

中国有色金属学报 The Chinese Journal of Nonferrous Metals ISSN 1004-0609,CN 43-1238/TG

《中国有色金属学报》网络首发论文

题目:硅热法热态镁渣干法固碳的可行性研究作者:郑芮,马昱旻,杨博,刘明,单智伟网络首发日期:2023-06-03引用格式:郑芮,马昱旻,杨博,刘明,单智伟.硅热法热态镁渣干法固碳的可行性研
究[J/OL].中国有色金属学报.
https://kns.cnki.net/kcms2/detail/43.1238.TG.20230602.1007.002.html



www.cnki.net

网络首发:在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容,只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认:纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国 学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷 出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出 版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首 发论文视为正式出版。 DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2023-44037

硅热法热态镁渣干法固碳的可行性研究

郑 芮^{1,2,3}, 马昱旻^{1,2,3}, 杨 博^{1,2,3}, 刘 明^{1,2,3}, 单智伟^{1,2,3}

(1. 西安交通大学,金属材料强度国家重点实验室,陕西西安,710049;

2. 西安交通大学,陕西省镁基新材料工程研究中心,陕西西安,710049;

3. 西安交通大学,材料科学与工程学院,陕西西安,710049)

摘 要: 硅热法是金属镁的主要生产工艺,每生产1吨镁煅烧环节会直接排放近5吨CO₂,还原环节会产生近6吨的二级固废粉化镁渣,而且目前仍没有经济环保的技术来处理上述废弃物。本工作提出可借助生产系统本身的高温工况,使煅烧环节中的酸性 CO₂ 废气、还原环节碱性热态镁渣直接反应,同时达到降低镁渣 pH 值、固碳、回收反应热等功效。本工作首先通过热力学计算证实了上述思路的可行性;然后通过设计和搭建试验装置,发现在热态镁渣中通入流动的二氧化碳的确可以同时达到固碳和降低镁渣 pH 的功效,且探测到反应过程中释放出显著的热量。以 850 ℃的反应为例,镁渣的碳化程度可达 14%,pH 值从 11.76下降至 10.57,且近 40%渣的没有发生粉化。上述技术和工艺的不断迭代、完善,有望在实现镁渣绿色无害化处理的同时,降低综合碳排放,具有显著的环保和经济效益。

关键词: 硅热法; 镁渣; 碳捕集; 固废处理

中图分类号: TF822

文献标志码: A

得益于丰富易取的原材料、相对低廉的劳动力和早期粗放的环保要求,技术门槛相对较低的真空硅热法在我国得到迅速推广^[1-3],不仅提升了我国金属镁产量,使其在 2000 年后开始成为世界第一大原镁生产国和镁锭出口国,并持续引领全球原镁产量的快速增长,还为镁及镁合金在冶金还原^[4,5]、生物医用^[6,7]、交通运输轻量化^[8]等下游领域的研发和应用提供了坚实的原料基础。据中国有色金属工业协会镁分会统计,2021 年中国的原镁产量已占世界总原镁产量的 89%,约 94.88 万吨。由于每生产 1 吨金属镁将产生 5~6 吨镁渣^[9],以 2021 年中国的原镁产量为例,全年累计产渣 500 万吨左右。然而,镁渣浸出液 pH 高达 11.8 属二级固废^[10],按环保要求不能直接填埋;同时,镁渣降温过程会发生粉化^[11],易引起环境粉

通信作者: 单智伟, 教授, 博士; 电话: 13659185619; Email: zwshan@xjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(52031011)

尘污染^[12]等系列问题。2022 年 2 月,工业和信息化等八部门在《关于加快推进工业资源综 合利用的实施方案》中提出要加快镁渣综合利用^[13]。

为解决镁渣综合利用问题,研究人员进行了长期的探索,提出了将镁渣制成建筑材料(镁 渣水泥/混凝土^[14+16]、兔烧砖^[17,18]、胶凝材料^[19,20]、耐火材料^[21,22]、纤维板^[23,24]等),脱硫 剂^[25-27],镁渣肥料^[28-30],重金属钝化剂^[31,32]等解决方案;以及对镁渣添加硼酸进行固化改 性^[11,33]等无害化处理技术。但目前这些技术因其成熟度低或成本过高等原因,均未在实际 生产中获得大规模、常态化应用。以较为成熟的镁渣在水泥中的应用为例,其仍然受制于以 下几个问题:首先,硅酸盐水泥中常用的熟料为具有高水化活性的β-Ca₂SiO₄,而镁渣在自 然冷却时会从高水化活性的β-Ca₂SiO₄转向低水化活性的γ-Ca₂SiO₄,而镁渣在自 然冷却时会从高水化活性的β-Ca₂SiO₄转向低水化活性的γ-Ca₂SiO₄,因此用于水泥熟料的镁 渣需要通过额外的风冷、水冷等方式快速冷却来抑制镁渣晶型转变,这在一定程度上增加了 镁渣处理成本;其次,绝大部分金属镁冶炼厂离水泥厂较远,一旦超出一定的运输半径,则 镁渣在水泥方面的应用不再具有经济可行性^[11];第三,按照国家环保要求,部分水泥厂被 要求错峰生产,会关停 1~6个月^[34],在此期间的镁渣仍需依靠其他办法处理。综上,亟需 寻找其他简单易用的规模化、绿色、低成本的镁渣处理方法。

同样,在常规的硅热法生产工艺流程中,每生产1吨镁煅烧环节将直接排放近5吨高浓度 CO₂热烟气,若能加以捕集或利用,则会产生显著的环保效益。目前 CO₂的捕集利用方法主要有溶剂吸收法^[35-37]、膜分离法^[37, 38]、物理/化学吸附法等^[39-42]。溶剂吸收法主要是利用高 CO₂ 溶解度的溶剂或者碱性溶剂将其吸收;膜分离法主要是利用膜的选择透过性和低渗透性从烟气中分离 CO₂;物理吸附法主要是借助静电和范德华力将 CO₂吸引到具有多孔结构等高比表面积的吸附剂表面 (如活性炭、沸石等);而化学吸附则是通过发生化学反应来增强达到收集 CO₂ 的吸附性能目的。然而,现有的溶剂吸收法、物理吸附法和化学吸附法均面临吸收 (附)剂再生/再利用的问题,运行成本较高^[39];而且物理吸附法的适用温度范围较窄,化学吸附剂还面临循环应用时碳捕集效果衰减的问题^[40];膜分离法虽没有溶剂和吸附剂损耗和再利用的困扰,但受限于高效高性能分离膜材料和组件的开发^[43],目前也未能实现大规模应用。研究者们还提出利用钢渣、粉煤灰捕集 CO₂ 制备碳化砖,以期通过增加产品附加值来降低碳捕集综合成本的方法^[44-50],其主要的技术路径为将钢渣、粉煤灰、粘土、水等混合等预制砖坯,再在潮湿状态下,用 0.1~0.4 MPa 的 CO₂进行碳化养护。尽管该方法展示了非常好的发展潜力,但流程较为复杂,制砖需要消耗一定的水资源,距离规模化应用尚需时日。

针对于硅热法中煅烧环节的 CO2 需要捕集,而还原环节中的镁渣需要绿色、无害化处

理的需求,本工作提出直接使热态酸性 CO₂烟气与还原环节的热态碱性镁渣充分混合发生中和反应,并借助系统本身的高温环境来适当提升化学反应效率的技术路径(如图1所示)。 该路径一方面有望通过捕集 CO₂来降低镁渣 pH 值,使其变为可直接填埋的一级固废(pH<9); 另一方面还能利用镁渣和烟气的反应热。本工作首先通过热力学计算探讨了热态镁渣和 CO₂ 的反应可行性,随后设计并搭建实验装置对计算结果进行了验证,并通过深入分析反应产物 的物相组成和反应率影响因素,提出了上述以废制废工艺的优化路径。



图 1 硅热法高温系统中,热态碱性镁渣和酸性 CO2 直接反应实现降低镁渣 pH 值、碳捕集、反应热回收的 技术路径

Fig. 1 Technical route to treat basic magnesium slag with acidic CO₂ by taking the advantage of

high-temperature condition in silicothermic system, aiming at reducing the pH value of slag, capturing carbon, and utilizing reaction heat.

1 实验方法

1.1 热力学计算

评估上述技术路径的可行性首先要考虑 CO₂ 与 Ca₂SiO₄ 的反应性。本文借助热力学软件 Factsage 的 Equilib 模块来计算 CO₂ 和 Ca₂SiO₄ 组成的封闭系统在标准大气压下从 1250 ℃降 至 25 ℃(室温)时的平衡相组成,并通过平衡相组成的系列变化来反推反应过程。选择从 1250 ℃开始计算的原因是,煅烧温度和还原温度均约为 1250 ℃;而降至室温的过程对应 二者接触后的系列变化。由真空硅热法煅烧(式(1))、还原环节(式(2))可知, CO₂ 和 Ca₂SiO₄ 的初始比例为摩尔比 4: 1,因此,在进行热力学计算时,以 1250 ℃的 4 mol CO₂ 和 1 mol Ca₂SiO₄ 稳定相作为系统入参。

煅烧:
$$2CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow{1250 \circ C} 2CaO + 2MgO + 4CO_2(g)$$
 (1)

还原:
$$2MgO+2CaO+Si(Fe) \xrightarrow{1250 \circ C, \sim 10 Pa, CaF_2} 2Mg(g)+Ca_2SiO_4+Fe$$
 (2)

由于反应式主要涉及纯物质、氧化物和盐类物质,Factsage 的数据库选用 Fact PS、 FToxide、FTsalt。输出结果的温度区间步长为 10 ℃/步。

同时,本工作还借助 Factsage 的 Phase Diagram 模块探究了不同 CO₂ 分压下,1 mol Ca₂SiO₄与4 mol CO₂体系在 25~1250 ℃范围内的优势区域相图。CO₂分压的范围设置为 0.01 atm~10 atm,以 10 倍间隔取值,包括 0.01 atm,0.1 atm,1 atm 和 10 atm,对应于 CO₂ 的含 量为 1%,10%,100%以及经过增压的 CO₂。在输出结果时,为便于体现 CO₂分压的影响,纵坐标以对数形式呈现。该优势区域相图计算所用数据库与平衡相组成计算所用数据库相同。

1.2 实验装置的搭建及实验方法

本工作还搭建了如图 2 (a) 所示的实验装置来进一步验证热态镁渣干法固碳技术路径 的可行性及成效。实验装置主要由两部分组成,一部分为硅热法还原环节装置,主要分为高 温反应区和低温结晶区。使用过程中料球放置在高温反应区坩埚内,随即产生的镁蒸气流向 低温区在结晶器中结晶,镁渣留在反应区坩埚中;另一部分为 CO₂ 气路,可看作煅烧环节 烟气出口的简单替代,与反应区坩埚连通。为监测镁渣与 CO₂ 反应过程的温度变化,反应 区侧壁设置有热电偶。



图 2 实验装置的搭建与实验设置

Fig. 2 Equipment and Experimental Settings: (a) Schematic diagram of a silicothermic reduction system that includes the entire reduction process (solid line) and CO₂ from the calcination process (dashed line); (b)

Experimental settings and corresponding process parameters for comparative experiments.

本工作采用对照实验的方式验证。对照组为常规的真空硅热还原反应,即仅启动硅热还 原装置,将 80 g料球放置于反应区坩埚内,在~15 Pa 真空下以 10 ℃/min 的升温速率升至 1300 ℃(料球处内对应为 1250 ℃),并在此温度下保持 1 小时充分发生硅热还原反应,生 成高温镁渣和镁蒸气。随后系统以 5 ℃/min 的降温速率降至 850 ℃,再随空气自然冷却(图 2 (b))。在实验组中,仍优先发生与对照组相同的硅热还原反应来制备高温镁渣,不同之处 在于,在硅热还原反应生成镁渣并冷却至 850 ℃后,从坩埚底端(反应生成镁渣处)通入 218 ml/min、99.9%的 CO₂气体直至系统降至室温。本文还研究了硅热还原反应生成的高温 镁渣冷却至 800 ℃、750 ℃、700 ℃时,流动 CO₂对镁渣干法固碳反应的影响。上述实验所 用料球均来自府谷京府煤化有限责任公司。

1.3 分析方法

镁渣与 CO₂ 的反应可行性及成效通过对照试验产物的宏观形貌、重量、物相、pH 值等 指标来反映。

产物物相由 SHIMADZU 6100 型 X 射线衍射仪测定,测试时使用 Cu 靶,管压为 40 kV, 管流 40 mA,测试的角度为 10°~90°,扫描速度为 10°/min;测试数据依据 PDF 2004 和 COD 2021 物相卡片库进行物相标定。

产物的浸出液 pH 值参照《HJ 557-2010 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》进行 测试。首先将产物的粒径研磨至 3 mm 以下,随后称取 3 g 的产物并与 30 ml 的去离子水混 合;混合溶液在磁力搅拌机上以 200 r/min 的频率振荡 8 h,随后静置 16 h,并用校准过的 pH 计(力辰科技 pH-100 型号)测定上清液的 pH 值。

镁渣与 CO₂的反应程度以碳化程度来衡量,碳化程度定义为单位镁渣的实际 CO₂吸收 量与理论 CO₂吸收量的比值。实际 CO₂吸收量以实验组相较于对照组的渣增重情况计算, 理论 CO₂吸收量依据热力学计算结果。

2 结果与讨论

2.1 反应的热力学可行性分析

热力学计算结果表明, 热态镁渣 Ca₂SiO₄可与 CO₂发生反应。如图 3 (a) 和图 3 (b) 所示,其分别表示标准大气压、一定温度的平衡系统内, CO₂的摩尔数变化和硅 (碳)酸盐 的种类及相应摩尔数变化,其中 (i) ~ (vi)分别表示从 1250 ℃降温至 25 ℃时平衡物相 发生变化的 6 个阶段。从图 3 (i)可以看出,镁渣 α'-Ca₂SiO₄ 与 CO₂ 在 1250 ℃ ~ 860 ℃高 温下,存在形式和摩尔数均不发生改变,意味着其在从出炉接触到降温至 850 ℃时暂不发 生反应。然而,当系统温度降低至 850 ℃及以下时,CO₂的摩尔数开始从 4 mol 下降至 3.75 mol(图3(a)(ii)), α'-Ca₂SiO₄ 消失,与此同时,系统内分别产生了 0.25 mol的 Ca₃Si₂O₇ 和 Ca₅(SiO₄)₂CO₃(图3(b)(ii))。这说明 CO₂与高温镁渣 α'-Ca₂SiO₄ 在 850 ℃及以下可开 始发生反应,并捕获一定量的 CO₂ 生成硅(碳)酸盐。在随后继续降温的过程中,上述物 质组成在 850~670 ℃区间内保持不变,直到降至 660 ℃、580 ℃、410 ℃、270 ℃时再次 发生变化,对应的 CO₂量分别从 3.75 mol 降至 3.5 mol、3.33 mol、3 mol、2 mol,对应的硅 (碳)酸盐变化分别为 Ca₃SiO₇ 和 Ca₅Si₂O₇(CO₃)₂、Ca₅Si₂O₇(CO₃)₂ 和 CaSiO₃、CaSiO₃ 和 CaCO₃(Calcite)、CaCO₃(Aragonite)。



图 3 4 mol CO₂和 1 mol Ca₂SiO₄在 1 atm、1250~25 ℃封闭系统下的平衡物相变化的热力学计算结果 Fig. 3 Thermodynamic calculation results of equilibrium phase composition changes for 4 mol CO₂ and 1 mol Ca₂SiO₄ in a closed system at 1 atm and 1250 ~ 25 ℃. (a) Changes in the moles of CO₂; (b) Changes in the types and corresponding moles of silicates/carbonates; (i) - (vi) Six stages of equilibrium phase changes during the cooling process from 1250 ℃ to 25 ℃.

由上述结果可反推高温镁渣与 CO₂ 从接触到降温,各阶段充分发生反应时的方程式可能为:

 $(860 \sim 670 \ ^{\circ}C)$: $Ca_2SiO_4 + 0.25CO_2 \rightarrow 0.25Ca_3Si_2O_7 + 0.25Ca_5(SiO_4)_2CO_3$;

 $(660 \sim 590 \ ^{\circ}\mathbb{C}): 0.25Ca_{5}(SiO_{4})_{2}CO_{3} + 0.25CO_{2} \rightarrow 0.25Ca_{5}Si_{2}O_{7}(CO_{3})_{2};$

 $(580 \sim 420 \ ^{\circ}C)$: $0.25Ca_3Si_2O_7 + 0.17CO_2 \rightarrow 0.08Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 + 0.33CaSiO_3$;

 $(410 \sim 280 \ ^{\circ}C)$: $0.33Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 + 0.33CO_2 \rightarrow 0.67CaSiO_3 + CaCO_3$;

 $(270 \sim 50 \ ^{\circ}C)$: $CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3(Calcite) + SiO_2$;

 $(<50 \ ^{\circ}C)$: *CaCO*₃(*Calcite*) \rightarrow *CaCO*₃(*Aragonite*);

同时从图 3 的结果还可以看出,在从高温逐步降温的过程中,温度越低形成的硅(碳) 酸盐稳定相捕获的 CO₂ 越多。不过,由于在实际生产系统往往难以有充足的时间达到反应 平衡,因此在后继对照实验验证中,选择在 850 ℃时通入 CO₂,以使 CO₂和硅碳酸盐有更 充足的反应时间。

本工作采用热力学优势区域相图来探究 CO₂分压对热态镁渣干法固碳反应过程的影响。 CO₂分压设置在 0.01 atm ~ 10 atm 之间,以 10 倍间隔取值,分别为 0.01 atm、0.1 atm、1 atm 和 10 atm (分别看作常压时 1%、10%、100% CO₂烟气浓度,10 atm 看作增压的 CO₂)。如 图 4 所示,CO₂分压的变化几乎不改变优势区域的走势和形状,各优势区域随温度降低的走 势与图 3 (b)相符;但随着 CO₂分压的升高,不同优势区域之间的转变温度均提高。此外, 当 CO₂分压低于 0.67 atm (可看作 CO₂浓度为 67%)时,镁渣 Ca₂SiO₄ 在 CO₂氛围下仍会发 生从 α'相到 γ 相的转变,而该相的转变往往伴随着体积膨胀进而粉化(对应于图 4 的 800~900 ℃ 区间);但当 CO₂分压高于 0.67 atm 时,α'-Ca₂SiO₄ 则直接被 CO₂碳化转变为 Ca₅Si₂O₇(CO₃)₂ 和 Ca₃Si₂O₇,有望越过粉化过程。本工作在后继以 CO₂分压在 1 atm (如图 4 中虚线)为例 进行验证性实验。



图 4 热力学计算的热态镁渣固碳反应的优势区域相图



2.2 对照实验的反应可行性验证及成效

本工作搭建了如图 2 所示的装置进行对照试验验证。对照实验反应区的温度变化,以及 产物宏观形貌、重量、物相、pH 值的变化均提供了热态镁渣可与 CO₂ 反应的实验证据,且 证实了热态镁渣干法固碳技术具有降低 pH 值、固碳、产生反应热的效果。

如图 5 (a) 所示,与对照组相比,尽管实验组由于通入的低温 CO₂ 带走了部分热量, 使得实验组温度高于对照组温度的时刻略延迟于预期的 850 °C,但仍能观察到实验组温度明 显较高,且降温速率明显低于对照组。这说明热态镁渣与 CO₂可反应且为显著的放热反应。 图 5 (b) 中反应产物的宏观形貌和重量变化同样证实了二者之间的反应可行性。与对照组 64.2 g 全粉化镁渣相比,实验组的产物在捕集了 CO₂后增重了 7.2%,为 68.8 g,且产物中有 26.1 g 的"镁渣"未粉化。XRD 结果显示,对照组粉化渣均为 γ-Ca₂SiO₄,而实验组中出现 的块状渣则为符合热力学计算的 Ca₃(SiO₄)₂CO₃产物,还包含部分 Ca₃SiO₃、MgO 等,粉状 渣为 γ-Ca₂SiO₄ (如图 5 (c))。此外,由于反应后产物的 pH 值直接影响能否对其进行填埋、 铺路等无害化处理,本工作还测量了产物浸出液的 pH 值。如图 5 (d),实验组的产物浸出 液 pH 值为 10.57,低于对照组的 11.76。



图 5 高温镁渣可与 CO₂ 发生反应,具有释放反应热、捕集 CO₂、降低渣浸出液 pH 值等多重功效 Fig. 5 High-temperature magnesium slag can react with CO₂, bringing multiple effects such as releasing reaction heat for utilization, capturing CO₂, and lowering the pH value of slag leachate. Compared with the controlled one, the experimental group with flowing CO₂ showed that: (a) the temperature of the reaction zone was higher; (b) the weight of the slag increased by 4.2 g, i.e., 7.2%, and part of the slag was lumpy; (c) the main compound of the lumpy product was Ca₃(SiO₄)₂CO₃; (d) the pH value of the slag leachate decreased greatly.

上述结果同样在重复性实验中得到验证,其他2次重复性实验渣分别增重3.8g(5.9%)、 3.6g(5.6%),分别出现了24.2g、20.34g的未粉化产物,且未粉化产物均主要为Ca₃(SiO₄)₂CO₃。

本工作系统研究了温度对于热态镁渣干法固碳反应率的影响,除前文所述的 850 ℃外, 还分别研究了在 800 ℃、750 ℃、700 ℃条件下,通入室温流动 CO₂ 对增重和粉化的影响。 如图 6 所示,在相同初始条件下,800 ℃、750 ℃、700 ℃时的增重量分别为 2.4 g、1.8 g、 1.4 g,产物中的未粉化部分分别为 12.6 g、5 g 和 0 g,对应的未粉化率为 18.9%、7.6%和 0; 此外,800 ℃时产物中的未粉化块体颗粒大于 750 ℃时的块体颗粒。上述结果表明在测试范 围内,温度越高,镁渣的固碳效果越好,抗粉化能力也越强。



图 6 通入 CO2 时镁渣的温度越高,产物捕集 CO2 增重越大、粉化程度越低



2.3 讨论

上述热力学计算结果和实验结果均已说明借助硅热法本身的高温工况,利用酸性 CO₂ 与热态碱性镁渣反应,实现 pH 值降低、余热利用、碳捕集等一举多得效果的可行性。在传 统的硅热还原过程中,产生的高温镁渣在降温时,会发生α'-Ca₂SiO₄→β-Ca₂SiO₄→γ-Ca₂SiO₄ 的晶型转变,从而使体积发生膨胀、粉化^[11]。在本工作提出的工艺思路下,CO₂与热态镁渣 粉化反应后生成了块状 Ca₅(SiO₄)₂CO₃,该物质为热力学计算中 850~670 ℃的平衡物相。说 明该反应发生在 Ca₂SiO₄的晶型转变之前,若能充分反应,则有望切断镁渣粉化过程。同时, 该反应物的 pH 值已明显降低,若再进一步提高反应程度,吸收更多的 CO₂生成 CaCO₃(如 图 3 (b)),有望使 pH 值降至 8.27^[51],满足国家一类固废 (pH<9)可排放的要求。该反应 过程释放的热量还可进行余热利用,能与捕集的 CO₂一同降低环节中的综合碳排放。此外, 若以碳化程度来衡量 CO₂捕集量,可以发现,热态镁渣与 CO₂借助硅热体系的高温环境, 碳化程度已达 14% (对应图 5 展示数据),与常规的加水加压湿法碳化手段相比程度相当 (3.3%~17.6%)^[45-48,52-57]。

不过也可以看出的是,目前的反应率仍有提升空间。产物中仍有部分粉化的γ-Ca₂SiO₄ (图 5 (b)),且呈现块状的碳化产物 Ca₅(SiO₄)₂CO₃ 主要是热力学计算中 850~670 ℃区间的 平衡物相。结合图 6 反应率随温度升高而增加的实验结果可推知,这主要是因为,化学反应 需要一定的温度和时间才能达到平衡(即符合热力学预测),且温度越高,化学反应越剧烈, 达到平衡的速度越快。需要说明的是,在目前的实验装置下,通入的 CO₂ 为室温,在流经 镁渣表面时会带走大量热量而使其降温过快,进而使得镁渣与 CO₂ 未能在高温下有充足的 时间达到反应平衡。不过,实际生产过程中煅烧环节产生的 CO₂ 烟气温度较高,反应程度 理应大于目前各温度下的实验值。图 4 的 CO₂ 分压对反应影响的热力学计算结果还显示, 还可通过适当增加压强来提高反应起始温度,进而加速化学反应。此外,由于该反应为气固 反应,未来还有望通过在固碳反应前破碎镁渣增大气固接触面积、延长 CO₂ 烟气与镁渣在 特定温度下的接触时间等举措,进一步提升反应率。

3 结论

 提出通过热态镁渣干法固碳,同时实现降低镁渣 pH 值、固碳、利用反应热等一举 多得功效的技术路径,并借助热力学计算证实上述思路可行性。且当通入 CO₂ 分压高于 0.67 atm 时,镁渣 α'-Ca₂SiO₄→γ-Ca₂SiO₄的粉化过程有望因碳化被跳过。

2)通过自主设计、搭建实验装置,证实热态镁渣中通入流动的 CO₂ 可以同时达到固碳 和降低镁渣 pH 的功效,且探测到反应过程中释放出显著的热量。以 850 ℃的反应为例,镁 渣固碳增重 7.2%(即碳化程度可达 14%), pH 值从 11.76 下降至 10.57,且约 37.9%渣的没 有发生粉化。

3)目前反应生成的主要碳化产物为 Ca₅(SiO₄)₂CO₃,且温度越高,反应率越大,粉化程度越低。未来有望通过通入高温 CO₂ 烟气、破碎镁渣增大气固接触面积、延长 CO₂ 烟气与镁渣在特定温度下的接触时间、提高 CO₂ 压强等措施,进一步促进技术的发展和应用。

致谢:感谢国家自然科学基金项目(52031011)的支撑;感谢陕西省镁基新材料工程研究中 心、陕西省镁基新材料中试基地的支持。

REFERENCE:

[1] 孟树昆. 中国镁工业进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 59-60.

MENG Shu-kun. Progress of magnesium industry in China[M], Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 59-60.

[2] 张超,宋建勋,车玉思,等.工艺参数对硅热法炼镁过程的影响机理[J].中国有色金属 学报,2021,31(5):1347-1357. ZHANG Chao, SONG Jian-xun, CHE Yu-si, et al. Influence mechanism of technology parameters on silicothermic reduction process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1347-1357.

[3] 车玉思, 杜胜敏, 宋建勋, 等. 金属镁生产新工艺研究现状与进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1719-1733.

CHE Yu-si, DU Sheng-min, SONG Jian-xun, et al. Research status and progress of novel technology for magnesium production[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1719-1733.

[4] 杨博, 刘博宇, 杨灏, 等. 浅析高纯原材料的重要性——以金属镁为例[J]. 中国材料进展, 2020, 39(7): 576-584.

YANG Bo, LIU Bo-yu, YANG Hao, et al. Brief analysis of the importance of high-purity raw materials: taking magnesium as an example[J]. Materials China, 2020, 39(7): 576-584.

- [5] EARLAM M R. The Kroll process and production of titanium sponge[J]. Extractive Metallurgy of Titanium, 2020: 97-112.
- [6] 崔珠殷,李淑波,付军健,等. 晶粒尺寸对生物医用Mg-3Zn-0.2Ca-0.2Mn合金降解行为的影响[J/OL]. 中国有色金属学报:1-18. [2023-03-01].
 http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220125.1800.001.html.
 CUI Zhu-yin, LI Shu-bo, FU Jun-jian, LIU Ke, WANG Zhao-hui, DU Wen-bo. Effect of grain size on the degradation behavior of Mg-3Zn-0.2Ca-0.2Mn alloy for biomedical application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals: 1-18. [2023-03-01].
 http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220125.1800.001.html.
- [7] 王哲, 付彬国, 王玉凤, 等. 增材制造镁合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3093-3105.

WANG Zhe, FU Bin-guo, WANG Yu-feng, et. al. Research progress of additive manufacturing of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3093-3105.

- [8] MASOOD CHAUDRY U, TEKUMALLA S, GUPTA M, et al. Designing highly ductile magnesium alloys: current status and future challenges[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2022, 47(2): 194-281.
- [9] JIA L, FAN B G, HUO R P, et al. Study on quenching hydration reaction kinetics and

desulfurization characteristics of magnesium slag[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 190(JUL.20): 12-23.

[10] GB 18599-2020. 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准[S].

GB 18599-2020. General industrial solid waste storage and landfill pollution control standards[S].

[11] 吴澜尔,韩凤兰,刘贵群.皮江法炼镁镁渣的综合利用[M].北京:冶金工业出版社,2021:59-61.

WU Lan-er, HAN Feng-lan, LIU Gui-qun. Comprehensive utilization of magnesium slag by Pidgeon process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2021: 59-61.

[12] 刘浪, 阮仕山, 方治余, 等. 镁渣的改性及其在矿山充填领域的应用探索[J]. 煤炭学报, 2021, 46(12): 3833-3845.

LIU Lang, RUAN Shi-shan, FANG Zhi-yu, et. al. Modification of magnesium slag and its application in the field of mine filling[J]. Journal of Coal Science & Engineering, 2021, 46(12): 3833-3845.

[13] 工业和信息化部,国家发展和改革委员会,科学技术部,等.八部门关于印发加快推动 工业资源综合利用实施方案的通知[EB/OL]. [2022/12/05]. https://wap.miit.gov.cn/jgsj/jns/wjfb/art/2022/art_0f655cba758b4e228f0558e7f2af6194.html. Ministry of Industry and Information Technology, National Development and Reform Commission, Ministry of Science and Technology, PRC, et. al, Circular on the issuance of the implementation plan for accelerating the comprehensive utilization of industrial resources [EB/OL]. [2022/12/05].

https://wap.miit.gov.cn/jgsj/jns/wjfb/art/2022/art_0f655cba758b4e228f0558e7f2af6194.html.

[14] 霍冀川, 卢忠远, 石荣铭, 等. 镁渣配料煅烧硅酸盐水泥熟料的研究[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(1): 54-56.

HUO Ji-chuan, LU Zhong-yuan, SHI Rong-ming, et. al. On burning portland cement clinker by using magnesia slag[J]. Chongqing Environmental Science, 2000, 22(1): 54-56.

- [15] LIU X, WEN J, CHANG C, et al. Effects of calcination process of salt lake magnesium slag on the properties of magnesium oxysulfide cement[J]. Advances in Cement Research, 2022: 1-10.
- [16] AMINI O, GHASEMI M. Laboratory study of the effects of using magnesium slag on the

geotechnical properties of cement stabilized soil[J]. Construction and Building Materials, 2019, 223(Oct.30): 409-420.

- [17] 彭小芹, 王开宇, 李静, 等. 镁渣的活性激发及镁渣砖制备[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2013, 36(3): 48-58.
 PENG Xiao-qin, WANG Kai-yu, LI Jing, et. al, Hydraulic potential stimulation and bricks preparation of magnesium slag[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2013, 36(3): 48-58.
- [18] 叶香竹. 利用废渣制造的砌块: 中国, CN103058628A[P]. 2013. 04. 24.

YE Xiang-zhu. Making block from waste slag: China, CN103058628A[P]. 2013. 04. 24.

[19] 张耀君,康乐,刘礼才. 一种用于光催化染料降解的新型镁渣基纳米复合胶凝材料[J].
 稀有金属材料与工程, 2015, 44(12): 3032-3036.
 ZHANG Yao-jun, KANG Le, LIU Li-cai. A novel magnesium slag-based cementitious

nano-composite for photocatalytic degradation of dye[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(12): 3032-3036.

[20] 嵇鹰, 李亚芳, 杨康, 等. 急冷镁渣水泥胶凝材料的性能[J]. 西安建筑科技大学学报: 自 然科学版, 2017, 49(2): 277-283.

JI Ying, LI Ya-fang, YANG Kang, et. al. Properties of quenching magnesium slag cement cementitious materials[J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2017, 49(2): 277-283.

- [21] CHAI Y S, QIU Y, BAI P B, et al. Study on the application of high calcium magnesium slags to light heat-insulation refractory materials[J]. Advanced Materials Research, 2012, 391-392: 462-466.
- [22] 穆祥, 王西来, 董伟胜. 镁渣耐磨耐火浇注料: 中国, CN104341167A[P]. 2015. 02. 11.
 MU Xiang, WANG Xi-lai, DONG Wei-sheng. Magnesia slag wear resistant castable: China, CN104341167A[P]. 2015. 02. 11.
- [23] ZHANG J, WEN X, CHENG F. Preparation, thermal stability and mechanical properties of inorganic continuous fibers produced from fly ash and magnesium slag[J]. Waste Management, 2021, 120: 156-163.
- [24] 侯建安. 一种镁渣纤维增强板及其制备方法: 中国, CN110451923A[P]. 2019.11.15.HOU Jian-an. A kind of magnesium slag fiber reinforced board and its preparation method:

China, CN110451923A[P]. 2019.11.15.

[25] 曹慧君,李继睿,徐祥斌.皮江法炼镁还原渣用作燃煤固硫剂的试验研究[J]. 轻金属, 2012(4): 49-51.

CAO Hui-jun, LI Ji-rui, XU Xiang-bin. The research of magnesium slag used as the sulfur dioxide sorbent of coal[J]. Light Metals, 2012(4): 49-51.

- [26] JIA L, HAN F, GUO J R, et al. Crystal structure of a new high-performance magnesium slag desulfurizer modified by quenching hydration[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2022(1): 210-223.
- [27] JIA L, HAN F, LI Z P, et al. Influence mechanism of additives on the crystal structure and desulfurization performance of magnesium slag[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2021, 23(3): 1114–1125.
- [28] 范远, 戈甜, 梁鹏翔, 等. 镁渣包膜肥的制备及其缓释性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7209-7216.

FAN Yuan, GE Tian, LIANG Peng-xiang, et.al. Preparation of coated fertilizer by magnesium slag and its slow release properties[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12): 7209-7216.

- [29] XIA D H, REN L, CHEN L Z. Study of Ca-Mg-S-Si fertilizer produced by magnesium slag[J]. Advanced Materials Research, 2012, 347-353: 3166-3170.
- [30] FAN Y, QIN W, CHEN Z, et al. A silicon potash fertilizer prepared from magnesium slag and how it can improve soil fertility and agronomic performance[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2019, 65(3): 274-280.
- [31] 陈玉洁, 韩凤兰, 罗钊. 镁渣固化/稳定污酸渣中重金属Pb[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3229-3224.

CHEN Yu-jie, HAN Feng-lan, LUO Zhao. Solidification and stabilization of heavy mental Pb in waste acid residue by magnesium slag[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 3229-3224.

[32] 王金航, 刘家豪, 谭笑, 等. 镁渣对污染土壤中Cd、Pb的稳定化效果研究[J]. 北京化工大 学学报(自然科学版), 2020, 47(2): 8-16.

WANG Jin-hang, LIU Jia-hao, TAN Xiao, et. al. Stabilizing effect of magnesium slag on Cd and Pb in polluted soil, Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2020, 47(2): 8-16.

- [33] KOUMPOURI D, ANGELOPOULOS G N. Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement[J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 68: 1-8.
- [34] 水泥人网. "停工令"来了! 27个地区水泥厂最长停产300天! [EB/OL]. [2023.03.03].
 https://www.cementren.com/2021/1130/64586.html.
 Cement People Network. The "stop-work order" is coming! 27 areas of cement plants stop production for up to 300 days! [EB/OL]. [2023.03.03].
 https://www.cementren.com/2021/1130/64586.html.
- [35]屈丹龙, 陆诗建, 林名桢, 等. 新型烟气CO₂捕集吸收剂测试分析与优化[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2020, 45(2): 95-99.

QU Dan-long, LU Shi-jian, LIN Ming-zhen, et. al. Test analysis and optimization of a new type of flue gas CO₂ capture absorbent[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2020, 45(2): 95-99.

- [36] CHAKMA A. CO₂ capture processes Opportunities for improved energy efficiencies[J]. Energy Conversion & Management, 1997, 38: S51-S56.
- [37] 贺清尧, 蔡凯, 晏水平, 等. 有机胺基氨基酸盐混合吸收剂对沼气中CO₂的分离特性[J]. 化工进展, 2015, 34(3): 857-878.

HE Qing-yao, Performance of CO₂ removal from biogas by using amine-based amino acid salts blended absorbents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(3), 857-878.

[38] 罗双江, 白璐, 单玲珑, 等. 膜法二氧化碳分离技术研究进展及展望[J]. 中国电机工程 学报, 2021, 41(4): 1209-1216.

LUO Shuang-jiang, BAI Lu, SHAN Ling-long, et. al. Research progress and prospect in membrane-mediated CO₂ separation[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(4): 1209-1216.

[39] 李经宽, 曲孟青, 张圆圆, 等. 生物炭CO₂吸附剂的制备和改性研究进展[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(7): 1-14.

LI Jing-kuan, QU Meng-qing, ZHANG Yuan-yuan, et. al. Progress on the preparation and modification of biochar CO₂ adsorbent[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 51(7): 1-14.

[40] 高婉, 严格, 徐永辉, 等. 用于二氧化碳捕集的固体吸附剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 11.

GAO Wan, YAN Ge, XU Yong-hui, et. al. Research progress on solid adsorbents for carbon dioxide capture[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2023, 48(1): 145-155.

[41]甘志超, 尹希文, 纪龙. 粉煤灰的CO2矿化降碱反应特性研究[J]. 煤炭工程, 2022, 54(12): 18-22.

GAN Zhi-chao, YIN Xi-wen, JI Long. Performance of CO₂ mineralization and alkaline reduction of coal fly ash[J]. Coal Engineering, 2022, 54(12): 18-22.

[42] 王秋红, 梁陈洋, 张向薪, 等. 空气二氧化碳捕集固体吸附材料研究进展[J]. 当代化工, 2022, 51(12): 2964-2972.
WANG Qiu-hong, LIANG Chen-yang, ZHANG Xiang-xin, et. al. Research progress of solid

adsorption materials for carbon dioxide capture from air. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(12): 2964-2972.

- [43] 李建华,周念南. 二氧化碳捕集技术研究进展[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(12): 92-94.
 LI Jian-hua, ZHOU Nian-nan. Research progress on carbon dioxide capture[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2022, 48(12): 92-94.
- [44] 马铭婧, 郗凤明, 王娇月, 等. 高炉渣CO2矿化利用技术的生命周期碳排放与成本评价[J]. 生态学杂志, 2020, 39(6): 2097-2105.

MA Ming-jing, XI Feng-ming, WANG Jiao-yue, et. al. Life cycle carbon emissions and cost assessment of CO₂ mineralization and utilization technology by means of blast furnace slag. Chinese Journal of Ecology 2020, 39(6): 2097-2105.

[45] 王爱国,何懋灿,莫立武,等.碳化养护钢渣制备建筑材料的研究进展[J].材料导报,2019,33(17):2939-2948.

WANG Ai-guo, HE Mao-can, MO Li-wu. Research progress of building materials prepared from the carbonized curing steel slag[J]. Materials Reports, 2019, 33(17): 2939-2948.

- [46] MO L, HAO Y, LIU Y, et al. Preparation of calcium carbonate binders via CO₂ activation of magnesium slag[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 121: 81-90.
- [47] KANG S, KWON Y, MOON J. Quantitative analysis of CO₂ uptake and mechanical properties of air lime-based materials[J]. Energies, 2019, 12(15): 2903.
- [48] MO L, ZHANG F, DENG M. Mechanical performance and microstructure of the calcium

carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO₂ curing[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88: 217-226.

[49]王发洲, 张运华, 刘志超. 一种镁渣制品及其制备方法和应用: 中国, CN113733303A[P]. 2021. 10. 21.

WANG Fa-zhou, ZHANG Yun-hua, LIU Zhi-chao. A magnesium slag product and its preparation method and application: China, CN113733303A[P]. 2021. 10. 21.

- [50] 朱广东. 皮江法炼镁渣制砖制备方法: 中国, CN1401605A[P]. 2002. 09. 07.
 ZHU Guang-dong. Preparation of brick from magnesium slag smelting by Pidgeon process: China, CN1401605A[P]. 2002. 09. 07.
- [51] KUSIN F M, HASAN S N M S, HASSIM M A, et al. Mineral carbonation of sedimentary mine waste for carbon sequestration and potential reutilization as cementitious material[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(11): 12767-12780.
- [52] MAHOUTIAN M, GHOULEH Z, SHAO Y. Carbon dioxide activated ladle slag binder[J]. Construction and Building Materials, 2014, 66: 214-221.
- [53] GHOULEH Z, GUTHRIE R I, SHAO Y. High-strength KOBM steel slag binder activated by carbonation[J]. Construction and Building Materials, 2015, 99: 175-183.
- [54] 曹伟达,杨全兵. 钢渣-熟石灰碳化砖的特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1395-1400.
 CAO Wei-da, YANG Quan-bing. Characteristics of carbonated steel slag-slaked lime brick
 [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(10): 1395-1400.
- [55] 史迪. 钢渣碳化砖的性能及其影响因素研究[D]. 中国建筑材料科学研究总院, 2012.
 SHI Di. Properties and affecting factors of carbonated steel slag brick[D]. China Building MATERIALS Academy, 2012.
- [56] 郜效娇, 卢豹, 蒋伟丽, 等. 压蒸条件下钢渣的碳化过程[J]. 材料导报, 2016, 30(4): 106-110.

GAO Xiao-jiao, LU Bao, JIANG Wei-li, et. al. Study on carbonization process of steel slag under pressure steam conditions[J]. Materials Reports, 2016, 30(4): 106-110.

[57] 常钧, SANWU WANG, YIXIN SHAO. 用碳化养护电弧熔炉钢渣制备集料和混凝土[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 106-110.

CHANG Jun, WANG San-wu, SHAO Yi-xin. Manufacture of electric arc furnace slag aggregate and concrete through carbonation curing[J]. Journal of the Chinese Ceramic

Research on the reaction feasibility of magnesium slag and CO₂ at dry and high-temperature environment in silicothermic reduction process

ZHENG Rui^{1, 2, 3}, MA Yu-min^{1, 2, 3}, YANG Bo^{1, 2, 3}, LIU Ming^{1, 2, 3}, SHAN Zhi-wei^{1, 2, 3}

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an China 710049;

 Engineering Research Center for Magnesium-based New Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an China 710049;

3. Department of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an China

710049)

Abstract: Silicothermic reduction process is the main production process of magnesium in China. During every production of 1 ton of magnesium, nearly 5 tons of CO₂ will be directly emitted from the calcination process, and nearly 6 tons of pulverized magnesium will be generated from the reduction process. However, there still lacks a large-scale and cost-effective technology to reduce carbon emissions and treat magnesium slag in an environmental way. Here we proposed that, by taking advantage of the high-temperature environment in silicothermic system, the basic magnesium slag can react with acidic CO₂, bringing multiple effects such as releasing reaction heat for utilization, capturing CO₂, and reducing the pH value of slag leachate. We first conducted thermodynamic calculations to confirm the feasibility of the proposed approach. Then by designing and constructing an experimental apparatus, we found that, introducing flowing CO₂ into the hot magnesium slag can indeed achieve the desired effects of carbon capture and pH reduction, as well as releasing significant amounts of heat during the reaction process. For example, at a reaction temperature of 850 °C, the carbonization degree can reach 14%, and the pH value of magnesium slag can be reduced from 11.76 to 10.57, and nearly 40% of the slag not

being powdered. In the future, through continuous improvements in this technology and process, it is expected to achieve the harmless treatment of magnesium slag while reducing comprehensive carbon emissions, leading to significant environmental and economic benefits.

Key words: Silicothermic reduction process; Magnesium slag; Carbon capture; Solid waste treatment

Foundation item: Project(52031011) supported by the National Natural Science Foundation of China

Corresponding author: SHAN Zhi-wei; Tel: +86-13659185619; Email: zwshan@xjtu.edu.cn