

地球自然钾长石矿化 CO₂ 联产可溶性钾盐

谢和平^{①②}, 王昱飞^{①②}, 鞠杨^③, 梁斌^④, 朱家骅^④, 张茹^①, 谢凌志^①, 刘涛^{①②}, 周向葛^⑤, 曾红梅^⑤, 李春^④, 鲁厚芳^④

① 四川大学 CCUS 与 CO₂ 矿化利用研究中心, 成都 610065;

② 四川大学能源工程安全与灾害力学教育部重点实验室, 成都 610065;

③ 中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083;

④ 四川大学化学工程学院, 成都 610065;

⑤ 四川大学化学学院, 成都 610065

E-mail: xiehp@scu.edu.cn

2012-07-30 收稿, 2012-08-21 接受, 2012-08-22 网络版发表

科技部国际科技合作项目(2012DFA60760)、国家自然科学基金国际(地区)合作交流项目(51120145001)、国家重点基础研究发展计划(2011CB201201, 2010CB226804)、国家杰出青年科学基金(51125017)和教育部 CCUS-CO₂ 矿化利用科技攻关项目资助

摘要 CO₂ 捕捉封存是减少 CO₂ 排放, 缓解温室效应重要的方法. 然而, 受能耗、安全以及经济因素影响, CCS 技术的推广受到限制. 新提出的基于矿化的 CO₂ 捕捉利用方法(CCU)是利用自然矿石与 CO₂ 反应, 将 CO₂ 矿化为稳定的固体碳酸盐, 同时提取高附加值的化工产物. 利用自然界丰富的天然钾长石作为矿化原料, 不仅可以减排大量二氧化碳, 同时还可以获得稀缺的可溶性钾盐以降低 CO₂ 减排成本. 实验结果表明, 将钾长石与固体废料六水合氯化钙作为助剂, 经 800℃ 活化后, 可在较为温和的条件与 CO₂ 反应, 将其矿化为稳定固体碳酸钙, 同时提取出钾长石中的钾离子, 钾长石在该过程中的转化率高达 84.5%. 通过在氯化钙溶液中添加三乙醇胺(TEA)可实现在 250℃ 的低温下活化转化钾长石, 矿化 CO₂, 同时提取出钾长石中的钾离子. 低温下钾长石的转化率最高可达 40.1%. 利用地球自然钾长石矿化 CO₂ 联产可溶性钾盐的 CCU 新方法, 具有工业可行性, 是人类减排 CO₂, 缓解温室效应的新途径.

关键词

CCU
矿化
钾长石
钾盐
CCS

化石原料燃烧产生的 CO₂ 排放被认为是导致全球变暖、威胁人类生存环境的最主要因素之一, CO₂ 减排已成为人们共识. 对 CO₂ 进行捕集和封存(CCS)是目前人们主要采用的减排大气中 CO₂、缓解温室效应的主要方法^[1,2]. 虽然一些国家和地区进行了一些基于地质封存的 CCS 实验, 但 CCS 的技术应用由于成本高、封存 CO₂ 量十分有限以及可能触发地震灾害等不利因素而受到重要影响. 为了降低 CO₂ 处理成本, CO₂ 减排应该着眼于 CO₂ 捕捉利用即 CCU 而不是 CCS^[3-6]. CCU 是一种将 CO₂ 作为一种资源来利用, 将其转化为高附加值产物从而实现 CO₂ 减排的方法. 在工业上, 利用 CO₂ 的一种途径是将 CO₂ 转化为有机物及高分子聚合物等化工产品, 而另一种途径是将

CO₂ 与水反应, 转化为甲醇、石油等再生能源. 由于这两种 CO₂ 利用途径原料成本高、能耗高、碳循环周期短, 因此, CO₂ 利用被普遍认为消耗 CO₂ 量少, 对 CO₂ 的减排作用不明显, 不适合作为缓解温室效应的核心技术.

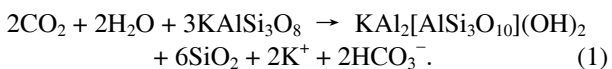
矿化是近几年提出的一种新的 CO₂ 捕集封存方法^[7], 基本原理是利用天然碱性矿石^[8-18]或碱性废料^[19-23]中的钙镁离子吸收 CO₂ 并转化生成稳定的碳酸镁或碳酸钙等固体碳酸盐固化下来. 由于对 CO₂ 具有较高的转化率, 镁橄榄石是目前最受关注的矿化原料. 研究表明: 温度 185℃、压力 15 MPa 时, 粒径 37 μm 的镁橄榄石在氯化钠和 NaHCO₃ 溶液中与 CO₂ 反应, 镁橄榄石的转化率可达 81%^[11,18]. 尽管如

英文版见: Xie H P, Wang Y F, Ju Y, et al. Simultaneous mineralization of CO₂ and recovery of soluble potassium using earth-abundant potassium feldspar. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5466-7

此, 由于镁的硅酸盐通常分布在古代和现代大陆的交界处, 其分布十分不均匀^[1], 因此, 在世界不同地区获得低成本的镁橄榄石十分困难, 利用天然镁橄榄石矿化 CO₂ 现场或非现场应用并未实现. 寻求丰富低成本的 CO₂ 矿化原料, 发展反应效率高、反应条件低且可实现工业化生产的矿化技术是 CO₂ 矿化未来的发展方向.

长石是地球上最稳定的自然矿物之一, 也是地壳中含量最多的矿物, 约占地壳总质量的 60%. 由于含有钾长石(KAlSi₃O₈)分子, 长石中蕴含着丰富的钾元素. 按长石中的平均钾含量为 4%进行估算, 在人类目前可利用的范围内(约地下 5 km), 长石中钾长石总量约为 95.6 万亿吨. 利用这部分钾长石矿化 CO₂ 并达到 50%的转化率, 理论上将处理超过 3.82 万亿吨的 CO₂. 据国际能源署报告^[24], 2010 年全球 CO₂ 排放量预计达到 300.6 亿吨, 也就是说, 理论上, 利用地球自然钾长石可矿化全球约 127 年排放的 CO₂.

然而遗憾的是, 钾长石的晶体结构异常稳定, 其碱性很难被弱酸性的 CO₂ 利用, 自然界中 CO₂ 与钾长石发生化学反应((1)式)的过程可能需要几百年到几千年^[1,25]. 通过提高反应温度, 增加 CO₂ 分压也很难有效提高钾长石与 CO₂ 的反应速率^[26]. 因此, 在短期内, 通过这种化学反应起到 CO₂ 矿化和减排的可能性不大. 迄今为止, 并没有出现利用钾长石高效矿化 CO₂ 的报道与实际的工业应用.



利用地球自然钾长石高效、低成本地矿化 CO₂ 至少面临两个科学难题: (1) 如何破坏钾长石稳定的晶体结构使其与 CO₂ 高效反应; (2) 由于天然钾长石与 CO₂ 反应后生成的可溶性碳酸盐在自然界中易于分解, 因此, 是否能够获得在自然界中更加稳定的矿化产物十分重要. 考虑到钙离子能形成多种稳定的硅酸盐, 利用氯化钙作为助剂参与反应或许可以帮助破坏钾长石稳定的晶体结构, 将钾长石转化为更容易矿化 CO₂ 的硅酸钙盐, 生成更加稳定的固体碳酸钙. 氯化钙是制碱等工业过程中产生的大量无法有效利用的废料. 因此, 利用氯化钙作为助剂来促进钾长石矿化 CO₂ 无疑是理想的发展方向.

实现 CO₂ 矿化的新思路是: 将地壳中大量存在、低廉、易采集的自然钾长石作为原料, 并利用氯化钙作为助剂来矿化 CO₂, 探索出一种简单、低成本、高

效的 CO₂ 矿化方法, 解决天然钾长石难以完成矿化反应以及矿化过程中产生易分解的可溶性碳酸盐的科学难题与技术瓶颈, 为实现工业化或现场矿化 CO₂ 创造条件. 另一个创新性思路是, 在 CO₂ 矿化过程中提取出钾长石中富含的钾离子, 联产高附加值的可溶性钾盐.

1 实验概况

1.1 原料

实验中作为矿化原料的天然钾长石样品选自中国山东莱州市, 呈微红色. 通过破碎、球磨, 将其颗粒尺寸降低至 45 μm, 在 110℃下烘干, 作为矿化原料. X 射线衍射仪(XRD)结果显示, 该长石的主要矿物成分为斜微长石(KAlSi₃O₈)和钠长石(NaAlSi₃O₈). 通过 XRF 分析发现: 矿石中硅含量为 32.7%, 铝含量为 9.3%, 钾含量为 8.5%, 钠含量为 2.5%, 钙含量为 0.17%, 铜含量为 0.15%, 并含有微量的锌、铁、磷及铬元素.

分析纯的六水合氯化钙和无水氯化钙被用于参与矿化反应, 没有进行进一步的提纯. 浓度为 99.99%的 CO₂ 作为原料气参与矿化实验.

1.2 钾长石矿化 CO₂ 的实验过程

两种不同的活化方法应用于破坏钾长石稳定的晶体结构. 在高温活化实验中, 2.5 g 钾长石与 2.5 g 六水合氯化钙混合, 在 800℃下焙烧 1 h 后取出, 冷却至室温后利用 80℃的蒸馏水反复冲洗数次, 过滤. 将滤液定容于 1 L, 固体置于 110℃的烘箱内干燥. 低温活化实验在 250 mL 高压反应釜中进行, 2.5 g 钾长石加入到助剂氯化钙浓度为 1.85 mol/L, 三乙醇胺浓度为 0~1.5 mol/L 的 75 mL 溶液中. 在温度为 250℃的水热条件下反应 2 h. 冷却过滤后, 将滤液定溶于 250 mL, 得到的固体经过 110℃的条件下烘干. 由于加入 1.5 mol/L 的三乙醇胺后, 溶液的 pH 约为 10.05, 因此, 本文利用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 至 10.05, 代替三乙醇胺进行了低温活化反应的对比实验.

CO₂ 矿化反应在 250 mL 高压反应釜内进行, 将活化后的固体和 75 mL 蒸馏水加入到反应釜内, 将反应釜密封, 加热至反应温度(高温活化后的反应温度为 150℃, 低温活化后的反应温度为 200℃). CO₂

通过气动增压泵注入高压反应釜. 反应在搅拌速率为 350 r/min, CO₂ 分压为 4 MPa 的条件下进行 1 h. 待高压反应釜冷却至 70℃, 将反应釜泄压, 取出产物, 过滤, 固体产物在 110℃ 下烘干.

1.3 固相分析

固体的晶体成分由 XRD 分析确定. CO₂ 封存于矿化产物中的含量由热重分析系统(TG)确定. 将 10~20 mg 样品置于热重分析仪的样品杯中, 在氧气的气氛下以 20℃/min 的升温速率, 从 25℃ 升温至 1000℃. 产物中 CO₂ 的含量可以通过对比样品 105℃ 时的重量($m_{105^\circ\text{C}}$)和 105~1000℃ 的质量损失($\Delta m_{105^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}}$)进行计算:

$$\text{CO}_2[\text{wt}\%] = (\Delta m_{105^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}} / m_{105^\circ\text{C}}) \times 100. \quad (2)$$

1.4 钾长石的转化率

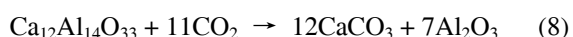
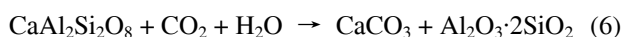
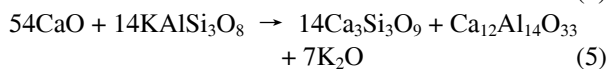
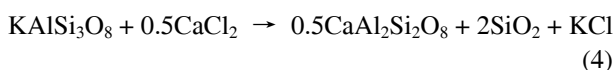
溶液中钾离子和铝离子浓度通过 ICP(Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometer)进行测量. 钾长石的转化率 ξ 通过对比原料中的钾元素的总质量 M_K 和溶液中钾离子的总质量 m_{K^+} 进行确定, 其计算式为

$$\xi = m_{K^+} / M_K. \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 高温活化矿化 CO₂

图 1 给出了钾长石和六水合氯化钙在高温下转化并矿化 CO₂ 的 XRD 测试结果. 实验表明: 六水合氯化钙在高温下分解, 生成了无水氯化钙和少量氧化钙, 无水氯化钙和氧化钙在高温下与钾长石反应, 得到了假硅灰石(Ca₃Si₃O₉)、钙长石(CaAl₂Si₂O₈)以及 Ca₁₂Al₁₄O₃₃Cl₂ 三种不同的硅酸钙盐, 生成的硅酸钙盐与 CO₂ 反应, 将 CO₂ 矿化为稳定的固体碳酸钙, 其反应方程式为



该结果证实了利用钾长石矿化 CO₂, 同时联产可溶性钾盐是可行的. 通过 ICP 测定反应后滤液中的钾离子含量, 可确定 800℃ 条件下钾长石的转化率为

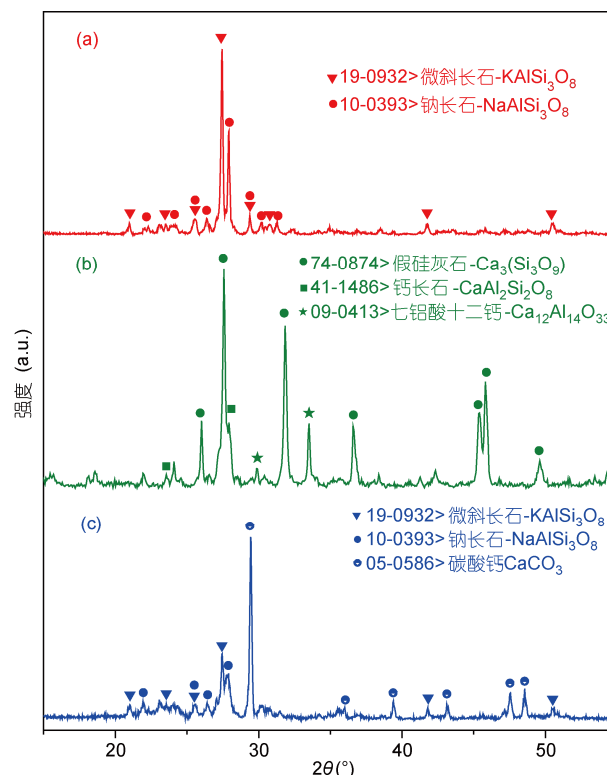


图 1 高温活化矿化 CO₂ 的 XRD 测试结果

(a) 天然钾长石原料; (b) 六水合氯化钙与钾长石在 800℃ 活化后的固体产物; (c) 高温活化后的固体与 CO₂ 矿化反应后的产物

84.7%. 图 2 给出了产物热重测试结果, 分析表明: 产物中的 CO₂ 约占产物质量的 13.12%, 显示了较好的矿化效果.

虽然上述钾长石高温转化过程取得了较好的矿化效果, 但 800℃ 反应温度意味着高能耗、高 CO₂ 排放、高成本, 不利于 CO₂ 减排总体目标的实现, 也难以在现场实施 CO₂ 矿化. 是否能够实现低能耗条件下自然钾长石的高效转化? 能否在低温条件下获得

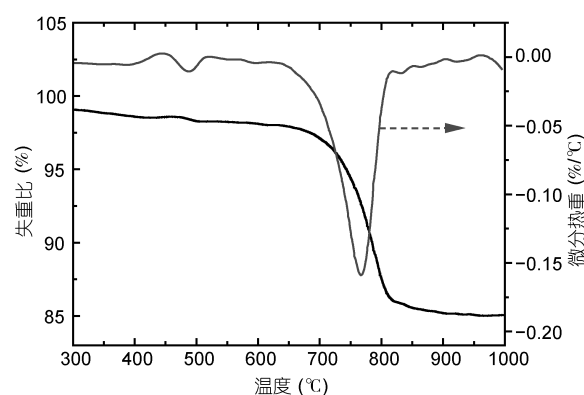


图 2 高温活化矿化 CO₂ 固相产物热重分析结果

较高的转化率及稳定非溶解性固体产物成为实现利用地球自然钾长石矿化 CO_2 联产可溶性钾盐的关键。

2.2 低温活化矿化 CO_2

热力学计算表明, 在 400 K (122.85℃) 条件下, 钾长石转化为钙长石(式(4))的 ΔG 为 -41.3 kJ/mol ^[27]. 这意味着, 理论上钾长石可在低温下与氯化钙反应转化为钙长石. 有研究表明, 在 250℃ 的水热条件下钾长石可以与低浓度的氯化钙溶液反应, 但转化率仅 2.1%^[28]. 作者实验也证实: 2 mol/L 的氯化钙溶液中, 250℃ 水热条件下钾长石的转化率仅 3%. 尽管实验证实了低温下钾长石转化为钙长石的可行性, 但如此低的转化率对矿化 CO_2 的作用不大.

研究表明, 钾长石在强碱性条件下通常具有一定的反应活性, Casey 等人^[29]研究表明: 钾长石在碱性溶液中溶解机理是: OH^- 作用于钾长石表面的 Al^{3+} , 形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 进入溶液, 使得钾长石表面形成贫铝富硅的前驱体聚合物($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 从而打破钾长石稳定的晶体结构, 最终导致钾长石溶解. 大量实验结果表明^[30-32], Al^{3+} 进入溶液的速率是钾长石溶解的关键因素.

因此, 添加能与 Al^{3+} 形成配合物, 促进 Al^{3+} 的溶解, 提高钾长石的转化率的化合物, 将有可能在低温条件下催化钾长石转化为硅铝酸钙. 这种化合物需要能够在较高温度下使用, 带有弱碱性, 并且便宜易得. 因此, 实验过程中选择三乙醇胺作为催化剂, 氯化钙作为助剂, 在低温条件下进行钾长石转化矿化 CO_2 探索, 以获得低温下高效转化钾长石、高效矿化 CO_2 并联产可溶性钾盐的有效途径, 解决天然钾长石不易矿化、产物易分解的科学难题.

图 3 结果显示: 在助剂氯化钙溶液中, 三乙醇胺对钾长石转化过程具有明显的催化作用. 在未添加三乙醇胺的溶液中, 钾长石的转化率仅为 3%, 添加催化剂三乙醇胺后, 钾长石的转化率明显提高, 在三乙醇胺浓度为 1.5 mol/L 的条件下, 钾长石的转化率提高至 40.1%, 而在添加 NaOH 的对比实验中, 钾长石的转化率仅为 5.1%. XRD 结果测试显示(图 4), 钾长石在 250℃ 水热条件下转化生成的硅铝酸钙盐更易与 CO_2 反应, 并将 CO_2 矿化为稳定的固体碳酸钙.

对比水热反应后溶液中的铝离子浓度(图 3), 随着催化剂三乙醇胺浓度的提高, 溶液中的铝离子浓度增加, 钾长石的转化率也明显提高. 我们分析认为,

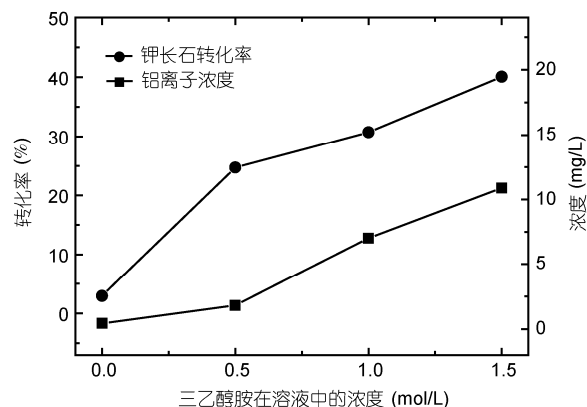


图3 三乙醇胺的浓度对钾长石转化率的影响

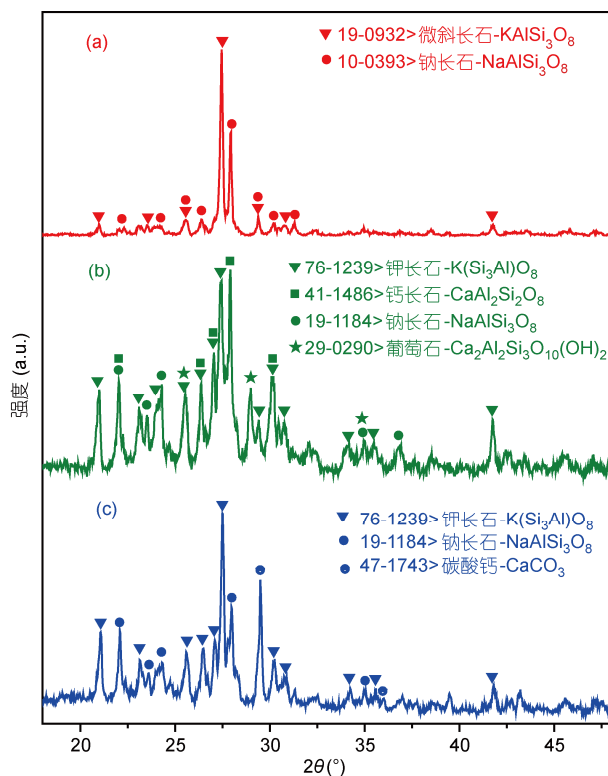


图4 低温活化矿化 CO_2 的 XRD 测试结果

(a) 天然钾长石原料; (b) 钾长石在 250℃ 低温活化后的固体产物;
(c) 低温活化后的固体与 CO_2 矿化反应后的产物

在碱性溶液中, 钾长石表面的 Al 离子在 OH^- 作用下形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 进入溶液, 溶液中的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与 TEA 发生螯合反应, 提高了 Al^{3+} 在溶液中的溶解度, 更多铝离子进入溶液, 破坏了钾长石稳定的晶体结构. 在助剂氯化钙的作用下, 促使钾长石转化为更易与 CO_2 反应的硅铝酸钙盐, 从而提高了钾长石矿化 CO_2 的转化率.

3 结论与讨论

基于 CO_2 矿化的 CO_2 捕捉利用(CCU)是一种新的、富有潜力的 CO_2 减排方法。由于天然钾长石具有丰富的自然储量,利用钾长石矿化 CO_2 ,不仅可以减排大量人类排放的 CO_2 ,同时可获得人类所需的可溶性钾盐,是理想的 CCU 路线。

通过将六水合氯化钙与钾长石进行 800°C 的高温活化,可打破钾长石稳定的晶体结构,将钾长石转化为具有较高反应活性的钙的硅酸盐,在温和条件下矿化 CO_2 的同时,获得可溶性的钾盐,该过程中,钾长石的转化率可达到 84.7%。通过添加三乙醇胺溶液,可在 250°C 低温条件下,实现自然钾长石的高效转化与矿化 CO_2 和联产钾盐。该方法简单易行、能耗

低,钾长石转化率最高可达 40.1%,并很容易与较低分压的 CO_2 反应,转化为稳定的固体碳酸钙,这使得现场或工业化利用地球天然钾长石高效矿化 CO_2 成为可能。

利用氯化钙作为助剂的钾长石矿化 CO_2 过程产生了可溶性氯化钾,可用于生产钾肥。目前,全球水溶性钾矿资源分布不均,很多国家水溶性钾矿匮乏。以中国为例,2005 年中国水溶性钾盐(KCl)储量为 13705.75 万吨,仅占世界储量的 1%^[27]。钾肥进口量约占消费量的一半,这导致中国氯化钾价格昂贵。因此,联产可溶性钾盐使得本文利用地球自然钾长石作为原料矿化 CO_2 的新措施具有可观的商业价值,这是目前其他矿化方式所不具备的。

参考文献

- 1 Melt B, Davidson O, Connick H D, et al. Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge: Cambridge University Press, 2005
- 2 Haszeldine R S. Carbon capture and storage: How green can black be? Science, 2009, 325: 1647–1652
- 3 谢和平. CO_2 封存与气候变化. 科技导报, 2010, 28: 3
- 4 谢和平. 发展低碳技术、推进绿色经济. 中国能源, 2010, 32: 5–10
- 5 谢和平. CO_2 矿化利用的 CCU 新理念. 技术报告, 中国工程院能源与矿业学部, 2012
- 6 谢和平, 谢凌志, 王昱飞, 等. 全球二氧化碳减排不应是 CCS, 应是 CCU. 四川大学学报(工程科学版), 2012, 44: 1–5
- 7 Seifritz W. CO_2 disposal by means of silicates. Nature, 1990, 345: 486
- 8 Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO_2 sequestration process. Chem Eng Sci, 2006, 61: 4242–4251
- 9 Koukouzas N, Gemeni V, Zioc H J. Sequestration of CO_2 in magnesium silicates, in Western Macedonia, Greece. Int J Miner Process, 2009, 93: 179–186
- 10 Daval D, Martinez I, Corvisier J, et al. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. Chem Geol, 2009, 265: 63–78
- 11 Valer M M M, Fauth D J, Kuchta M E, et al. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO_2 sequestration. Fuel Process Technol, 2005, 86: 1627–1645
- 12 Fagerlund J, Teir S, Nduagu E, et al. Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurized gas/solid process. Energy Procedia, 2009, 1: 4907–4914
- 13 Kakizawa M, Yamasaki A, Yanagisawa Y. A new CO_2 disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. Energy, 2001, 26: 341–354
- 14 Munz A I, Kihle J, Brandvoll O, et al. A continuous process for manufacture of magnesite and silica from olivine, CO_2 and H_2 . Energy Procedia, 2009, 1: 4891–4898
- 15 Park A H A, Fan L S. CO_2 mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. Chem Eng Sci, 2004, 59: 5241–5247
- 16 Huijgen W J J, Comans R N J, Witkamp G J. Cost evaluation of CO_2 sequestration by aqueous mineral carbonation. Energy Conv Manag, 2007, 48: 1923–1935
- 17 Krevor S C, Lackner K S. Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration. Energy Procedia, 2009, 1: 4867–4871
- 18 O'conner W C, Dahlin D C, Rush G E, et al. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Process mineralogy of feed and products. Miner Metall Process, 2002, 19: 95–101
- 19 Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mineral CO_2 sequestration by steel slag carbonation. Environ Sci Technol, 2005, 39: 9676–9682

- 20 Hernandez G M, Lopez R P, Renard F, et al. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *J Hazard Mater*, 2009, 161: 1347–1354
- 21 Huntzinger D N, Gierke J S, Sutter L L, et al. Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles. *J Hazard Mater*, 2009, 168: 31–37
- 22 Rendek E, Ducom G, Germain P. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *J Hazard Mater*, 2006, 128: 73–79
- 23 Iizuka A, Fujii M, Yamasaki A, et al. Development of a new CO₂ sequestration process utilizing the carbonation of waste cement. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 7880–7887
- 24 IEA. CO₂ Emission From Fuel Combustion Highlights. France: OECD/IEA, 2011
- 25 Xu T, Apps J A, Pruess K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. *Chem Geol*, 2005, 217: 295–318
- 26 Fu Q, Lu P, Konishi H, et al. Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200°C and 300 bars. *Chem Geol*, 2009, 258: 125–135
- 27 马鸿文. 中国富钾岩石. 北京: 化学工业出版社, 2010
- 28 Liu J, Han Y, Wang Y. Potassium extraction from Potassium-rich shale by high pressure hydrothermal method. *Min Metall*, 2008, 4: 31–37
- 29 Casey W H, Westrich R, Arnold G W. Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2, 3, and 12. *Geochem Cosmochim Acta*, 1988, 52: 2795–2806
- 30 Berg A, Banwart S A. Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: Implications for silicate weathering. *Chem Geol*, 2000, 163: 25–42
- 31 Oelkers E H, Schott J. Does organic acid adsorption affect alkali-feldspar dissolution rates? *Chem Geol*, 1998, 151: 235–245
- 32 Blake R E, Walter L M. Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6. *Chem Geol*, 1996, 132: 91–102