逐渐降低,由 900℃ 的 82% 逐渐降至 1300℃ 的 48%。XRD 分析表明,焙烧处理使硅灰石逐渐转化成为更易于与 CO<sub>2</sub> 反应的假硅灰石;SEM 观察发现,焙烧导致非晶态的硅酸钙颗粒晶化与烧结,比表面积显著地降低。上述两种相反的影响中,比表面积降低的不利因素占据了主导,从而降低了硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 反应的活性。

**关键词:**CO<sub>2</sub> 矿化;硅灰石;假硅灰石

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.05.019

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)05-0076-05

众所周知,化石燃料燃烧产生的 CO<sub>2</sub> 排放是导致全球变暖的最主要因素。根据英国丁铎尔气候变化研究中心的报告,2013 年全球二氧化碳排放量达到 360 亿 t<sup>[1]</sup>,其中我国 CO<sub>2</sub> 排放量为 95.2 亿 t,比 2012 年增加 4.2%,占世界 CO<sub>2</sub> 排放量的 26.4%。如何减少 CO<sub>2</sub> 排放,更加有效地缓解温室效应,已成为世界各国亟待解决的重要问题。

目前,大规模处理 CO<sub>2</sub> 的方法主要有地质封存、海洋封存和 CO<sub>2</sub> 矿化三种方法<sup>[2]</sup>。地质封存和海洋封存存在一些不确定的风险,如地质灾害、水源污染以及 CO<sub>2</sub> 逃逸等<sup>[3]</sup>。而 CO<sub>2</sub> 矿化主要是利用碱土金属化合物与之生成可以在自然界稳定存在的碳酸盐,这是一种安全、稳定的 CO<sub>2</sub> 固定方法。目前,国内外主要研究采用大宗含钙镁的天然矿石,比如镁橄榄石<sup>[4]</sup>、蛇纹石<sup>[5]</sup>、硅灰石<sup>[6-8]</sup>等,以及大宗含钙镁工业固废,比如钢渣<sup>[9]</sup>等固定 CO<sub>2</sub>;另外,通常天然矿物的矿化反应速度较慢,为强化反应,可以采用高温热活化及酸碱活化等方法预处理矿物,提高其

矿化反应活性<sup>[10-11]</sup>。

四川大学提出了一种钾长石矿化 CO<sub>2</sub> 联产钾肥的 CCU 新方法<sup>[12]</sup>,即采用纯碱生产副产固废氯化钙与天然钾长石在 800~900℃ 下高温反应,焙烧料经水浸,钾的提取率达到 90% 以上,所得提钾渣用于矿化 CO<sub>2</sub>,矿化率(CO<sub>2</sub> g/钾长石 g)达到 13% 以上<sup>[13]</sup>。研究表明,提钾渣中参与矿化反应的主要物相是硅酸钙(包括硅灰石 CaSiO<sub>3</sub> 和硅灰石的高温转化晶型假硅灰石 Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>[14]</sup>),按此计算,硅酸钙中钙的转化率约为 45%<sup>[15]</sup>。王超等<sup>[16]</sup>采用湿法磷酸生产副产磷石膏代替氯化钙与天然钾长石反应,1200℃ 的提钾率达 87% 以上,但提钾渣的 CO<sub>2</sub> 矿化率仅为 7% 左右,折合硅酸钙中钙的转化率约为 20%。XRD 分析表明,提钾渣中的假硅灰石并未全部被转化。Huijgen 等<sup>[17]</sup>对天然硅灰石在温度 25~225℃、CO<sub>2</sub> 压力 0.1~4.0 MPa 条件下的矿化 CO<sub>2</sub> 行为及反应机理进行了深入的研究,确定的优化反应条件为:硅灰石粒度 < 38 μm,反应温度 200℃,CO<sub>2</sub>

收稿日期:2015-02-05

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(21236004,21336004);国家科技支撑项目(2013BAC12B03);教育部 CCUS-CO<sub>2</sub> 矿化利用科技攻关项目

作者简介:绳昊(1990-),男,在读硕士研究生。

通讯作者:李春(1965-),男,教授,主要从事化工冶金、无机化工和材料制备等领域的新技术与新工艺开发。E-mail:lic@scu.edu.cn

分压 2 MPa, 反应 15 min 硅酸钙的转化率达到 70%。Tai 等<sup>[7]</sup> 系统研究了在 CO<sub>2</sub> 超临界条件下工艺参数对天然硅灰石矿化 CO<sub>2</sub> 的影响, 他们采用添加 NaHCO<sub>3</sub> 作为助剂, 在 CO<sub>2</sub> 压力 8.6 MPa、温度 110℃ 下反应 6 h, 硅灰石转化率达到 90%。

可以看出, 天然的硅酸钙与不同工艺及温度处理获得的硅酸钙(假硅灰石)矿化 CO<sub>2</sub> 的反应活性有所很大区别, 为解释这一现象, 本文拟对高温处理后的硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 的反应活性进行研究。

## 1 试 验

### 1.1 试验原料

试验所用硅酸钙(AR)为天津光复精细化工研究所生产, 将原料置于管式炉中, 分别在 900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃ 下空气气氛中焙烧 1 h, 冷却, 研磨后过 0.074 mm 筛子, 然后置于干燥器中备用。硅酸钙主要化学成分为 CaO 21.01%、SiO<sub>2</sub> 55.14%、Na<sub>2</sub>O 0.82%、H<sub>2</sub>O 23.03%。矿化所用 CO<sub>2</sub> 为旭源气体生产, 纯度为 98%。

### 1.2 试验方法

未焙烧及焙烧预处理的硅酸钙的 CO<sub>2</sub> 矿化试验在高压釜(CJF-0.25, 河南巩义, 中国)中进行。试验时, 在容积为 250 mL 高压釜钛合金内胆中加入 60 mL 去离子水和 1 g 硅酸钙, 搅拌并同时加热, 在温度达到 50℃ 后通入 2 MPa 的 CO<sub>2</sub>, 然后快速加热至 150℃, 开始计时, 保温反应 1 h 后, 自然冷却, 待釜内温度下降到 95℃ 时开始缓慢泄压, 开启高压釜, 取出悬浮液, 过滤, 滤渣于 120℃ 干燥 2 h, 所得 CO<sub>2</sub> 矿化渣用于表征及测定硅酸钙转化率。

将矿化渣分别在 400℃ 和 850℃ 下煅烧 1 h, 每次煅烧后测量渣的重量, 硅酸钙转化率采用如下公式计算:

$$\text{硅酸钙转化率} = \frac{(M_2 - M_3) \div 44}{M_1 \times \alpha \div 56} \times 100\%$$

其中:  $M_1$ ——矿化渣的质量;

$\alpha$ ——矿化渣中氧化钙的含量;

$M_2$ ——400℃ 灼烧 1 h 后矿化渣质量;

$M_3$ ——850℃ 灼烧 1 h 后矿化渣质量;

### 1.3 分析及表征

硅酸钙、矿化渣中钙采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在 1000℃ 下熔融、盐酸浸取后, 用 EDTA 滴定测定<sup>[18]</sup>。

硅酸钙及矿化渣的物相组成采用 XRD (Fangyuan DX-2700, 丹东, 中国)测定, 采用 Cu 靶, 石墨单色管, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步长 0.03。

采用 SEM (FEI InspectF, 荷兰)对硅酸钙及矿化渣形貌进行观察, 加速电压为 20 kV。采用日本 Hitachi V-450 型扫描电镜与 ThermoElectron V 4105 型 X 射线能谱仪 (EDX) 联用进行元素含量分析, 激发电压 20 kV。

采用 KBr 压片法制备试样, 采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪分析试样特征振动吸收峰的位置。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度焙烧后硅酸钙的表征分析

图 1 是原料硅酸钙的红外光谱图, 可以看出在 1000 cm<sup>-1</sup> 有一明显宽峰, 此峰归属于硅酸盐的特征振动<sup>[19]</sup>, 结合 EDS 元素分析, 可知此物质为硅酸钙。对不同温度焙烧下硅酸钙进行了 XRD 分析, 结果见图 1。

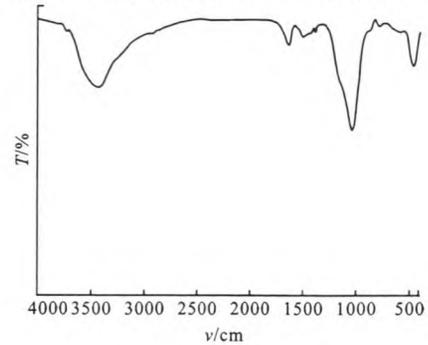
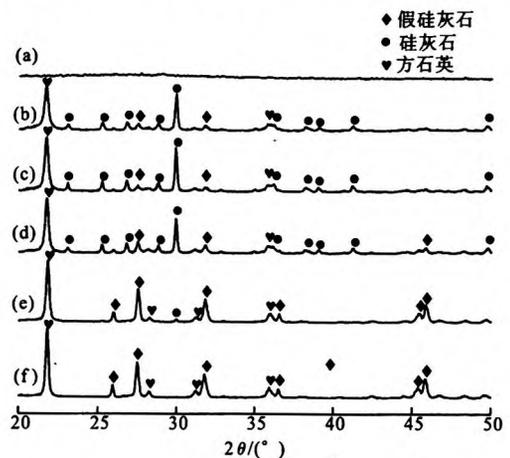


图 1 原料的硅酸钙 IR

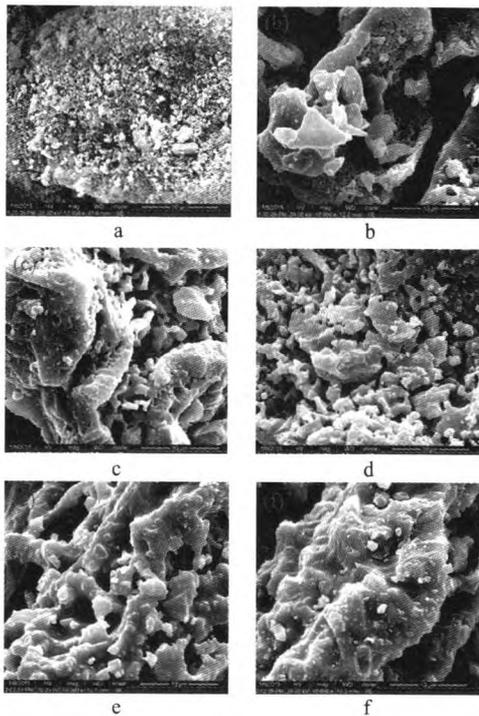
Fig. 1 IR pattern of the un-calcined calcium silicate



(a) 未焙烧, (b) 900℃, (c) 1000℃, (d) 1100℃, (e) 1200℃, (f) 1300℃

图 2 不同焙烧温度硅酸钙 XRD

Fig. 2 XRD spectra of the calcium silicate calcined at different temperatures



(a) 未焙烧, (b) 900℃, (c) 1000℃, (d) 1100℃, (e) 1200℃, (f) 1300℃

图3 不同焙烧温度硅酸钙 SEM

Fig. 3 SEM of the calcium silicate calcined at different temperatures

可以看出,未焙烧硅灰石为非晶态结构,当焙烧温度在 900 ~ 1100℃ 时,硅酸钙中主要物相为 SiO<sub>2</sub>、硅灰石 (CaSiO<sub>3</sub>) 以及随着温度升高逐渐增加的假硅灰石 (Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>),但是 Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 衍射峰并不强。当温度超过 1200℃ 时,硅灰石物相几乎完全消失,主要物相为 Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 与 SiO<sub>2</sub>。

图 3 是原料及不同温度焙烧后硅酸钙的 SEM 图。可以看出,未处理的原料疏松多孔,绝大部分颗粒尺寸 < 1 μm,具有较高的比表面积。而经 900℃ 以上高温处理后,硅酸钙颗粒明显地由于高温晶化及烧结作用而长大,大部分颗粒尺寸 > 2 μm,且表面光滑、致密。在 1000 ~ 1100℃ 时,硅酸钙颗粒表面出现一定程度的熔融烧结现象。继续升温至 1200℃,烧结更为明显,并出现较大的熔融体。当温度到达 1300℃ 时,颗粒表面已基本无肉眼可见的空隙,比表面积显著地降低。

2.2 焙烧温度对硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 的影响

固定 CO<sub>2</sub> 矿化反应温度 150℃,时间 1 h,CO<sub>2</sub> 初始压力 2 MPa,搅拌转速 700 r/min,对不同温度焙烧后硅酸钙进行 CO<sub>2</sub> 矿化反应试验,结果见图 4。

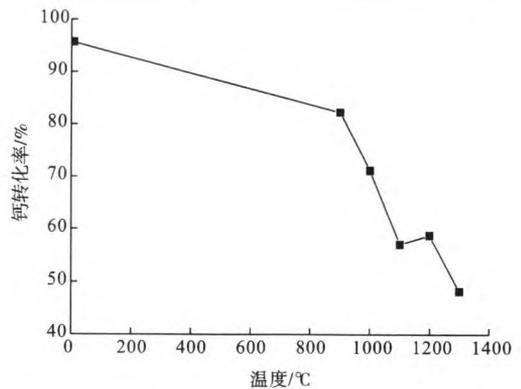
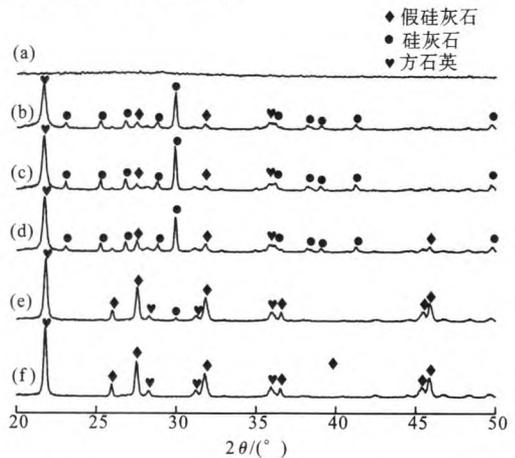


图4 焙烧温度对硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 的影响

Fig. 4 Effect of calcination temperature of calcium silicate on mineralization of CO<sub>2</sub>

可以看出,随着焙烧温度的提高,硅酸钙的转化率逐渐降低。原料硅酸钙的转化率高达 95%,900℃ 焙烧后降至 82% 左右,而在 1300℃ 焙烧后仅为 48% 左右。

对不同焙烧温度硅酸钙矿化 CO<sub>2</sub> 渣也进行了 XRD 分析,结果见图 5。



(a) 未焙烧, (b) 900℃, (c) 1000℃, (d) 1100℃, (e) 1200℃, (f) 1300℃

图5 不同焙烧温度硅酸钙的 CO<sub>2</sub> 矿化渣的 XRD

Fig. 5 XRD spectra of the calcium silicate calcined at different temperatures

可以看出,矿化渣中均有碳酸钙物相出现。900℃ 焙烧硅酸钙的矿化渣中晶态的硅灰石与假硅灰石基本消失;而到 1000 ~ 1100℃ 时,仍有少量硅酸钙(硅灰石物相)未被矿化;继续升温至 1200 ~ 1300℃ 时,有更多的硅酸钙(假硅灰石物相)未被矿化,上述变化规律与图 4 的结果相符。

根据矿化前后物相变化,本研究中矿化反应可以表示为:

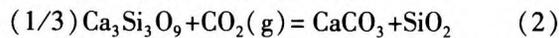
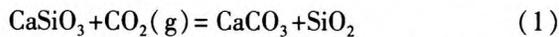
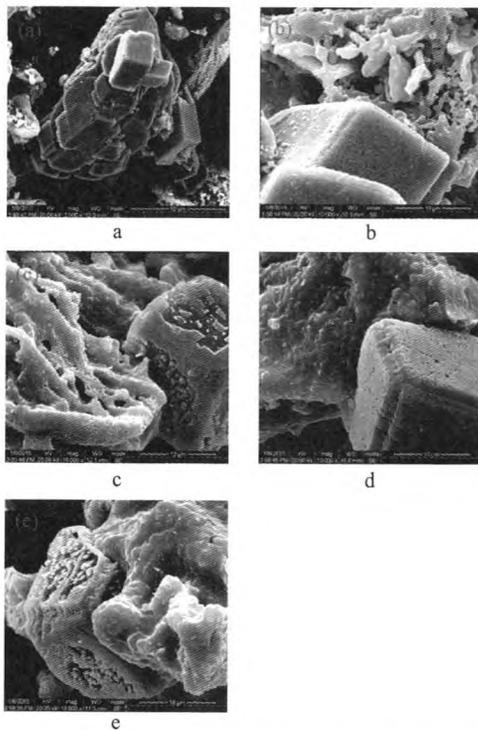


图6是不同焙烧温度硅酸钙的CO<sub>2</sub>矿化渣的SEM图。可以看出,矿化后出现了规则的长方体晶体物相,这是矿化产物碳酸钙的物相<sup>[17]</sup>,在900℃焙烧硅酸钙的CO<sub>2</sub>矿化渣中出现较多碳酸钙晶体,而经更高温度处理的硅酸钙的矿化渣中除了碳酸钙晶体外,也有大量的高温熔融体,显然这种熔融体是由二氧化硅包裹未反应的硅灰石和假硅灰石所致,从而导致硅酸钙转化率下降。

采用HSC 5.0软件(芬兰Outotec公司商业)对反应(1)和(2)在CO<sub>2</sub>压力为2 MPa、温度423 K下作热力学计算,其反应的标准生成自由能变化分别为-30 kJ/mol、-1140 kJ/mol,这说明假硅灰石比硅灰石具有更大的CO<sub>2</sub>矿化反应趋势。

综合上述研究结果,随着焙烧温度升高,硅酸钙矿化CO<sub>2</sub>的速度逐渐下降,这是由于尽管高温焙烧使硅灰石逐渐转化成为更易于与CO<sub>2</sub>反应的假硅灰石,但是由于高温晶化与烧结作用,导致颗粒比表面积降低以及杂相二氧化硅的包裹,从而显著地降低了气液固多相反应的相界面面积。



(a)900℃,(b)1000℃,(c)1100℃,(d)1200℃,  
(e)1300℃

图6 不同焙烧温度硅酸钙的矿化渣的SEM

Fig. 6 SEM of the calcium silicate calcined at different temperatures

### 3 结 论

不同温度焙烧处理后的硅酸钙CO<sub>2</sub>矿化反应结果表明,随着焙烧温度的升高,硅酸钙的转化率由未焙烧的95%降至900℃的82%,再逐渐降至1300℃的48%。虽然XRD结果表明,随着焙烧处理温度的升高,硅灰石逐渐转化成为更易于与CO<sub>2</sub>反应的假硅灰石,但是SEM表明,由于高温晶化与烧结作用,导致颗粒比表面积降低以及杂相二氧化硅的包裹,从而显著地降低了气液固多相反应的相界面面积。上述两种影响中,比表面积降低的不利因素占据了主导,从而降低了硅酸钙矿化CO<sub>2</sub>反应的活性。

### 参考文献:

- [1] Le Quéré C, Peters G P, Andres R J, et al. Global carbon budget 2013[J]. *Earth Syst. Sci. Data Discuss*, 2013, 6(2): 689-760.
- [2] Metz B, et al. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage[R/OL]. [2005-10-10]. <http://www.ipcc.ch>.
- [3] Metz B, Davidson O, De Coninck H C, et al. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change[J]. IPCC, Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, USA, 2005, 4.
- [4] O'Connor W K, Dahlin D C, Rush G E, et al. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2002, 19(DOE/ARC-2002-006).
- [5] Lackner K S. Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon[J]. *Annual review of energy and the environment*, 2002, 27(1): 193-232.
- [6] Huijgen W J J, Comans R N J. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review[R]. Energy research Centre of the Netherlands ECN, Petten (Netherlands), 2003.
- [7] Tai C Y, Chen W R, Shih S M. Factors affecting wollastonite carbonation under CO<sub>2</sub> supercritical conditions[J]. *AIChE journal*, 2006, 52(1): 292-299.
- [8] Daval D, Martinez I, Corvisier J, et al. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: experimental investigations and kinetic modeling[J]. *Chemical Geology*,

- 2009, 265(1):63-78.
- [9] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by steel slag carbonation [J]. Environmental science & technology, 2005, 39(24):9676-9682.
- [10] Maroto-Valer M M, Fauth D J, Kuchta M E, et al. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14):1627-1645.
- [11] 徐俊, 张军营, 潘霞, 等. CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化隔离实验初探 [J]. 化工学报, 2006, 57(10):2455-2458.
- [12] 谢和平, 王昱飞, 刘建锋, 等. 联产富钾溶液的 CO<sub>2</sub> 矿化方法 [P]. 中国专利: 201110382112.4, 201210189596.5, 201210188734.8.
- [13] 谢和平, 梁斌, 李春, 等. 一种生产氯化钾同时矿化固定 CO<sub>2</sub> 的方法 [P]. 中国专利: 201310558115.8.
- [14] Yang H, Prewitt C T. On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) [J]. American Mineralogist, 1999, 84:929-932.
- [15] Ye L, Yue H, Wang Y, et al. CO<sub>2</sub> Mineralization of Activated K-Feldspar + CaCl<sub>2</sub> Slag To Fix Carbon and Produce Soluble Potash Salt [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(26):10557-10565.
- [16] Wang C, Yue H, Li C, et al. Mineralization of CO<sub>2</sub> Using Natural K-Feldspar and Industrial Solid Waste to Produce Soluble Potassium [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19):7971-7978.
- [17] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(13):4242-4251.
- [18] GB/T 14506.3-2010, 硅酸盐岩石化学分析方法(第3部分): 二氧化硅量测定[S].
- [19] 梁冰, 李永生. 分析化学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2009.

## Effect of Calcinations Temperature on Mineralization of CO<sub>2</sub> with Calcium Silicate

Sheng Haoyi<sup>1</sup>, Lv Li<sup>1</sup>, Liang Bin<sup>1</sup>, Li Chun<sup>1</sup>, Yuan Bo<sup>1</sup>, Ye Longpo<sup>1</sup>,  
Yue Hairong<sup>1</sup>, Wang Yufei<sup>2</sup>, Zhu Jiahua<sup>1</sup>, Xie Heping<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China;

2. Center of CCUS and CO<sub>2</sub> Mineralization and Utilization, Chengdu, Sichuan, China)

**Abstract:** Based on the academic thought of carbon capture and utilization (CCU), a novel approach to extraction of potassium via high-temperature roasting of insoluble potassium feldspar with industrial waste calcium chloride or calcium sulfate, followed by carbonation of the potassium-depleted residue for sequestration of CO<sub>2</sub> was proposed in our previous studies. In these two studies, however, the reactivity for carbonation of calcium silicates (main phases wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) and pseudowollastonite (Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)) contained in the residues differed greatly. In this study, the effect of calcinations temperature of calcium silicate on its carbonation was examined. The results demonstrated that compared with 95% of the carbonation conversion of the un-calcined calcium silicate, the conversion declined rapidly to 82% and 48%, respectively, after calcinations at 900°C and 1300°C. The XRD analysis indicated that the calcium silicate transformed gradually from wollastonite to pseudowollastonite, which was easier to be carbonated than wollastonite, with the rising calcinations temperature. On the other hand, it was observed in SEM analysis that the calcinations resulted in the amorphous calcium silicate particles becoming crystalline and sintering, and the specific surface area remarkably decreasing. Among the two opposite effects, the decreasing specific surface area became dominant. Therefore, the calcium silicate reactivity for CO<sub>2</sub> sequestration was significantly reduced

**Keywords:** CO<sub>2</sub> sequestration; Wollastonite; Pseudowollastonite