

二氧化碳碳酸化材料选择及其强化措施

刘清, 周来, 茅佳俊*, 孟庆俊

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116)

摘要:阐述了温室气体 CO₂ 碳酸化固定所需的几种热点原料的选择及其碳酸化的效率, 并从化学及热力学、反应动力学机理等方面, 探讨了加强碳酸化反应过程的可行性方法, 并分析了这些方法的特点。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 CO₂ 碳酸化固定的具有较好应用前景的技术途径。

关键词:二氧化碳; 碳酸化; 固化剂; 过程强化

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0020-05

Material selection and intensification measures for CO₂ carbonation

LIU Qing, ZHOU Lai, MAO Jia-jun*, MENG Qing-jun

(School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The selection of hot raw materials for carbonation CO₂-fixing and their carbonation efficiency are described in detail. The feasibility of intensifying carbonation reaction process is discussed from the aspects of chemistry, thermodynamics, reaction mechanism, et al. The characteristics of these methods are analyzed. The integrated indirect process route using industrial solid residues as raw material is suggested as a promising option for developing mineral sequestration.

Key words: carbon dioxide; carbonation; curing agent; process intensification

温室效应是目前全球气候变化研究的核心问题之一。引起温室效应的温室气体主要有 CH₄、CO₂、水气、N₂O、O₃、氟氯烃等, 然而其中的主要气体是 CO₂, 贡献率达到了 70%。世界资源研究所研究报告显示, 2010 年全球二氧化碳排放总量达到了创纪录的 331.58 亿 t^[1], 并且年均增长率保持在 5.8%。目前, 燃煤电厂的烟气排放依然是 CO₂ 最大的排放源, 利用液胺对烟气中的 CO₂ 进行捕集是最为有效的捕集手段, 但是该技术具有非常明显的缺点: 液胺吸收剂的挥发损耗较大; 液态碱性吸收剂对于设备的腐蚀性较强; 吸附 CO₂ 后吸收剂的再生能耗较高。鉴于吸收法的缺点, 使用固体吸附剂对 CO₂ 进行碳酸化捕集吸收, 因其易行性和经济性^[2], 越来越受到国内外学者的重视。目前固定技术主要有地质固定、海洋封存、生物固碳、CO₂ 矿物碳酸化固定等。与其他固定技术相比, 矿物碳酸化固定环境风险性小, 可实现 CO₂ 的永久封存, 而地质固定则存在 CO₂ 逃逸进入大气环境、地下水等风险, 海洋封存则明显受到地域限制, 同时对海洋生物可能存在一定影响, 生物固碳则需要较长时间才能显示效果。

目前, 国内外对于 CO₂ 固体碳酸化吸附的研究

主要集中在高效、廉价吸附剂的选择和工艺路线 2 个方面。其中, 在吸附剂的选择时, 要综合考虑其吸收能力、经济适用性、循环使用性能、二次污染等特点。目前大部分工艺均是基于以下方案: 首先通过分离得到 CO₂, 通过管道或船舶等运输到指定地点, 然后使用固化剂在不同条件下将 CO₂ 吸收。据估计, CO₂ 分离、压缩、输送占整个固碳成本的 40%~50%^[3], 通过这种途径吸附 CO₂, 使得其成本明显高于海洋存储或地质存储, 在大批量实施上不具有明显优势。因此, 若能实现 CO₂ 原位的有效捕集, 省去分离、压缩、输送步骤, 再将吸附了 CO₂ 的吸附剂进行回填或用于建筑等行业, 得到其他经济利益, 则有望比地质固定、深海封存技术更具竞争力。

本文中重点阐述了国内外学者在研究 CO₂ 碳酸化固定中几种热点固化剂的选择, 分析比较了不同类型固化剂的碳酸化效率, 从反应动力学的角度分析了 CO₂ 在碳酸化过程中, 不同参数的设置对于碳酸化效率的影响, 旨在为 CO₂ 碳酸化固定的研究提供参考依据。

1 固化剂

CO₂ 碳酸化固定是模仿自然界中 Ca/Mg 硅酸

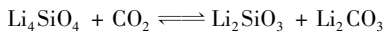
盐矿物的风化过程,该设想首先是由 Seifritz 提出。CO₂ 碳酸化固定封存是利用固化剂特有的大孔容、大比表面积等特点,吸附 CO₂ 与固化剂发生碳酸化反应,生成碳酸盐,从而达到固定 CO₂ 的目的。目前,研究热点是锂基吸附剂、锆基吸附剂、钙基吸附剂。

1.1 锂基吸附剂

锂基吸附剂是指以硅酸锂、锆酸锂等含锂材料为固体吸附剂固定 CO₂ 的材料,最早应用于陶瓷制造业。中川和明^[4]在做熔融碳酸盐陶瓷的稳定性实验时,发现了如下可逆反应:



其反应自由能变化依存于温度和 CO₂ 分压的变化,他们推测该反应可能扩大到含锂复合氧化物与 CO₂ 的反应,生成新的氧化物和碳酸锂。在通过一系列的实验后发现除锆酸锂以外,硅酸锂等也可以发生可逆反应:



将这类硅酸锂材料做成多孔体,在 500℃ 左右同含有 CO₂ 的气体接触,发生化学反应,CO₂ 以碳酸锂的形态存在于多孔体的微孔中。当反应温度达到 700℃ 以上时,发生逆反应,碳酸锂分解放出 CO₂ 气体。

锆酸锂在吸附/解析过程中体积变化小,具有比较好的再生能力,但是其制备过程较为复杂,王银杰等^[5]将 ZrO₂ 和 Li₂CO₃ (物质的量之比 1:1) 在水(或有机溶剂)中充分混合后。在 500~800℃ 下进行高温反应,合成 Li₂ZrO₃。袁文辉等^[6]采用柠檬酸-乙二醇络合法制备 Li₂ZrO₃ 粉末。该法相对于固相焙烧法产生的颗粒小,且不易引入杂质。

王银杰等通过 TG-DSC 联用仪来研究 Li₂ZrO₃ 对 CO₂ 的吸收情况。根据 TG 曲线变化,温度从 500℃ 左右开始,质量有明显的增加趋势,表明 Li₂ZrO₃ 对 CO₂ 有吸收能力。关于 Li₂ZrO₃ 对于 CO₂ 的最大吸附量, Li₂ZrO₃ 样品重 21 mg, 气氛为体积分数 20% CO₂ (80% 空气) 气体, 升温速率 10℃/min, Li₂ZrO₃ 样品于 500℃ 保持 3 h, 吸收量可达到质量分数 (25 ± 0.6)%。袁文辉等研究表明, 当温度为 600℃, CO₂ 流量为 45 cm³/min 时, 90 min 内样品吸附 CO₂ 的量可达吸附剂质量的 23.7%。

Li₂ZrO₃ 的制备采用的 ZrO₂ 价格较高, 而合成 Li₄SiO₄ 所用的 SiO₂ 价格便宜, 陕绍云等^[7]利用廉价的、具有丰富孔结构的硅藻土和碳酸锂为原料, 采用高温固相法, 在 600℃ 下合成了 Li₄SiO₄。吕国强

等^[8]在 900℃ 下烧结 2 h 可以合成用来循环使用的吸附 CO₂ 的一种新陶瓷材料 Li₄SiO₄。材料在 600~720℃ 段吸附 CO₂ 反应最为活跃, 最高吸附量可达质量分数 29.16% 左右; 材料吸附 CO₂ 后在 750℃ 开始脱出 CO₂, 到 900℃ 左右能脱附完全, 再生为 Li₄SiO₄, 从而达到循环使用的目的。Kato 等^[9]用锆酸锂制备的高温 CO₂ 吸收剂, 其吸收范围为 450~700℃。美国和墨西哥都已开始了高温下直接吸收 CO₂ 材料(硅酸锂和锆酸锂等新型材料)方面的研究^[10]。Mrinal 等^[11]将 Na 掺杂于锆酸锂纳米方块中, 并用溴化铵对其表面改性, 在 650℃ 时, 其最大吸附量可以达到质量分数 20%。

锂基吸附剂相比其他金属氧化物剂而言吸附 CO₂ 前后体积变化不大, 可多次循环使用, 无污染, 且锂基吸附剂理论吸附量为质量分数 36.66%, 存在极大的发展潜能, 因此锂基吸附剂是一种比较有前途的高效吸附剂。

1.2 钙/镁基吸附剂

自然界中存在着大量的钙/镁硅酸盐的矿石, 如硅灰石 (CaSiO₃)、橄榄石 (Mg₂SiO₄)、蛇纹石 [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] 等。这些矿石能够与 CO₂ 反应, 生成稳定的碳酸盐。Goldberg 等^[12]研究认为, 地球上可以用于 CO₂ 矿物碳酸化固定的矿石原料储量远远超过化石能源的储量。CaO、Ca(OH)₂ 和 Mg(OH)₂ 在高于 450℃ 时仍具有较大的平衡常数, 容易在高温下与 CO₂ 发生反应, 而 MgO 在高于 450℃ 不易与 CO₂ 发生反应。由于 Mg(OH)₂ 在高于 380℃ 时分解为 MgO 和 H₂O, 使得在 450℃ 以上温度条件下 Mg(OH)₂ 不适合用作 CO₂ 吸附剂。因此 Mg 基吸附剂在高温下吸附 CO₂ 的能力是有限的。

CaO 作为吸附剂具有反应速率快、成本低和吸附量高等优势, 其吸附量在材质上主要取决于 CaO 的比表面积和孔容, 高比表面积有利于暴露更多的吸附位点, 高孔容有利于提高 CO₂ 的吸附速率。Lackner 等的研究表明, 利用粒径为 100 μm 的蛇纹石在 500℃, 3.4 × 10⁷ Pa 的 CO₂ 分压下, 反应 2 h 所获得的最大转化率为 25% (质量比)。利用超临界 CO₂ 与蛇纹石反应, 由于反应生成的水能溶解于超临界 CO₂, 从而大大提高了反应速率。Mai 等^[13]在室温和常压下, 对钙镁硅酸盐进行碳酸化实验, 结果表明, 吸收量为 9 g/100 g。定量的 XRD 分析表明, 碳化主要产品是方解石 (碳酸钙), 表明在常温常压下, 镁化合物未与二氧化碳发生明显反应。Deuk

等^[14]推导了在非等温、非绝热和等压条件下 CaO 吸附 CO₂ 的动态模型,并通过实验数据证明该模型很好地描述了 CO₂ 的吸附行为。研究表明,当温度低于 650℃ 时, CaO 颗粒对 CO₂ 的吸附能力很小,当温度逐渐升高到 750℃ 时,吸附性能明显提高,最大吸收到量达到 1.43 mol/kg。并且该实验用 CH₄、H₂O 作为混合气,具备很好的产氢能力。

表 1 固体废弃物中的矿物质量分数

材料	采样地点	质量分数/%					比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
		CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
钢渣 ^[15-16]	某钢渣厂混合样	54.06 ~ 20.97	21.77 ~ 3.00	35.46 ~ 7.72	16.16 ~ 0.71	19.98 ~ 0.38	3.58
电石渣 ^[17]	亿利化工园区	58.34	0.49	9.47	2.56	1.28	—
高钙粉煤灰 1 ^[18]	云南开远电厂	50.08	3.40	18.75	10.63	8.27	—
高钙粉煤灰 2 ^[16]	上海吴泾电厂	19.25	1.71	39.72	20.11	9.46	3.48
粉煤灰 ^[19]	西班牙	32.0	2.2	32.8	19.3	4.2	3
水泥窑灰 ^[20]	—	46.2	1.5	16.4	4.6	2.9	—
路边积灰 ^[20]	—	66.3	1.1	17.8	4.4	2.7	—
临床用品焚烧灰 ^[20]	—	28.1	1.7	6.1	15.7	4.8	—
木屑 ^[20]	—	45.5	6.9	17.0	2.6	1.3	—

Yong 等^[21]测试分析了粉煤灰在乙酸中的浸出液,发现粉煤灰中大部分钙镁离子都已溶于乙酸,随后他们利用粉煤灰的浸出液在高压反应釜中进行 CO₂ 固化实验,发现当温度约为 60℃, CO₂ 分压高于 3 Pa 时,溶液中会形成碳酸盐沉淀和一些溶解性碳酸盐。其最大捕获能力为 264 g/kg。Renato 等^[22]在温和条件下,对各粒度的钢渣进行了碳化实验,对样品进行化学分析和矿物分析,发现由于钙镁以氧化物和硅酸盐的形式存在,各粒度的样品均可以与 CO₂ 发生反应,且固化率主要受比表面积和温度的影响,最大吸收到量可以达到质量分数 13%。国内的伊元荣等^[23]利用钢渣粉渣按照一定比例调制成钢渣矿浆,控制 CO₂ 流速为 0.25 L/min,在三相反应池中以 700 r/min 速率搅拌,并利用 XRD、SEM 和 FT-IR 等手段来表征,得出在常温常压下捕获量可达到 160 ~ 180 g/kg。Peter 等^[20]对水泥、临床用品的焚烧灰、污水处理污泥焚烧灰和造纸污泥的焚烧灰等一些危险废弃物做了固化研究,在 100% 的 CO₂ 气氛下,控制压力为 2 Pa,并用氯化钠饱和溶液来控制反应器内的湿度为 75%,反应 72 h 后对样品进行分析。发现水泥的固化率最高,达到质量分数 30%,因其中 CaO 的质量分数最高,达到 70%,其次是造纸厂污泥的焚烧灰,达到 26%,其中 CaO 的质

1.3 含金属氧化物固体废弃物吸附剂

研究表明,某些富含钙镁的固体废弃物也可以作为二氧化碳碳酸化固定的原料。这些固体废弃物主要包括钢铁渣、电石渣、废石灰、粉煤灰、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。通过查阅文献,部分固体废弃物的质量分数如表 1。

量分数达到 68%。说明 CO₂ 固化率与固化样品中 Ca 的质量分数有着非常密切的关系。

固体废弃物与上述锂基或钙镁基化合物相比,具有反应活性高、粒度小、不需进行预处理等优势,同时不少固体废弃物靠近 CO₂ 排放源,如粉煤灰、钢渣、垃圾焚烧飞灰等。因此,利用固体废弃物固碳可实现 CO₂ 原位固定,如利用钢渣固定炼钢过程中产生的 CO₂ 及粉煤灰固定电厂中排出的 CO₂,并且可获得高附加值的副产物或改善固体废弃物性能。同时,有大量富含钙镁离子的废水作为固体废弃物的浸出剂,如制盐废水、电厂冲灰水、湿法脱硫废水 (Ca²⁺ 含量为 2 000 ~ 16 000 mg/kg) 等,可以增加固碳所需的钙镁离子含量。因此,以固体废弃物为原料固定 CO₂ 特别适合我国现阶段的国情,更有可能在 CO₂ 矿物碳酸化方向取得突破,早日在我国实现工业应用。

2 吸附过程强化措施

CO₂ 碳酸化固定简单易行,成本低廉,但是由于其在常温常压下,气固相和气液相传质效率低,导致了反应速度缓慢,碳酸化效率低,目前还没有得到广泛有效地利用。因此,非常有必要从反应的化学、热力学和动力学角度来探讨如何提高其反应速率和碳

酸化效率。

2.1 化学与热力学强化

一般地,吸附化学与热力学用来研究吸附过程所能达到的程度。 CO_2 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。但是碳酸盐的标准 Gibbs 自由能要比 CO_2 的标准 Gibbs 自由能低

表 2 一些物质的标准生成 Gibbs 自由能

名称	C	H_2O	CO_2	CO_2	CO_3^{2-}	HCO_3^-	H_2CO_3	SiO_2	MgCO_3	CaCO_3	Mg_2SiO_4	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	(s)	(l)	(g)	(aq)	(aq)	(aq)	(aq)	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)
$\Delta_f G^\ominus(298.15 \text{ K})$	0	-237.12	-394.38	-386.22	-528.1	-587.06	-623.42	-856.3	-1012.19	-1128.76	-2051.33	-4034.05

Deuk 等^[24]用 CaO 固化 CO_2 , 发现当反应温度低于 600°C 时, 固化率很低, 且反应速率比较慢。并在高于 600°C 及不同压力条件下研究了 CaO 对 CO_2 的吸附能力, 设置压力为 0.03、0.07、0.15 MPa, 发现压力的变化对于吸附能力的影响很小。然而在压力为 3 Pa, 温度为 750°C 时, 吸附量达到 5.09 mol/kg。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_2 的分压。陈鸿伟等^[25]通过提高 CO_2 分压来提高吸附效率, 发现当压力高于一定值时, 吸附效率明显降低。分析认为, 随着 CO_2 分压的增大, 促进了 CaO 的烧结, 减少了其中有效孔结构, 影响 CO_2 的扩散。

温度对 CO_2 吸附速率的影响是复杂的, Li_2ZrO_3 较适宜的吸附温度在 $550 \sim 590^\circ\text{C}$ 。温度太低反应不能进行或反应不完全, 温度太高, Li_2O 会挥发。温度升高对 CaO 的吸附有促进作用, 但是当温度高于 800°C 时, 会引起吸附剂表面积下降和孔隙率急剧减少, 且发生烧结现象, 被烧结的吸附剂更难以分解为 CaO , 表面状态也发生变化, 也会导致吸附剂的转化率下降, 影响其 CO_2 吸附能力。 MgO 在高于 450°C 不易与 CO_2 发生反应, 由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在高于 380°C 时分解为 MgO 和 H_2O , 使得在 450°C 以上温度条件下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不适合用作 CO_2 吸附剂。

2.2 动力学强化

吸附动力学是研究吸附进行的速度问题。矿物碳酸化过程有干法和湿法之分。干法过程是 CO_2 气体直接与固化材料发生气固反应; 而湿法过程则是碳酸化反应在溶液介质中进行。根据上文的阐述, 不难看出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, 因而大部分学者的机

理研究在于含钙化合物, 特别是含钙镁硅酸盐矿物的湿法碳酸化过程的研究。湿法过程大致如下: CO_2 溶解 \rightarrow 钙镁离子从矿石中浸出 \rightarrow 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。Nikulshina 等^[26]利用太阳能驱动的流程化反应器, 将 CO_2 和水蒸汽按不同比例混合, 进行固化反应的动力学研究。发现在水蒸汽存在的条件下, 由于在固相表面形成了 OH^- 离子, 吸附速率得到了显著增大, 而没有水蒸汽存在时, 由于在固化剂表面形成保护层, 阻碍了 CO_2 的扩散, 固化率很低。Alejandro 等^[27]在氮气作为保护气下, 将 CO_2 和水蒸汽按不同比例混合进行碳酸化反应, 并对材料表面进行了 XRD 分析, 得出了同样的结论。Wouter 等^[28]研究表明, 钙离子从固相中迁移到固相表面是碳酸化的主要控制步骤, 但是扩散会受到在固相表面形成的方解石的影响。Tai 等^[29]利用超临界 CO_2 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。利用 HCl 进行间接碳酸化虽然能加速钙镁离子的溶出速率, 但是由于有水的蒸发和大量中间产物的生成, 能耗很高。Kakizawa 等^[30]提出了以醋酸为媒介间接路线, 由于使用的是弱酸, 媒介的回收利用较为容易, 且能耗低。研究发现, 钙镁离子的溶出率增大, 在 25°C 和 3 MPa 下, 反应的理论转化率提高到 75%。

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。Chen 等^[31]在湿法固化过程中加入了 NaHCO_3 , 加快了碳酸化反应

的进程。主要是因为 NaHCO_3 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。 NaCl 的加入也能在一定程度上加快碳酸化反应速率,加入 NaCl 之后,溶液的组分变得复杂,降低了溶液中钙镁离子的活度,从而加速钙镁离子从固化剂中的浸出。此外,还可以通过增大反应物的比表面积,加入酸或者螯合物降低溶液中钙镁离子的活度,移去固化剂表面的生成物等措施,增大反应速率。但加入酸的同时,会影响沉淀物的生成。

3 结语

目前,烟道气是 CO_2 很重要的排放源,由于烟道气的高温特性,使得对其分离吸附的材料需要在高温环境下具有较强吸附能力。因此研究 Li 、 Ca 和 Mg 等金属氧化物高温吸附剂具有重要的现实意义。

同时,CCS(CO_2 捕集与封存)技术是实行可持续发展的需要。将 CO_2 以固体碳酸盐的形式存储起来具有很多优点:①碳酸盐非常稳定,而且自然条件下对环境没有危害,因此, CO_2 矿物碳酸化固定即是最安全,也是最恒久的一种固定方式;② CO_2 矿物碳酸化固定的原料来源丰富、储量巨大、价格低廉,因此具有大规模固定的潜力和经济效益;③利用粉煤灰和钢渣等固体废弃物固定 CO_2 ,不仅可以达到封存 CO_2 的目的,而且可以实现废物利用,非常适合我国现阶段的国情。

关于 CO_2 碳酸化固定,国内外许多研究者进行了深入的研究,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耗。如美国能源部成立的 CO_2 碳酸化固定研究小组提出的集成工艺路线,对原料进行物理和化学活化,不仅加快了碳酸化进程,而且得到了碳酸盐副产物,同时得到化学活化所需的硫酸媒介以循环利用。 CO_2 矿物碳酸化固定过程存在的主要障碍是:以硅酸盐矿石为原料的直接过程,矿物原料需要预处理,过程的能耗高,同时也很难得到高附加值的产物,经济性不好;采用间接工艺过程,媒质的回收困难,能耗和经济成本也很难降低。建议从以下几个方面开展 CO_2 矿物碳酸化固定的研究。

(1)在原料选择方面,建议选择富含钙镁离子的固体废弃物。主要因为,这些固体废弃物廉价易得,颗粒小,比表面积高,具有较高的反应活性,不需要进行预处理,且离 CO_2 排放源近,省去了运输的费用。同时,固体废弃物得到利用,有助于改善环境。

(2)优化工艺条件,温度的提高虽然有利于碳酸化反应的进行,但是却提高能耗,增加固定成本。因此,间接反应过程是比较好的选择。但是应考虑其所选用的媒介要易于再生循环利用。而且间接过程可以获得一定的副产物,具有一定的经济效益。

参考文献

- [1] BP: 去年中国二氧化碳排放全球居首[N]. 路透伦敦, 2011-06-09.
- [2] Vasilije Manovic, Anthony E J. Economics of CO_2 capture using the calcium Cycle with a pressurized fluidized bed combustor[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 920-926.
- [3] 杨林军, 张霞, 孙露娟, 等. 二氧化碳矿物碳酸化固定的技术进展[J]. *现代化工*, 2007, 27(8): 13-16.
- [4] 中川和明. 吸收 CO_2 特陶的开发[J]. *陶瓷论坛*, 2004, (2): 39-40.
- [5] 王银杰, 其鲁, 王祥云. 高温下锆酸锂吸收二氧化碳的研究[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(5): 531-534.
- [6] 袁文辉, 梁杰, 李莉. 锆酸锂的制备、表征及吸附 CO_2 的模拟[J]. *华南理工大学学报*, 2011, 39(1): 48-52.
- [7] 陕绍云, 贾庆明, 蒋丽红, 等. 新型 Li_4SiO_4 高温吸收 CO_2 的动力学研究[J]. *化学工程*, 2012, 40(7): 18-20.
- [8] 吕国强, 王华, 马文会, 等. Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的实验研究[J]. *工业加热*, 2007, 36(5): 4-7.
- [9] Kato M, Yoshikawa S, Nakagawa K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(6): 485-487.
- [10] Heriberto P, Pedro B. Thermal stability and high-temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(7): 1704-1710.
- [11] Mrinal Khokhani, Ramdas B, Khomane, et al. Sodium-doped lithium zirconate nano squares: Synthesis characterization and applications for CO_2 sequestration [J]. *Science Technol*, 2012, 61(2): 316-320.
- [12] Goldberg P, Chen Z Y, O'connor W K, et al. CO_2 mineral sequestration studies in US [J]. *Journal of Energy and Environmental Research*, 2001, 1(1): 117-126.
- [13] Mai Uibu, Rein kuusik, Lale andreas, et al. The CO_2 -binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag [J]. *Science Direct*, 2011, 4: 925-932.
- [14] Deuk Ki Lee, Il Hyun Baek, Wang Lai Yoon. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO_2 removal utilizing the CaO carbonation for H_2 production [J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 59(4): 931-942.
- [15] 姜从盛, 丁庆军, 王发洲, 等. 钢渣的理化性能及其综合利用技术发展趋势 [J]. *国外建材科技*, 2002, 23(3): 3-5.
- [16] 冯涛, 施惠生, 范付忠. 若干物料中 f-CaO 的微观结构及水化活性 [J]. *建筑材料学报*, 1999, 2(3): 187-191.
- [17] 梁建红, 李亚祥. 电石渣作为循环流化床锅炉脱硫剂研究 [J]. *发电技术论坛*, 2010, 39(10): 69-76.

显。当孔道尺寸接近或小于反应分子大小时,则出现明显的孔内扩散限制和较低的孔内活性位有效利用率,导致金属氯化物负载固体催化剂催化活性较相应的金属氯化物显著降低,但产物选择性得到优化。当载体孔道尺寸远远大于反应物或产物分子大小时,则催化剂具有良好的扩散性能,消除了反应空间限制,催化剂催化活性和产物选择性将不再受载体孔尺寸影响^[4,9]。同时,载体大的比表面积将有利于活性组分的高度分散,避免活性组分聚集,提高活性位的有效利用率,从而提高催化剂催化活性。对于自身拥有一定酸性位的载体,其与负载活性组分金属氯化物的协同作用也是催化剂催化活性提高的原因之一。

负载氯化物的类型和负载量、载体表面氢氧基(—OH)的存在及制备条件等决定着负载固体催化剂活性组分的类型和浓度。随着金属氯化物负载量的增加催化剂的催化活性随之增大,当其负载量增大到一定程度时,由于金属氯化物自身的聚集,分散度降低,则催化剂催化活性不再随之明显变化^[10]。对于由相同载体制备的各种金属氯化物负载固体催化剂,研究发现,催化剂的催化活性顺序与金属氯化物对应金属离子的氧化性趋势相同^[5,11]。如 Salavati-Niasari 等^[5]以酸性氧化铝为载体,通过

浸渍法制备得到了系列(FeCl_3 、 MnCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 或 ZnCl_2)/ Al_2O_3 催化剂。在苯与苄基氯的苄基化反应中,相同反应条件下,纯 Al_2O_3 表现出极低的催化活性(5.1%),但随着过渡金属氯化物的引入,其催化活性明显提高。 $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现出最佳的催化性能,苄基氯的转化率和二苯甲烷的选择性分别达到了 98.4% 和 97.6%。所有催化剂样品的反应活性顺序为: $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$,与负载金属离子本身所具有的氧化性趋势相同。Bachari 等^[11]也研究发现在芳香烃苄基化反应中,对于 FeCl_3 、 InCl_3 、 GaCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 和 NiCl_2 负载于 SBA-15 上制备的系列固体催化剂,其催化活性顺序与金属离子本身所具有的氧化性趋势相同, $\text{FeCl}_3/\text{SBA}-15 > \text{InCl}_3/\text{SBA}-15 > \text{GaCl}_3/\text{SBA}-15 > \text{CuCl}_2/\text{SBA}-15 > \text{ZnCl}_2/\text{SBA}-15 > \text{NiCl}_2/\text{SBA}-15$,且该类催化剂的催化活性均高于对应的金属氯化物。由此可推测金属氯化物负载固体催化剂的活性组分除了金属氯化物本身具有的 Lewis 酸位,可能还存在其他活性物种,该物种表现出金属离子的氧化性。

研究发现,在浸渍法制备催化剂的过程中,载体表面氢氧基可与部分金属氯化物相互作用形成

(上接第 24 页)

[18] 施惠生. 高钙粉煤灰的本征性质与水化特性[J]. 同济大学学报, 2003, 31(12): 1440-1443.

[19] Go I S, Guerrero A A, Lorenzo M P. Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1608-1617.

[20] Peter J Gunning, Colin D Hills, Paula J, et al. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes[J]. Waste Management, 2010, 30(6): 1081-1090.

[21] Yong Sun, Vinay Parikh, Lian Zhang. Sequestration of carbon dioxide by indirect mineralization using Victorian brown coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 210: 458-466.

[22] Renato Baciocchi, Giulia Costa, Alessandra Poletti, et al. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO_2 storage[J]. ScienceDirect, 2009, 1(1): 4859-4866.

[23] 伊元荣, 韩敏芳. 钙基固体废弃物湿法捕获二氧化碳的反应特性[J]. 煤炭学报, 2012, 37(7): 1205-1209.

[24] Deuk Ki Lee, Il Hyun Baek, Wang Lai Yoon. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO_2 removal utilizing the CaO carbonation for H_2 production[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(4): 931-942.

[25] 陈鸿伟, 李树华, 危日光, 等. 温度和 CO_2 浓度对钙基分离 CO_2

的影响[J]. 华东电力, 2011, 39(4): 627-630.

[26] Nikulshina V, Steinfeld A. CO_2 capture from air via CaO-carbonation using a solar-driven fluidized bed reactor-Effect of temperature and water vapor concentration[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 867-873.

[27] Alejandro Sa Nchez-rueda, Heriberto Pfeiffer. The thermogravimetric analysis of the water vapor addition during the CaO carbonation process at moderate temperatures[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 111: 1385-1390.

[28] Wouter J J Huijgen, Geert-Jan Witkamp, Robb J Comans. Mineral CO_2 Sequestration by Steel Slag Carbonation[J]. Environment Science, 2005, 39(4): 9676-9682.

[29] Tai C Y, Chen W R, Shih S M. Factors affecting wollastonite carbonation under CO_2 supercritical conditions[J]. AIChE Journal, 2006, 52(1): 292-299.

[30] Kakizawa M, Yamasaki A, Yanagisawa Y. A new CO_2 disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid[J]. Energy, 2001, 26(4): 341-354.

[31] Chen Zhong-ying, William K, O'connor S J, et al. Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results[J]. Environmental Progress, 2006, 25(2): 161-166. ■