

# 钢渣醋酸法生产轻质碳酸钙产品研究进展

吕文杰<sup>1</sup>, 郭建伟<sup>2</sup>, 崔卫华<sup>3</sup>, 陈鸿汉<sup>3</sup>

(1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室 矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 北京 100083; 2 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3 中国地质大学水资源与环境工程系, 北京 100083)

**摘要:** 矿物碳化固定是永久储存温室气体 CO<sub>2</sub> 的一种全新方法, 钢渣富含钙、镁成分而成为固定 CO<sub>2</sub> 的潜在原料, 醋酸溶液提取出钢渣中的钙经碳化可生成轻质 CaCO<sub>3</sub>(PCC)。分析了钢渣醋酸法生产轻质 CaCO<sub>3</sub> 目前研究进展情况以及机理、典型工艺流程, 并结合目前存在的问题, 提出了今后的发展趋势。

**关键词:** 轻质碳酸钙; 钢渣; 矿物固定; 二氧化碳

中图分类号: TB32; X77

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2009)02 - 0015 - 04

## Advances in production of precipitated calcium carbonate through CO<sub>2</sub> mineral sequestration by steel slag in acetic acid

LU Wen-jie<sup>1</sup>, GUO Jian-wei<sup>2</sup>, CUI Wei-hua<sup>3</sup>, CHEN Hong-han<sup>3</sup>

(1. The State Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Department of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A promising option for long-term storage of CO<sub>2</sub> is to fixate carbon dioxide in minerals as carbonates. Steel slag is a potential raw material for carbonation sequestration due to its high content of calcium and magnesium. The dissolved calcium from steel slag with acetic acid as a solvent could be carbonated to precipitated calcium carbonate (PCC). The development status, mechanism, representative process route and problems in the production of precipitated calcium carbonate through CO<sub>2</sub> mineral sequestration by steel slag in acetic acid, are analyzed, and its development trend is proposed.

**Key words:** precipitated calcium carbonate (PCC); steel slag; mineral sequestration; CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> 的大量排放所产生的温室效应导致地球温度上升, 给生态环境造成了极大的影响及破坏, 已经引起各国政府、科学家和民众的极大关注。国际上采用的 CO<sub>2</sub> 减排方案主要有海洋埋存、地质埋存和矿物碳化固定等<sup>[1-2]</sup>。CO<sub>2</sub> 矿物碳化固定是 CO<sub>2</sub> 与自然界富含钙、镁的矿石及固体废弃物, 通过过程强化, 加速 CO<sub>2</sub> 气体与钙、镁离子的碳化反应, 生成性能稳定的 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>, 从而达到固定温室气体 CO<sub>2</sub> 的效果。钢渣是炼钢过程中的固体废弃物, 富含 Ca、Mg, 呈碱性, 钢渣颗粒较小, 具有较高的反应活性及较快的反应速率<sup>[3]</sup>。近年来国外开展了以钢渣为原料固定 CO<sub>2</sub> 的研究, 普遍认为钢渣能够比矿石固定更多的 CO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>。

Teir 等<sup>[5]</sup>和 Eloneva 等<sup>[6]</sup>通过实验室研究认为, 以醋酸介质提取钢渣中钙离子, 进而用于固定温室

气体 CO<sub>2</sub>, 可生成轻质 CaCO<sub>3</sub> (PCC) 产品。纯度在 97% 以上的轻质 CaCO<sub>3</sub> 是一种重要的无机化工产品, 广泛用于塑胶、塑料、纸张、涂料、制药、化妆品、冶金等行业的生产中。目前传统轻质 CaCO<sub>3</sub> 生产过程中, 石灰石煅烧会产生较多的 CO<sub>2</sub>, 并且浪费煤炭等能源。钢渣固定 CO<sub>2</sub> 生产轻质碳酸钙不需煅烧, 且钢渣较自然界富含钙、镁的矿石更为廉价, 因此具有广阔的发展前景。

## 1 研究现状及分析

钢渣生产轻质 CaCO<sub>3</sub> 基于矿物碳化固定 CO<sub>2</sub> 机理, 在碳化过程中, 通过技术手段分离出硅、镁、铁、铝等杂质, 形成纯净的 CaCO<sub>3</sub>。理论上, 镁比钙吸收更多的 CO<sub>2</sub>, 这是由于镁的摩尔质量小于钙的摩尔质量。吸收 1 kg CO<sub>2</sub> 需要 1.8 kg 含镁的矿石,

收稿日期: 2008 - 11 - 25

基金项目: 水资源与环境工程北京市重点实验室开放课题 (Z2007003)

作者简介: 吕文杰 (1970 -), 男, 博士生; 陈鸿汉 (1956 -), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境与生命矿物学, 通讯联系人, chenhh@cugb.edu.cn。

或者需要 3.6 kg 含钙的矿石<sup>[7]</sup>。Teir 等<sup>[5]</sup>研究认为,仅以钙元素计,储存 1 kg 的 CO<sub>2</sub> 需要 3.1 kg 的鼓风炉钢渣,如果考虑到镁元素的固碳能力,储存 1 kg CO<sub>2</sub> 需要 2.3 kg 的鼓风炉钢渣。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<sup>[4-5]</sup>,钢渣中 CaO 含量远多于 MgO,如表 1 所示,因而钢渣固定 CO<sub>2</sub> 生成的 CaCO<sub>3</sub> 远多于 MgCO<sub>3</sub>。轻质 CaCO<sub>3</sub> (PCC) 在工业上的应用也远远超过轻质 MgCO<sub>3</sub>。

表 1 国内 4 个炼钢厂钢渣化学成分

	质量分数/%				
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
宝钢	40~49	4~7	13~17	1.0~3.0	11~22
马钢	45~50	4~5	10~11	1.0~4.0	10~18
上钢	45~51	5~12	8~10	0.6~1.0	5~20
邯钢	42~54	3~8	12~20	2.0~6.0	4~18
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	f-CaO	
宝钢	4~10	5.0~6.0	1.0~1.4	2.0~9.5	
马钢	7~10	0.5~2.5	3.0~5.0	5.0~11.0	
上钢	5~10	1.5~2.5	2.0~3.0	4.0~10.0	
邯钢	13~25	1.0~2.0	0.2~1.3	2.0~10.0	

钢渣生产轻质 CaCO<sub>3</sub> 有干法和湿法之分。干法是 CO<sub>2</sub> 气体直接与钢渣发生气固反应;而湿法则是碳酸化反应在溶液介质中进行。Lackner<sup>[8]</sup>认为,CO<sub>2</sub> 矿物碳酸化反应焓为负值,是放热反应,并且碳酸化反应所涉及物质的标准生成 Gibbs 自由能为负值,从而说明含钙镁硅酸盐矿物与 CO<sub>2</sub> 之间的反应在常温、常压下可以自发进行。在常温、常压下,直接碳酸化反应进行得很慢,提高 CO<sub>2</sub> 压力可加速反应速率,适当提高反应温度能加快反应速率,但温度过高会导致生成的碳酸盐再分解。要得到高的碳酸化转化率和反应速率,需要在高压和较高温度下进行,这将增加反应的能耗和处理成本。干法直接碳酸化工艺因反应条件苛刻,转化率低,一些国家已转向湿法工艺的研究。

钢渣生产轻质 CaCO<sub>3</sub> 湿法工艺分为直接湿法和间接湿法。直接湿法实质是 CO<sub>2</sub> 溶于水形成碳酸,在碳酸的作用下,钢渣中钙等成分逐步溶解并沉淀出碳酸钙;间接湿法通过酸溶液促进钙等离子从钢渣中溶出,与 CO<sub>2</sub> 发生碳酸化反应生成碳酸钙,介质能够再循环利用,所用的介质主要有盐酸、醋酸等。

直接湿法碳酸化过程中,钢渣中钙等成分溶于水与 CO<sub>2</sub> 进行碳酸化的速率均较慢,为提高速率,一般向溶液中添加催化剂(如 NaHCO<sub>3</sub> 和 NaCl)或增

加 CO<sub>2</sub> 压力,因此工艺路线经济成本很高。另外,碳酸化产物 CaCO<sub>3</sub> 难以从杂质中分离出来,碳酸钙的产量和纯度低。Huijgen 等<sup>[9]</sup>利用废弃的钢渣进行直接湿法碳酸化反应,介质为蒸馏水,结果发现在钢渣颗粒表面碳酸钙沉淀形成,从而阻碍了反应的进一步进行。间接湿法比直接湿法反应的速率高,所生成的轻质 CaCO<sub>3</sub> 产量多,纯度高<sup>[5-6]</sup>。Wendt 等<sup>[10-12]</sup>对以盐酸为介质工艺路线的能量转化过程进行了深入研究,虽然可以加快反应速率,但盐酸的腐蚀性、回收能耗高、对原料中杂质含量要求高等缺点难以克服,从而使得整个工艺过程的工业应用前景渺茫。

Kakizawa 等<sup>[13]</sup>提出以醋酸为介质的间接路线,该过程利用有机弱酸代替无机强酸,介质的回收相对容易,能耗降低了,然而碳酸盐产物的生成和醋酸介质再生同时进行,使得其分离比较困难。Kakizawa 等<sup>[13]</sup>研究发现,醋酸溶液(醋酸与水体积比为 22:78)在 60℃、CO<sub>2</sub> 常压下,250 min 可提取钢渣中 48% 的钙。当 CO<sub>2</sub> 压力为 3 MPa 时,碳酸化结晶转化率为 20%,Teir 等<sup>[5]</sup>利用 HSC 热力学模拟软件计算进一步证实了上述结果。醋酸介质提取钢渣中钙,同时提取出硅、锰、镁、钒、铝、铁等杂质。与 CO<sub>2</sub> 发生碳酸化反应,产物不仅有 CaCO<sub>3</sub>,而是还有硅、锰、镁、钒、铝、铁等多种氧化物和碳酸盐杂质。Teir 等<sup>[5]</sup>通过实验研究,提出了分离硅和去除镁的方案,但没有解决最终产物 CaCO<sub>3</sub> 中锰、钒、铝、铁等杂质问题。Eloneva 等<sup>[6]</sup>在 Teir 研究基础上,通过选择低浓度醋酸溶液作为介质和加入 NaOH 的方法,进一步解决了 CaCO<sub>3</sub> 中锰、钒、铝、铁等杂质问题,并大大提高了 CaCO<sub>3</sub> 的转化率和纯度。

## 2 生产机理

### 2.1 醋酸溶液提取钢渣中钙离子

#### 2.1.1 钢渣矿物组成和结构

钢渣的矿物相以 β-硅酸二钙、硅酸三钙、钙镁橄榄石、钙镁蔷薇辉石、铁酸二钙、RO(R 代表镁、铁、锰的氧化物,即 FeO、MgO、MnO 形成的固熔体)、f-CaO 等为主,不同碱度值 [m(CaO)/m(SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)] 钢渣的矿物组成不同<sup>[14]</sup>。钢渣硅酸盐矿物结构中,[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>四面体内 Si—O 键并非纯离子型,而是具有明显的共价性,M(金属)—O 键主要是离子型的,Si—O 键强远大于 M—O 键强。

#### 2.1.2 醋酸溶液提取钢渣钙离子机理

醋酸溶液萃取钢渣中金属元素主要过程:一是

醋酸溶液中  $H^+$  附着在矿物表面的氧原子位置,削弱了其与金属离子之间的化学键,使反应得到催化,这与无机酸的催化效应类似;二是醋酸溶液中  $CH_3COO^-$  与钢渣矿物中金属离子络合,削弱阳离子与氧之间的化学键,促进溶解反应;三是  $CH_3COO^-$  络合溶液中的金属离子,降低交换相的饱和指数,促使反应向溶解方向移动,即配位体促进了溶解机制<sup>[15]</sup>。醋酸能提取出钢渣中的金属元素,不能溶解硅酸盐骨架:有机酸对硅酸盐矿物的溶解作用是发生亲核取代反应<sup>[16]</sup>,即有机酸阴离子对硅氧四面体的硅进攻并取代氧。醋酸为单官能团羧酸,与硅酸盐发生反应形成的络合物中,硅原子上仍有未取代的3个氧原子,同样可以与其他硅氧四面体聚合,因此是不稳定的。多官能团羧酸与  $SiO_2$  形成多环状螯合物,使得硅原子不再具有可以被亲核取代的氧原子,从而阻止了硅的聚集和胶结,因此产物更稳定,也有利于溶蚀的进行和金属元素的及时迁移<sup>[17-18]</sup>。

钢渣浸入醋酸溶液介质时,醋酸溶液温度和 pH 均有升高现象,说明醋酸介质提取钢渣中金属离子时发生了放热反应,并且金属离子呈碱性。高浓度醋酸溶液(2 mol/L 以上)不仅能从钢渣中提取更多的钙,而且还能提取出大量的铁和硅,以及少量的锰、镁、钒、铝。低浓度醋酸溶液(0.5 mol/L 以下)主要提取钢渣中的钙生成醋酸钙,镁、铁、硅等杂质含量极少<sup>[6]</sup>。这是因为钙离子活跃,半径大,Ca—O 键强小于氧与其他金属离子的键强。Eloneva 等<sup>[6]</sup>以芬兰转炉钢渣为原料开展实验研究,得出了结论,即高浓度醋酸溶液(2~8 mol/L)可提取钢渣中 86%~90% 的钙;而低浓度醋酸溶液(0.1~0.5 mol/L)能提取出钢渣中 9%~52% 的钙。较低温度有利于提高钙的提取量,但提取速率也较低;反之,较高温度有利于提取速率但提取量少。

## 2.2 去除杂质硅

硅在酸性条件下生成硅酸,刚生成的硅酸是单个的小分子,能溶于水,然后会逐渐失水聚合,形成各种多硅酸,最后形成不溶于水但又暂不从水中沉淀出来的“硅溶胶”。Teir 等<sup>[5]</sup>经过实验研究,以醋酸溶液为提取液,在 70~80℃ 时,经过 1 h,溶液中  $SiO_2$  成白色絮凝的胶体状,可以通过过滤手段去除。

## 2.3 $CO_2$ 的溶解与碳酸化反应

低浓度醋酸介质环境下,提取到钢渣中的离子主要是  $Ca^{2+}$ ,杂质含量极少。在醋酸酸性环境下, $CO_2$  难以与  $Ca^{2+}$  发生碳酸化反应。Eloneva 等<sup>[6]</sup>通

过研究提出,醋酸溶液提取钢渣中  $Ca^{2+}$  后,在通入  $CO_2$  进行碳酸化之前,先要加入 NaOH 进行碱化。加入 NaOH 后, $Ca(CH_3COO)_2$  中  $Ca^{2+}$  首先与  $OH^-$  反应,生成  $Ca(OH)_2$ ,再与  $CO_2$  进行碳酸化反应。由于加入了 NaOH,介质溶液呈碱性,抑制  $Ca(HCO_3)_2$  生成,有利于提高  $CaCO_3$  的转化率。

## 2.4 碳酸钙沉淀分离

$CaCO_3$  在介质溶液中为白色沉淀物,通过过滤分离出来,再经脱水、干燥,得到轻质  $CaCO_3$  产品。醋酸介质在整个工艺中可循环使用。

Teir<sup>[5]</sup>对醋酸溶液提取钢渣中金属离子和  $CO_2$  与金属离子碳酸化反应有特别的研究,醋酸溶液在低于 156℃ 条件下,能够提取出  $Ca^{2+}$ ;在低于 123℃ 条件下,能够提取出  $Mg^{2+}$ ;在单一醋酸介质条件下, $Ca^{2+}$  与  $CO_2$  碳酸化反应的条件是不低于 45℃; $Mg^{2+}$  与  $CO_2$  碳酸化反应的条件是不低于 144℃。Eloneva 等<sup>[6]</sup>以转炉钢渣为原料开展实验研究,结果表明,醋酸溶液中  $Ca^{2+}$  转化率可达到 86%,轻质  $CaCO_3$  纯度达到 99.5%~99.8%。 $CaCO_3$  晶体颗粒平均值为 0.6  $\mu m$ 。介质(NaOH 和醋酸溶液)分别在 30、50、70℃ 条件下,发现在 30℃ 时  $CaCO_3$  晶体最为规则,多呈菱面体方解石结构,且亮度高。

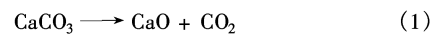
## 3 生产工艺路线比较

### 3.1 生产工艺比较

#### 3.1.1 传统轻质 $CaCO_3$ 生产工艺

工业中轻质碳酸钙传统生产工艺是以石灰石为原料,石灰石在超过 900℃ 煅烧,生成生石灰并释放出  $CO_2$ 。其生产工艺流程为:石灰煅烧—熟石灰消化—石灰乳碳化—固液分离—干燥—包装。主要化学反应如下:

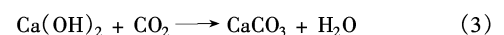
石灰石煅烧,释放出  $CO_2$



石灰(氧化钙)与水反应生成消石灰



$CO_2$  被注入消石灰,反应生成轻质碳酸钙



#### 3.1.2 钢渣生产轻质 $CaCO_3$ 工艺路线

钢渣醋酸法生产轻质  $CaCO_3$  的工艺为:醋酸介质将钙离子从钢渣中提取出来、硅的去除、 $CO_2$  的溶解与碳酸化反应、纯净碳酸钙沉淀生成及过滤分离 4 个过程。钢渣醋酸法生产轻质  $CaCO_3$  工艺流程如图 1 所示。

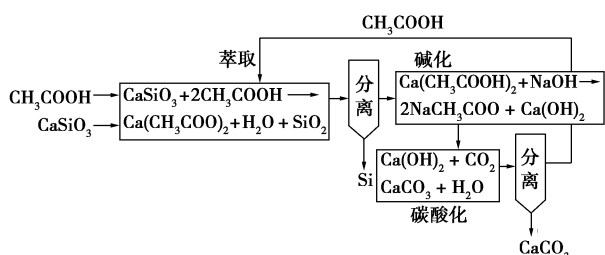
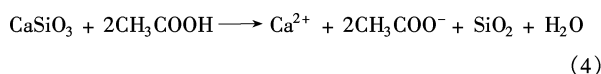


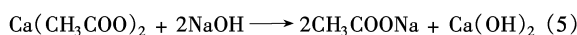
图 1 醋酸法轻质碳酸钙形成过程

主要化学反应如下:

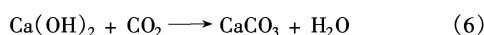
醋酸介质提取钢渣中  $\text{Ca}^{2+}$



利用 NaOH 进行碱化



碳酸化反应



### 3.2 潜在效益比较

工业上传统轻质  $\text{CaCO}_3$  生产过程中, 锻烧石灰石不仅释放  $\text{CO}_2$ , 而且浪费能源。如果采用钢渣醋酸法替代能源密集型的石灰石煅烧法生产高附加值的轻质  $\text{CaCO}_3$ , 不仅不会释放温室气体  $\text{CO}_2$ , 而且还可固定吸收大气中的  $\text{CO}_2$ , 并且节省能源和矿石资源。

钢渣属于固体废弃物, 以钢渣固定  $\text{CO}_2$  生产轻质碳酸钙, 是以废治废, 具有显著的经济效益和社会效益, 发展前景广阔。

## 4 存在问题及发展趋势

钢渣醋酸法生产轻质  $\text{CaCO}_3$ , 以芬兰转炉钢渣为例<sup>[6]</sup>, 低浓度醋酸介质提取转炉钢渣 25% ~ 30% 的  $\text{Ca}^{2+}$ , 提取液中 31% ~ 86%  $\text{Ca}^{2+}$  转化为轻质  $\text{CaCO}_3$ , 纯度达到 99.5% ~ 99.8%。芬兰转炉钢渣产量为 20 万 t/a, 若生产纯度为 99.5% ~ 99.8% 的轻质  $\text{CaCO}_3$ , 其产量为 4.2 万 t/a, 每年固定 1.8 万 t 的  $\text{CO}_2$ 。生产 1 t 轻质  $\text{CaCO}_3$  需用 4.8 t 转炉钢渣, 同时消耗 0.7 t 醋酸、0.9 t 氢氧化钠, 产出 1.9 t 醋酸钠。由于消耗了氢氧化钠和醋酸, 生产成本增加。如果有可替代氢氧化钠或醋酸的废料或更为廉价的化工产品, 生产成本会大幅度降低, 该工艺会很快得到推广和应用。

醋酸介质提取钙时, f-CaO 也同时从钢渣中浸出, 钢渣中 f-CaO 减少, 提高了钢渣的安定性, 可以有效控制钢渣作为建筑材料时的膨胀性, 因此, 就安

定性而言, 残渣可能比原渣更适合作为建筑材料。但考虑到胶凝性等因素, 还需要进一步调查和研究。

### 参考文献

- [1] Crabb C. Versatile  $\text{CO}_2$  continues to expand into new geographic markets and industrial applications[J]. Chemical Engineering, 2000, 107(7): 49-52.
- [2] Parkinson G. Process sets a limit on  $\text{CO}_2$  emissions[J]. Chemical Engineering, 2000, 107(3): 19.
- [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] 包炜军, 李会泉, 张懿. 温室气体  $\text{CO}_2$  矿物碳酸化固定研究进展[J]. 化工学报, 2007, 58(1): 1-8.
- [5] Teir S, Eloneva S, Zevenhoven R, et al. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production[J]. Energy, 2007, 32: 528-539.
- [6] Eloneva S, Teir S, Salminen J, et al. Steel converter slag as a raw material for precipitation of pure calcium carbonate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 7104-7111.
- [7] Goff F, Lackner K S. Carbon dioxide sequestering using ultra mafic rocks[J]. Environmental Geosciences, 1998, 5(3): 89-101.
- [8] Lackner K S, Butt D P, Wendt C H. Progress on binding  $\text{CO}_2$  in mineral substrates[J]. Energy Conversion and Management, 1997, 38: S259-S264.
- [9] Huijgen W J J, Wit K G J, Comans R N J. Mineral  $\text{CO}_2$  sequestration by steel slag carbonation[J]. Environ Sci & Technol, 2005, 39(24): 9676-9682.
- [10] Wendt C H, Butt D P, Lackner K S, et al. Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in  $\text{MgCl}_2$  melts I [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1998.
- [11] Wendt C H, Butt D P, Lackner K S, et al. Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in  $\text{MgCl}_2$  melts II [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1998.
- [12] Wendt C H, Butt D P, Lackner K S, et al. Thermodynamic considerations of using chlorides to accelerate the carbonate formation from magnesium silicates [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1998.
- [13] Kakizawa M, Yamasaki A, Yanagisawa Y. A new  $\text{CO}_2$  disposal process using artificial rock weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid[J]. Energy, 2001, 26(4): 341-354.
- [14] Mason B. The constitution of some open heart slag[J]. Journal of Iron and Steel Institute, 1944(11): 69-80.
- [15] Welch S A, Ullman W J. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(11): 2725-2736.
- [16] 陈传平, 固旭, 周苏闽, 等. 不同有机酸对矿物溶解的动力学实验研究[J]. 地质学报, 2008, 82(7): 1007-1012.
- [17] 陈传平, 梅博文, 马亭, 等. 水溶液中硅质絮状沉淀物的实验研究[J]. 石油与天然气地质, 1994, 15(4): 316-320.
- [18] 陈传平, 梅博文.  $\text{SiO}_2$ /草酸络合物的水相合成及其光谱学证据[J]. 江汉石油学院学报, 2004, 26(2): 6-8. ■