

综述与专论

# 温室气体 CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定研究进展

包炜军<sup>1,2</sup>, 李会泉<sup>1</sup>, 张 懿<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院过程工程研究所绿色过程工程重点实验室, 北京 100080;

<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 将温室气体 CO<sub>2</sub> 以碳酸盐 (如 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>) 的固体形式永久储存起来, 即 CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定, 是减少大气中 CO<sub>2</sub> 含量, 解除温室效应的一种全新方法。从温室气体 CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定所需的原料、化学及热力学、反应动力学机理等方面, 分析了此种方法的特点, 同时评述了 CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定的 6 种典型工艺路线, 以及国外有关温室气体 CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定的研究热点。最后指出以工业固体废弃物为原料的间接工艺路线是温室气体 CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定的具有较好应用前景的技术途径。

**关键词:** 温室气体; 二氧化碳; 碳酸化; 矿物固定

中图分类号: TQ 127.1<sup>+3</sup>

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 01-0001-09

## Progress in carbon dioxide sequestration by mineral carbonation

BAO Weijun<sup>1,2</sup>, LI Huiquan<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; <sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** CO<sub>2</sub> sequestration by mineral carbonation, namely greenhouse gas CO<sub>2</sub> reacting with non-carbonate minerals to form geologically stable mineral carbonates, such as CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, is a new technology for the reduction of carbon dioxide emissions to the atmosphere. In this paper, the optional resources, chemistry, thermodynamics, reaction kinetics as well as mechanisms in the mineral CO<sub>2</sub> sequestration were analyzed. Moreover, six representative process routes as well as issues of topical interest regarding the investigation of mineral sequestration were reviewed. Finally, it was suggested that the integrated indirect process route using industrial solid residues should be a promising option for developing mineral sequestration.

**Key words:** greenhouse gas; carbon dioxide; carbonation; mineral sequestration

## 引 言

随着大量化石能源的消耗, 大气中 CO<sub>2</sub> 的含量逐年递增, 由温室气体 CO<sub>2</sub> 等所引起的温室效应也愈加加剧。全世界每年排放的 CO<sub>2</sub> 气体总量为 2.6 × 10<sup>10</sup> t, 其中由于大量化石能源使用所释放

的 CO<sub>2</sub> 量约占其总量的 77%<sup>[1]</sup>。为了遏制全球变暖趋势, 1997 年底, 第 3 次世界气候大会通过了限制温室气体排放的《京都议定书》, 对发达国家规定了温室气体减排的具体指标: 2008~2012 年期间, 38 个主要工业国的 CO<sub>2</sub> 等 6 种温室气体排放量须在 1990 年的基础上平均削减 5.2%; 2005

2006-06-13 收到初稿, 2006-09-13 收到修改稿。

联系人: 李会泉, 第一作者: 包炜军 (1981—), 男, 硕士。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20436050)。

Received date: 2006-06-13.

Corresponding author: LI Huiquan. E-mail: hqli@home.ipe.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20436050).

年《京都议定书》正式生效。国内外正在积极通过开发清洁能源实现 CO<sub>2</sub> 的源头减排；同时也在开展 CO<sub>2</sub> 大规模捕获、储存与固定的实验研究。

我国是世界上煤炭生产和消费大国，21 世纪主要能源仍然是煤炭，CO<sub>2</sub> 排放量已经位居世界第二，据预测 2025 年前后 CO<sub>2</sub> 排放量将超过美国，成为世界上 CO<sub>2</sub> 排放量最大的国家<sup>[2]</sup>。目前，新一轮的“后京都议定书”谈判已经启动，我国面临 CO<sub>2</sub> 减排的巨大压力，有必要开展 CO<sub>2</sub> 捕获、运输和储存的技术研究，建立具有资源特色的 CO<sub>2</sub> 减排技术体系，在国际科技竞争中处于主动地位。

CO<sub>2</sub> 大规模储存与固定是 CO<sub>2</sub> 减排的主要途径，主要包括地质储存、海洋储存以及矿物碳化固定<sup>[3]</sup>（表 1）。CO<sub>2</sub> 的矿物碳化固定是模仿了自然界中 CO<sub>2</sub> 的矿物吸收过程，即 CO<sub>2</sub> 与含有碱性或碱土金属氧化物的矿石反应，生成永久的、更为稳定的碳酸盐这样一系列过程。但在自然界，矿石碳化过程是自然发生的，过程非常缓慢。矿物碳化应用于 CO<sub>2</sub> 固定需要通过过程强化，加速 CO<sub>2</sub> 气体与被采掘矿石之间的化学反应，达到工业上可行的反应速率并使工艺流程更节能。本文从温室气体 CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定所需的原料、化学及热力学、反应动力学机理等方面，分析了此种方法的特点，同时评述了开展 CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定的 6 种典型工艺路线，以及国外有关温室气体 CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定的研究热点。最后指出开展温室气体 CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定的选择途径。

表 1 主要的 CO<sub>2</sub> 固定方法

Table 1 Carbon dioxide sequestration methods

Sequestration method	Characteristics
geological sequestration	storage in depleted oil fields, coal seams, gas fields and saline aquifers
ocean sequestration	direct injection into deep sea, or oceanic fertilization
mineral sequestration	conversion into mineral carbonation, such as CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub>

## 1 矿物碳化固定原料的选择

自然界中存在大量含有钙镁硅酸盐的矿石，如富含钙碱土金属的有硅灰石（CaSiO<sub>3</sub>）等，富含镁碱土金属的有镁橄榄石（Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>）、蛇纹石 [Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]、滑石 [Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]

等，这些钙镁硅酸盐矿石能够与 CO<sub>2</sub> 反应，生成稳定的碳酸盐。表 2<sup>[4-5]</sup> 列举了一些原料中 CaO/MgO 的含量以及固定（吸收）CO<sub>2</sub> 的能力。从表 2 中可以看出，对应着 R<sub>c</sub> 或 R<sub>CO<sub>2</sub></sub> 越小的原料，其吸收 CO<sub>2</sub> 的能力就越强。理论上，完全吸收 1 kg CO<sub>2</sub> 至少需要 1.8 kg 含镁的矿石，或者需要 3.6 kg 含钙的矿石，这是由于镁的摩尔质量小于钙的摩尔质量，每千克含镁硅酸盐矿石能够比含钙硅酸盐矿石吸收更多的 CO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>。Goldberg 等<sup>[7]</sup> 研究认为地球上可以用于 CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定的矿石原料的储量远远超过化石能源的储量，因而人类排放的 CO<sub>2</sub> 可以完全被矿物吸收掉<sup>[8]</sup>。此外，某些富含钙镁的固体废弃物，也可以作为 CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定的原料。这些固体废弃物主要包括钢铁渣、煤飞尘、废弃物的焚化炉灰、废弃的建筑材料以及某些金属冶炼过程中的尾矿等。每千克钢渣能够比矿石吸收更多的 CO<sub>2</sub>，可是其数量远没有矿石多。然而，利用钢渣等固体废弃物进行 CO<sub>2</sub> 的矿物碳化固定具有许多优点：首先固体废弃物来源丰富，能够大量获得，而且来源地也靠近 CO<sub>2</sub> 产生源，可以省去原料运输费用；其次这些固体废弃物颗粒较小，具有较高的反应活性及较快的反应速率，不需要研磨等原料预处理能耗；最后利用这些固体废弃物固定 CO<sub>2</sub> 的同时还可以回收贵重金属及其他高附加值产物，使得其经济成本降低<sup>[9-10]</sup>。

表 2 原料组成及其固定 CO<sub>2</sub> 的能力

Table 2 Composition of various minerals and carbon dioxide sequestration characteristics

Rock		MgO/% (mass)	CaO/% (mass)	R <sub>c</sub> /kg · kg <sup>-1</sup>	R <sub>CO<sub>2</sub></sub> /kg · kg <sup>-1</sup>
peridotites	dunite	49.5	0.3	6.8	1.8
	harzburgite	45.4	0.7	7.3	2
	lherzolite	28.1	7.3	10.1	2.7
serpentine		~40	~0	~8.4	~2.3
wollastonite		—	35	13.0	3.6
talc		44	—	7.6	2.1
gabbro		~10	~13	~17	~4.7
basalt		6.2	9.4	26	7.1
iron/steel slag		~10	~40—65	~7	~1.9
municipal solid waste incinerator		—	20—35	~17	~4.6
waste concrete and cement		—	10—30	~23	~6.4

Note: R<sub>c</sub>—mass ratio of rock needed for CO<sub>2</sub> fixation to carbon burned; R<sub>CO<sub>2</sub></sub>—corresponding mass ratio of rock to CO<sub>2</sub>.

## 2 碳化体系的化学与热力学

CO<sub>2</sub> 以及所有的碳酸盐化合物中，碳元素都是处于最高价态形式。一般情况下，处于最高价态形式的含碳化合物是比较稳定的，然而 CO<sub>2</sub> 并非是最稳定的。如图 1<sup>[11]</sup> 中所示，碳酸盐的标准 Gibbs 自由能要比 CO<sub>2</sub> 的标准 Gibbs 自由能低 60~180 kJ·mol<sup>-1</sup>，因此碳元素的最稳定形式应该是碳酸盐而不是 CO<sub>2</sub>。

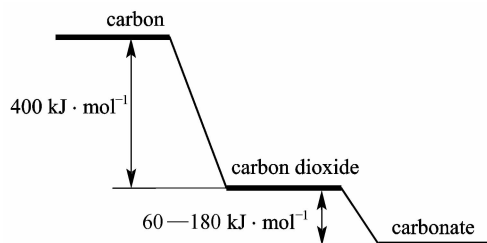
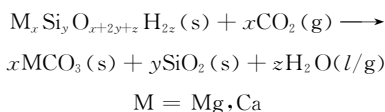


图 1 含碳物质的能量状态

Fig. 1 Energy state of carbon

CO<sub>2</sub> 与钙镁硅酸盐反应的一般形式为



Lackner<sup>[12]</sup> 的研究表明：含钙镁硅酸盐矿石与 CO<sub>2</sub> 之间的反应焓变都是负值，从而说明这类反应过程都是放热的。CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化反应所涉及物质的标准生成 Gibbs 自由能见表 3<sup>[13]</sup>，由表 3 中数据可知：CO<sub>2</sub> 与硅酸盐矿石之间的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (298.15 K) 为负值，从而说明含钙镁硅酸盐矿石与 CO<sub>2</sub> 之间的反应在常温、常压下可以自发进行。

以蛇纹石为例计算  $\Delta_r G_m^\ominus$  (298.15 K)：

$$Mg_3 Si_2 O_5 (OH)_4 (s) + 3 CO_2 (g) \longrightarrow 3 MgCO_3 (s) + 2 SiO_2 (s) + 2 H_2 O (l)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (298.15 K) / kJ \cdot mol^{-1} = 3 \times (-1012.19) + 2 \times (-856.3) + 2 \times (-237.12) - (-4034.05) - 3 \times (-394.38) = -6.22$$

许多研究表明：常温、常压下，CO<sub>2</sub> 与钙镁硅酸盐矿石之间的反应是一个极其缓慢的过程<sup>[4-5]</sup>。为提高反应速率，一般采取改变温度或压力的方法。由于反应是放热的，并且是体积减少的过程，升高温度能够提高反应速率，但会使反应平衡向着逆反应方向进行。为了迫使平衡不向逆反应方向移动，可以提高 CO<sub>2</sub> 的分压，因而矿物碳酸化反应都需要在高压下进行。

表 3 一些物质的标准生成 Gibbs 自由能

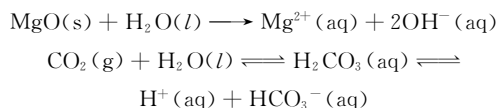
Table 3 Free energy of formation of selected species

Species	$\Delta_r G_m^\ominus (298.15 K)$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
C(s) graphite	0
H <sub>2</sub> O(g)	-241.83
H <sub>2</sub> O(l)	-237.12
CO <sub>2</sub> (g)	-394.38
CO <sub>2</sub> (aq)	-386.22
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-528.1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-587.06
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	-623.42
SiO <sub>2</sub> (s)	-856.3
MgCO <sub>3</sub> (s)	-1012.19
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1128.76
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (s) forsterite(olivine family)	-2051.33
Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (s) serpentine	-4034.05

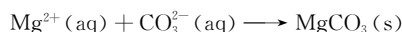
## 3 碳酸化体系的反应动力学与机理

矿物碳酸化过程有干法和湿法之分。干法过程是 CO<sub>2</sub> 气体直接与矿石原料发生气固反应；而湿法过程则是碳酸化反应在溶液介质中进行。研究发现，含钙化合物具有较高的反应活性，其反应速率一般大于含镁化合物，因而更多的机理研究在于含镁化合物，特别是含镁硅酸盐矿石的湿法碳酸化过程的研究。

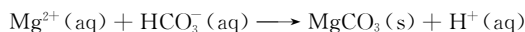
湿法碳酸化反应动力学比较复杂，以结构最为简单的 MgO 湿法碳酸化过程为例，其反应机理一般有以下几步。首先 MgO 水化电离出镁离子，同时 CO<sub>2</sub> 溶解达到电离平衡



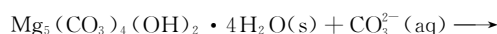
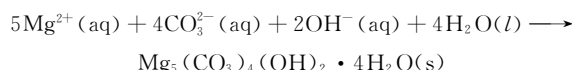
然后经两种碳酸化反应方式生成 MgCO<sub>3</sub> 沉淀，其一是直接沉淀出 MgCO<sub>3</sub>



或



其二是经过中间产物如碱式碳酸盐将镁离子转化为 MgCO<sub>3</sub>



其他结构复杂的含镁硅酸盐矿石湿法碳酸化过程，也主要包括类似的过程：CO<sub>2</sub> 溶解→钙镁离

子从矿石中浸出→生成碳酸盐沉淀。

由于矿物结构和反应条件的差异,使得反应机理也存在差异。矿石表面钙镁原子的分布不均一,溶液中钙镁离子的浸出也就不一致,使得其颗粒表面形成含硅惰性层,从而改变了矿石溶解速率和反应机理。Guthrie 等<sup>[14]</sup>详细分析了各种湿法碳酸化过程的反应速率,指出含镁硅酸盐矿石的溶解过程可能是整个反应的控制步骤。Wu 等<sup>[5]</sup>研究表明硅灰石湿法碳酸化反应的控制步骤是硅酸钙矿石溶解以及碳酸化反应过程,并且指出影响反应速率的原因也是表面生成的含硅惰性层。Tai 等<sup>[15]</sup>利用超临界 CO<sub>2</sub> 进行硅酸钙矿石湿法碳酸化反应的机理研究也得到同样的结论。

一般情况下,矿石的溶解,即钙镁离子的浸出是整个过程的速率控制步骤,不过在某些特定条件下,碳酸化反应也可能成为主要方面,如蛇纹石在高温下反应时,由于 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 活度的降低,阻碍了碳酸化过程中碳酸钙镁的结晶及其晶体的生长,从而成为整个反应的控制步骤<sup>[16]</sup>。利用镁橄榄石以及硅灰石在高温下进行碳酸化反应时,也能得到同样的结果<sup>[17-18]</sup>。此外,CO<sub>2</sub> 的溶解也会成为整个过程的速率控制步骤。湿法碳酸化过程可以通过增大颗粒的反应界面、移去生成的惰性表面层、改变矿物颗粒表面的分子结构以及降低溶液中钙镁离子活度等措施加快矿物的溶解。对于某些矿物可以通过热活化、机械研磨等物理活化的方法增大颗粒的反应界面,还可以通过化学活化的方法,如添加酸或复杂的螯合剂,不仅可以增大颗粒的反应界面,而且可以降低钙镁离子的活度,促进矿物的溶解<sup>[19-21]</sup>。但是酸以及螯合剂的加入,会使 CO<sub>2</sub> 的溶解成为整个过程的速率控制步骤,同时溶液的 pH 值降低使得碳酸盐沉淀出来变得困难。利用不同原料进行湿法碳酸化过程研究,最主要的区别就是碳酸盐沉淀形成的位置。O'Connor 等<sup>[22-23]</sup>研究表明,以含镁硅酸盐矿石进行湿法碳酸化反应时,碳酸镁沉淀是以粒径小于 10 μm 的小球在溶液中独立形成。然而, Huijgen 等<sup>[24]</sup>利用废弃的钢渣进行湿法碳酸化反应,结果发现碳酸钙沉淀是在钢渣颗粒表面形成,从而阻碍了反应的进一步进行。

## 4 矿物碳酸化固定工艺路线

CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定的工艺路线一般可分为直接路线和间接路线。直接路线是指矿物原料进行

一步碳酸化反应得到碳酸盐产物的过程,间接路线是指矿物原料中的有效成分如钙镁离子首先被媒质浸出,然后进行碳酸化反应生成碳酸盐及媒质,并且媒质可以循环利用。本文主要介绍两种直接路线和 4 种间接路线,即直接干法碳酸化、直接湿法碳酸化过程,以及以盐酸、氯化镁熔盐、乙酸、氢氧化钠为反应媒质的间接过程。

### 4.1 直接干法气固碳酸化

该路线首先由 Lackner 等<sup>[25]</sup>提出,CO<sub>2</sub> 气体直接与矿石发生一步气固反应生成碳酸盐。此路线直接、简单,但常温常压下反应速率却很慢。升高温度可以提高反应速率,但对反应平衡不利,因此许多研究者转向考虑增大压力。Lackner 等<sup>[26]</sup>的研究表明利用粒径为 100 μm 的蛇纹石在 500℃、3.4×10<sup>7</sup> Pa 的 CO<sub>2</sub> 分压下,反应 2 h 所获得的最大转化率为 25%。利用超临界 CO<sub>2</sub> 与蛇纹石反应,由于反应生成的水能溶于超临界 CO<sub>2</sub>,大大提高了反应速率<sup>[27]</sup>。直接干法过程由于反应速率慢而通常被人忽视,然而其反应过程都是放热的,因此理论上矿物碳酸化反应不需要引入能量。

### 4.2 直接湿法碳酸化

该路线首先由 O'Connor 等<sup>[28]</sup>提出,工艺流程如图 2<sup>[29]</sup>所示,其实质是 CO<sub>2</sub> 溶于水形成碳酸,在碳酸的作用下,矿石逐步溶解并沉淀出碳酸盐。直接湿法碳酸化过程中,为提高反应速率,一般向溶液中添加矿物催化剂,如 NaHCO<sub>3</sub> 和 NaCl 混合物。这是由于 NaHCO<sub>3</sub> 的加入,增加了溶液中碳酸氢根离子的浓度,从而增大了碳酸化反应速率,而 NaCl 的加入,使得溶液组成复杂,降低了溶液中镁离子的活度,从而加速矿石中镁离子的浸出。直接湿法矿物碳酸化固定 CO<sub>2</sub> 工艺过程被看成是最有希望的,有许多研究者进行了研究,并取得了巨大的进展,CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化反应接近完全转化所需的反应时间已经由长达几十小时缩短到 1 h 以内<sup>[30]</sup>。然而该工艺路线需要采掘大量的矿石,矿石预处理过程能耗高,并且引起的环境问题很难解决。2005 年, O'Connor 等<sup>[31]</sup>的研究表明,湿法 CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化固定过程的经济成本为 50~100 美元/吨 CO<sub>2</sub>, 这比其他固定方式的成本要高。也有研究者选择利用一些固体废弃物代替矿石的湿法碳酸化路线,减少了能耗,减轻了环境影响,具有一定的应用前景。

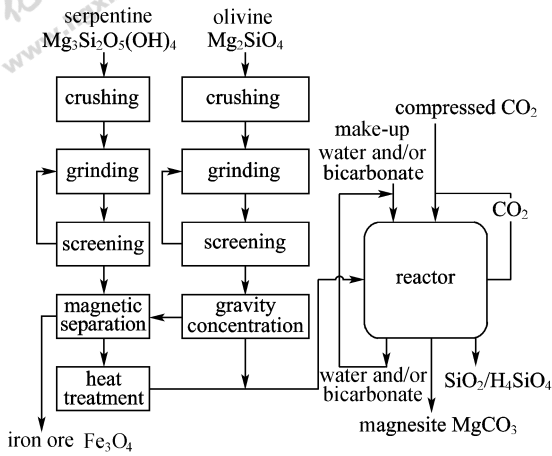


图 2 直接湿法矿物碳化固定过程

Fig. 2 Process flow diagram of aqueous direct carbonation route using serpentine and olivine

### 4.3 间接路线

间接路线主要包括 4 种典型的工艺路线，即以盐酸作媒质的间接过程、熔盐间接过程、乙酸作媒质的间接过程、氢氧化钠为媒质的间接过程，这 4 种工艺路线的机理与特征见表 4。

(1) 以盐酸为媒质的间接碳化工艺过程是最早用于 CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定<sup>[4,32]</sup>。该工艺过程中盐酸媒质的再生回收过程能耗高，而且矿物原料中

杂质含量要求严格等缺点都难以克服。

(2) Wendt 等<sup>[33-35]</sup>对以盐酸为媒质工艺路线的能量转化过程进行了深入研究，结果发现过程的能耗集中于 Mg(OH)<sub>2</sub> 生成步骤。因而提出利用熔盐 MgCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> 代替盐酸的间接路线，其中 n 一般为 3.5，熔盐可以循环使用。相比于盐酸为媒质的间接过程，熔盐间接过程使得水的蒸发量减少，有效降低了能耗。然而熔盐本身的腐蚀性，以及工艺过程需要补充大量损失的熔盐等缺点难以克服，从而使得整个工艺过程的工业应用前景渺茫。

(3) Kakizawa 等<sup>[36]</sup>提出以乙酸为媒质的间接路线，工艺流程如图 3 所示。该过程利用弱酸代替强酸，媒质的回收相对容易，能耗降低了，然而碳酸盐产物生成和乙酸媒质再生同时进行，使得其分离比较困难。Kakizawa 等研究表明，当 CO<sub>2</sub> 分压为 3 × 10<sup>6</sup> Pa 时，碳化结晶过程平衡转化率为 75%，然而实验中所能获得的转化率不到 20%。Teir 等<sup>[37]</sup>利用 HSC 热力学模拟软件计算进一步证实了上述结果。Kakizawa 等<sup>[36,38]</sup>估算了分别以石灰石和废弃建筑材料为原料、乙酸为媒质的间接工艺过程处理 100 MW 火电厂排放出的 CO<sub>2</sub>，所需能耗分别为 20.4、13.89 MW，其中在 CO<sub>2</sub> 气体分离和压缩方面的能耗约占总能耗的一半。如果

表 4 间接路线的反应机理与特征

Table 4 Mechanism and characteristics of indirect process route

Indirect process	Recycle medium	Reaction mechanism	Intermediate product	Steps
HCl extraction route	HCl	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4(s) + 6HCl(l) \rightarrow 3MgCl_2(aq) + 2SiO_2(s) + 5H_2O(l)$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O(l) \rightarrow MgCl(OH)(s) + HCl(l) + 5H_2O(l)$ $2MgCl(OH)(l) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + MgCl_2(l)$ $Mg(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow MgCO_3(s) + H_2O(g)$	MgCl <sub>2</sub> MgCl(OH) Mg(OH) <sub>2</sub>	4
molten salt process	MgCl <sub>2</sub> · 3.5H <sub>2</sub> O	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4(s) + 3MgCl_2 \cdot 3.5H_2O(l) \rightarrow$ $6Mg(OH)Cl(l) + 2SiO_2(aq) + 9.5H_2O(l)$ $2Mg(OH)Cl(l) + nH_2O(l) \rightarrow MgCl_2 \cdot nH_2O(l) + Mg(OH)_2(s)$ $MgCl \cdot nH_2O(l) \rightarrow MgCl_2 \cdot 3.5H_2O(l) + (n-3.5)H_2O(l)$ $Mg(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow MgCO_3(s) + H_2O(g)$	MgCl <sub>2</sub> MgCl(OH) Mg(OH) <sub>2</sub>	4
acetic acid extraction route	HAc	$CaSiO_3(s) + 2HAc(l) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Ac^-(aq) + H_2O(l) + SiO_2(s)$ $Ca^{2+}(aq) + 2Ac^-(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow CaCO_3(s) + 2HAc(l)$	Ca(Ac) <sub>2</sub>	2
caustic soda extraction route	NaOH	$3CaAl_2Si_2O_8(s) + 8NaOH(aq) \rightarrow$ $3Ca(OH)_2 \downarrow + Na_8(AlSiO_4)_6(OH)_2 \downarrow$ $2NaOH(aq) + CO_2(g) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$ $2Na_2CO_3(aq) + Ca(OH)_2 \downarrow + Na_8(AlSiO_4)_6(OH)_2 + H_2O(l) \rightarrow$ $4NaOH(aq) + CaCO_3 \downarrow + Na_8(AlSiO_4)_6CO_3 \cdot 2H_2O \downarrow$	Ca(OH) <sub>2</sub> NaCO <sub>3</sub>	3

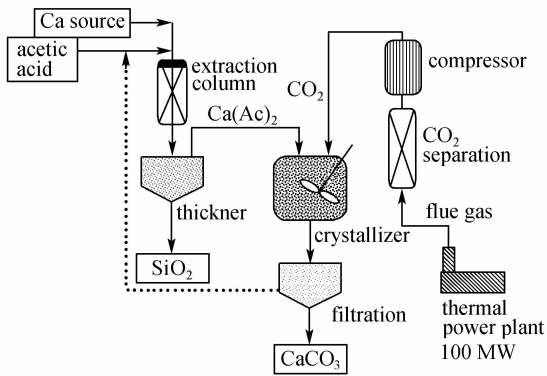


图 3 乙酸媒质的间接路线

Fig. 3 Process scheme of acetic acid route

能够强化碳酸盐产物与乙酸媒质分离过程,同时减少原料成本及预处理能耗,并且将 $\text{CO}_2$ 的分离和压缩集成到矿物碳酸化固定工艺过程当中,乙酸为媒质的间接工艺过程将会有较好的工业应用前景。

(4) Blencoe 等<sup>[39]</sup>提出以 $\text{NaOH}$ 为媒质的间接路线,他们所用的主要原料为斜长石(其他含有钙镁的硅酸盐矿石也可以作为原料)。在 $\text{NaOH}$ 处理矿石的间接过程中,矿石一般不需要活化等预处理过程,使得能耗降低,然而存在的主要缺点有:(1)反应时间长,反应温度高,能耗大;(2)原料矿石中硅含量高,需消耗大量的碱;(3)产物的分离困难。如果在碱耗和产物分离方面取得突破,以 $\text{NaOH}$ 为媒质的间接工艺过程可能会有工业应用前景。

## 5 国外 $\text{CO}_2$ 矿物碳酸化固定研究进展

关于 $\text{CO}_2$ 矿物碳酸化固定,国外有许多研究者进行了深入的研究,部分将进入工业示范阶段,主要目的都是为了提高过程的反应速率,增大有效成分的转化率以及降低整个过程的能量消耗,其研究进展主要有以下几个方面。

### (1) 关于 MSWG 的研究状况

MSWG 是由美国能源部(DOE)于1998年发起的由5个研究机构的研究人员组成的 $\text{CO}_2$ 矿物碳酸化固定研究小组(即 Mineral Sequestration Working Group),其成员包括 Arizona State University(ASU)、National Energy Technology Laboratory(NETL)、Albany Research Center(ARC)、Pennsylvania State University(PSU)、

Los Alamos National Laboratory(LANL)。该研究小组致力于湿法 $\text{CO}_2$ 矿物碳酸化固定过程的研究,并计划到2008年建成10 MW当量的示范工厂<sup>[40]</sup>。其中由ASU的McKelvy领导的研究团队一直从事 $\text{CO}_2$ 矿物碳酸化反应机理的研究,其研究主要有两个方面:一方面是开展实验研究,在微反应系统中,利用同步XRD和拉曼光谱分析,原位观察湿法碳酸化反应的进行;另一方面应用计算机分子模拟技术,结合密度泛函理论,研究矿石分子的结构以及反应机理,从而研究矿物原料物理活化的机理以及层状材料的形成机理<sup>[41-43]</sup>。此外,由PSU的Maroto-Valer领导的研究团队提出了一种 $\text{CO}_2$ 矿物碳酸化固定的集成工艺路线,即将矿物的活化单元与碳化反应单元集成在一起,其工艺过程主要是通过对于矿石原料进行物理活化(用水蒸气热活化)和化学活化(用硫酸浸取),使得矿石中大量的镁离子被浸取出来,同时形成具有高比表面积的富含 $\text{SiO}_2$ 矿石颗粒,用于 $\text{CO}_2$ 的捕获过程或工业尾气脱硫;向被浸取出来的镁离子溶液中加入助剂,与被分离出的 $\text{CO}_2$ 进行碳酸化反应生成稳定的碳酸盐副产物,同时得到化学活化所需的硫酸媒质循环利用<sup>[44-45]</sup>。

### (2) 关于 ZECA 的研究状况

煤炭零排放联盟(Zero Emission Coal Alliance, ZECA)于1999年由加拿大煤炭协会、美国洛斯阿拉莫斯国家实验室和其他16个研究机构创立。ZECA提出了基于化石能源清洁利用新概念的集成过程,将煤炭能源的高效利用、制氢、发电以及 $\text{CO}_2$ 的矿物碳酸化固定相结合。此过程主要包括两个部分:前一部分主要是煤炭的加氢气化重整、 $\text{CO}_2$ 的捕获、高温燃料电池高效能量转化过程;后一个部分是 $\text{CO}_2$ 的矿物碳酸化固定过程。2002年末,ZECA成立ZEC公司,并正在研发“加氢气化”(hydro-gasification)流程,同时与其他研究机构开展合作,研究如何把矿物碳酸化固定作为 $\text{CO}_2$ 的处置途径<sup>[46]</sup>。

### (3) 干法二步过程

由芬兰赫尔辛基理工大学的Zevenhoven领导的研究团队一直致力于干法 $\text{CO}_2$ 矿物碳酸化固定过程的研究。由于自然地理条件的限制,Zevenhoven等<sup>[47]</sup>指出芬兰开展 $\text{CO}_2$ 减排的选择只能是矿物碳酸化固定。他们将直接干法碳化过程发展成干法二步过程,其原理是:首先将蛇纹石加热



- past, present, and future. *International Petroleum Economics Monthly*, 2005, **13** (2): 14-16
- [3] Metz B, *et al.* IPCC special report on carbon dioxide capture and storage [R/OL]. [2005-10-10]. <http://www.ipcc.ch>
- [4] Lackner K S, Wendt C H, Butt D P, Joyce E L, Sharp D H. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 1995, **20** (11): 1153-1170
- [5] Wu J C S, Shen J D, Chen S Y, Fan Y C. Feasibility of CO<sub>2</sub> fixation *via* artificial rock weathering. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, **40** (18): 3902-3905
- [6] Goff F, Lackner K S. Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks. *Environmental Geosciences*, 1998, **5** (3): 89-101
- [7] Goldberg P, Chen Z Y, O'Connor W K, Walters R P, Zoick K. CO<sub>2</sub> mineral sequestration studies in US. *Journal of Energy and Environmental Research*, 2001, **1** (1): 117-126
- [8] Lackner K S. A guide to CO<sub>2</sub> sequestration. *Science*, 2003, **300** (5626): 1677-1678
- [9] Huijgen W J J, Comans R N J. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: literature review [R]. Netherlands: ECN School Fossiel, 2003
- [10] Huijgen W J J, Comans R N J. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: literature review update 2003-2004 [R]. Netherlands: ECN School Fossiel, 2005
- [11] Schmidt C, Romanosky R. Program overviews: CO<sub>2</sub> mineral sequestration [L/OL]. [2001-08-08]. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/minecarb/romanosky.pdf>
- [12] Lackner K S. Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon. *Annual Review of Energy and the Environment*, 2002, **27**: 193-232
- [13] Morris D R, Szargut J. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. *Energy*, 1986, **11** (8): 733-755
- [14] Guthrie G D, Carey J W, Bergfeld D, Byler D, Chipera S, Zoick H J, Lackner K S. Geochemical aspects of the carbonation of magnesium silicates in an aqueous medium// Proceedings of the First NETL Conference on Carbon Sequestration. Washington DC, 2001
- [15] Tai C Y, Chen W R, Shih S M. Factors affecting wollastonite carbonation under CO<sub>2</sub> supercritical conditions. *AIChE J.*, 2006, **52** (1): 292-299
- [16] Carey J W, Rosen E P, Bergfeld D, Chipera S J, Counce D A, Snow M G, Zoick H J, Guthrie G D. Experimental studies of the serpentine carbonation reaction//Proceedings of the 28th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems. Clearwater, FL, USA, 2003
- [17] O'Connor W K, Dahlin D C, Rush G E, Gerdemann S J, Penner L R, Nilsen D N. Aqueous mineral carbonation, mineral availability, pretreatment, reaction parametrics and process studies [R]. Albany: Albany Research Centre, 2004
- [18] 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. *Chemical Engineering Science*, 2006, **61** (13): 4242-4251
- [19] Park A-H, Jadhav R, Fan L-S. CO<sub>2</sub> mineral sequestration: chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2003, **81** (3/4): 885-890
- [20] Park A-H, Fan L-S. CO<sub>2</sub> mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science*, 2004, **59** (22/23): 5241-5247
- [21] Maroto-valer M M, Fauth D J, Kuchta M E, Zhang Y, Andrésen M J. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration. *Fuel Processing Technology*, 2005, **86** (14/15): 1627-1645
- [22] Gerdemann S J, Dahlin D C, O'Connor W K. Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals//Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Kyoto, Japan, 2002
- [23] O'Connor W K, Dahlin D C, Nilsen D N, Gerdemann S J, Rush G E, Walters R P, Turner P C. Continuing studies on direct aqueous mineral carbonation for CO<sub>2</sub> sequestration//Proceedings of the 27th International Technical Conference on Coal Utilization. Clearwater, FL, USA, 2002
- [24] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by steel slag carbonation. *Environ. Sci. & Technol.*, 2005, **39** (24): 9676-9682
- [25] Lackner K S, Butt D P, Wendt C H. Progress on binding CO<sub>2</sub> in mineral substrates. *Energy Conversion and Management*, 1997, **38**: S259-S264
- [26] Lackner K S, Butt D, Wendt C. Magnesite disposal of carbon dioxide//Proceedings of the 22nd International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel System. Clearwater, Florida, 1997
- [27] Zevenhoven R, Kohlmann J. CO<sub>2</sub> sequestration by magnesium silicate mineral carbonation in Finland// Proceedings of the R' 02 Recovery, Recycling, Re-integration. Geneva, Switzerland, 2002
- [28] O'Connor W K, Dahlin D C, Nilsen D N, Walters R P, Turner P C. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid//Proceedings of the 25th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems. Clearwater, Florida, 2000
- [29] O'Connor W K, Dahlin D C, Nilsen D N, Rush G E, Walters R P, Turner P C. CO<sub>2</sub> storage in solid form: a study of direct mineral carbonation//Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Technologies.



- Cairns, Australia, 2000
- [30] McKelvy M J, Chizmeshya A V G, Diefenbacher J, Wolf G, Bearat H. Investigations of the CO<sub>2</sub> sequestration reaction mechanisms that govern serpentine mineral carbonation//Proceedings of the 28th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems. Clearwater, Florida, 2003
- [31] O'Connor W K, Dahlin D C, Gerdemann S J, Rush G E, Penner L R. Energy and economic considerations for *ex-situ* aqueous mineral carbonation//Proceedings of the 29th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems. Clearwater, FL, USA, 2004
- [32] Lackner K S, Butt D P, Wendt C H, Ziock H J. Mineral carbonates as carbon dioxide sinks//Proceedings of the Advanced Coal-Based Power & Environmental Systems 98' Conference. Morgantown, West Virginia, 1998
- [33] Wendt C H, Butt D P, Lackner K S, Ziock H J. Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl<sub>2</sub> melts I [R]. Los Alamos; Los Alamos National Laboratory, 1998
- [34] Wendt C H, Butt D P, Lackner K S, Ziock H J. Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl<sub>2</sub> melts II [R]. Los Alamos; Los Alamos National Laboratory, 1998
- [35] Wendt C H, Butt D P, Lackner K S, Ziock H J. Thermodynamic considerations of using chlorides to accelerate the carbonate formation from magnesium silicates [R]. Los Alamos; Los Alamos National Laboratory, 1998
- [36] Kakizawa M, Yamasaki A, Yanagisawa Y. A new CO<sub>2</sub> disposal process using artificial rock weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy*, 2001, **26** (4): 341-354
- [37] Teir S, Eloneva S, Zevenhoven R. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46** (18/19): 2954-2979
- [38] Yamasaki A, Fujii M, Kakizawa M, Yanagisawa Y. Reduction process of CO<sub>2</sub> emissions by treating with waste concrete *via* an artificial weathering process//Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Kyoto, Japan, 2002
- [39] Blencoe J G, Palmer D A, Beard J S. Carbonation of calcium silicates for long-term CO<sub>2</sub> sequestration: WO. 2004094043. 2004-11-04
- [40] Goldberg P, Walters R. A program to develop CO<sub>2</sub> sequestration *via* mineral carbonation//Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Kyoto, Japan, 2002
- [41] Wolf G H, Chizmeshya A V G, Diefenbacher J, McKelvy M J. *In situ* observation of CO<sub>2</sub> sequestration reactions using a novel microreaction system. *Environment Science and Technology*, 2004, **38** (3): 932-936
- [42] McKelvy M J, Sharma R, Chizmeshya A V G, *et al.* Magnesium hydroxide dehydroxylation: *in situ* nanoscale observations of lamellar nucleation and growth. *Chemistry of Materials*, 2001, **13** (3): 921-926
- [43] Chizmeshya A V G, McKelvy M J, Sharma R, *et al.* Density functional theory study of the decomposition of Mg(OH)<sub>2</sub>: a lamellar dehydroxylation model. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **77** (2): 416-425
- [44] Maroto-Valer M M, Zhang Y, Andresen J M. Integrated carbonation: a novel concept to develop a CO<sub>2</sub> sequestration module for power plant//Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Kyoto, Japan, 2002
- [45] Maroto-Valer M M, Zhang Y, Kuchta M E, Andresen J M, Fauth D J. Process for sequestering carbon dioxide and sulfur oxide: US, 20050002847. 2005-01-06
- [46] Jia L, Anthony E J. Mineral carbonation and ZECA//Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Kyoto, Japan, 2002
- [47] Koljonen T, Siikavirta H, Zevenhoven R, Savolainen I. CO<sub>2</sub> capture, storage and reuse potential in Finland. *Energy*, 2004, **29** (9/10): 1521-1527
- [48] Zevenhoven R, Kavaliuskaite I. Mineral carbonation for long-term CO<sub>2</sub> storage: an exergy analysis. *International Journal of Thermodynamics*, 2004, **7** (1): 24-31
- [49] Zevenhoven, R, Eloneva S, Teir S. Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today*, 2006, **115** (1/2/3/4): 73-79
- [50] Fauth D J, Soong Y. Mineral Sequestration Utilization Industrial By-products, Residues, and Minerals [C/OL]. [2001-08-08]. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/minecarb/fauth.pdf>
- [51] Devoldere K, Weyten H, Vrancken K, Ginneken van L. Accelerated weathering of MSWI bottom ash by means of liquid and supercritical CO<sub>2</sub>//Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids. Antibes/Juan les Pins, France, 2000
- [52] Rendek E, Ducom G, Germain P. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **128** (1): 73-79
- [53] Stolaroff J K, Lowry G V, Keith D W. Using CaO- and MgO- rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46** (5): 687-699
- [54] Katsuyama Y, Yamasaki A, Lizuka A, Fujii M, Kumagai K, Yanagisawa Y. Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) from waste cement using pressurized CO<sub>2</sub>. *Environmental Progress*, 2005, **24** (2): 162-170