

磷石膏碳酸化固定二氧化碳的实验研究

何思祺¹, 孙红娟^{1,2}, 彭同江^{1,2}, 周国彪¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘要: 基于“以废治废”的理念, 通过湿式碳酸化法对磷石膏固定 CO₂ 的反应温度、时间、液固比和氮硫比对固碳率的影响进行了研究。采用 XRD 和 SEM-EDS 对磷石膏原料和碳酸化产物的物相组成、显微形貌等进行了分析与表征。结果表明: 磷石膏中的石膏在碳酸化过程中全部转化为方解石, 而硬石膏由于溶解度小仅有部分转化为方解石, 石英对于碳酸化反应是惰性的。优化的碳酸化工艺条件为: 反应温度为 65℃, 碳酸化时间为 60 min, 液固比为 3.0, 氮硫比为 2.25, 固碳率达到 95.24%。实验结果对固碳减排和磷石膏的进一步资源化利用具有一定的实际意义。

关键词: 磷石膏; 二氧化碳; 碳酸化固定

中图分类号: X786; P619.26⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0899-06

A study of carbon dioxide sequestration by phosphogypsum carbonation

HE Si-qi¹, SUN Hong-juan^{1,2}, PENG Tong-jiang^{1,2} and ZHOU Guo-biao¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Based on the idea of “treatment of waste by waste”, the authors studied the reaction temperature, time span, liquid-solid ratio and nitrogen-sulfur ratio of carbon dioxide fixation by phosphogypsum carbonation, which affect the rate of conversion of phosphogypsum by wet carbonation treatment. The mineral phases and micro appearance in phosphogypsum and the product were analyzed by XRD and SEM-EDS. The results show that gypsum in phosphogypsum is wholly transformed into calcite, a little anhydrite is transformed into calcite because of its low solubility, and quartz is inert in the reaction. Under the optimum technological conditions, the conversion of phosphogypsum takes place under the conditions of temperature 65℃, time of reaction 60 min, liquid-solid ratio 3.0, and nitrogen-sulfur ratio 2.25, with the best value being 95.24%. The result is of some practical significance for conversion of phosphogypsum into fixed carbon and reducing discharge as well as further resource utilization of phosphogypsum.

Key words: phosphogypsum; carbon dioxide; carbonation

磷石膏是工业上以磷矿为原料生产磷酸过程中所生成的副产物, 主要成分为石膏(CaSO₄·2H₂O), 还含有其他杂质, 由于酸性强及含有 F⁻、重金属离子等, 易导致环境污染(Hanan Tayibi *et al.*, 2009)。

全球二氧化碳(CO₂)排放量逐年上升, 导致温室效应日趋明显, 二氧化碳的减排、固定已成为全球关注的“热点”(Lackner, 2003)。磷石膏作为钙基资源是碳酸化固定二氧化碳的可用原料(赵建国等, 2013)。

收稿日期: 2013-09-10; 修订日期: 2013-10-01

作者简介: 何思祺(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事固体废弃物处置与处理, E-mail: hemiaohesiqi@163.com; 通讯作者: 孙红娟(1976-), 女, 博士, 教授, 主要从事矿物晶体化学和矿物材料工作, E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn。

因此,利用磷石膏碳酸化固定二氧化碳具有重要的意义。

国内外对固体废弃物固定二氧化碳已做过较多研究。利用水泥窑灰可对二氧化碳进行捕获和固定,固化率可达 70% 以上(Deborah *et al.*, 2009);钢渣对二氧化碳进行捕获分为两个过程,即硅铝酸盐的溶解和生成碳酸钙沉淀(Renato *et al.*, 2009);电石渣、废弃混凝土采用直接湿法碳酸化技术也可固化储存二氧化碳(吴昊泽等, 2010);地下的煤炭气化灰渣在高压条件下也可对二氧化碳进行固化(张尚军等, 2013);脱硫灰渣经预处理后碳酸化固定二氧化碳可制备纳米碳酸钙(陈琳, 2011)。在现有利用固体废弃物固定二氧化碳的研究中,多以钢渣、煤炭气化灰渣作为原料,或需经过研磨处理,耗能较高,或需要加压反应,成本较高。利用磷石膏碳酸化固定二氧化碳工艺简单,成本低,但还鲜有研究报道。

本文基于“以废治废”的理念,因磷石膏富含二水硫酸钙组分,欲利用其固定二氧化碳,同时生产硫酸铵,这样不仅可大量消耗磷石膏和废弃的二氧化碳,而且可以部分回收利用磷石膏中的有用组分。实验采用低速流量向反应体系中通入二氧化碳,研究了碳化温度、时间、液固比及氮硫比对碳化效果的影响,对二氧化碳的固定具有一定的理论和实际意义。

1 实验

1.1 原料与试剂

原料磷石膏样品取自四川什邡金河磷矿磷石膏渣场,编号为 Ca-P,其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量(质量分数,下同)为 84.43%,表观灰白色,呈硬质颗粒状。其主要化学组分(表 1)中含量较高的成分为 CaO 和 SO_3 。由磷石膏原料的 X 射线衍射图(图 1)中可以发现,原料(Ca-P)中主要物相为石膏、硬石膏、石英。采用 LS13320 型激光粒度分析仪对磷石膏样品进行了粒度分析,结果(图 2)表明,编号为 Ca-P 的磷石膏的粒度分布主要集中在 20~200 和 600~1 500 μm 两个区间(含量分别为 32.536% 和 27.940%)。

表 1 磷石膏样品(Ca-P)的化学组成 $w_B/\%$

Table 1 Chemical compositions of phosphogypsum sample(Ca-P)

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	其它
含量	5.15	3.16	0.68	24.33	0.05	0.17	58.98	7.18

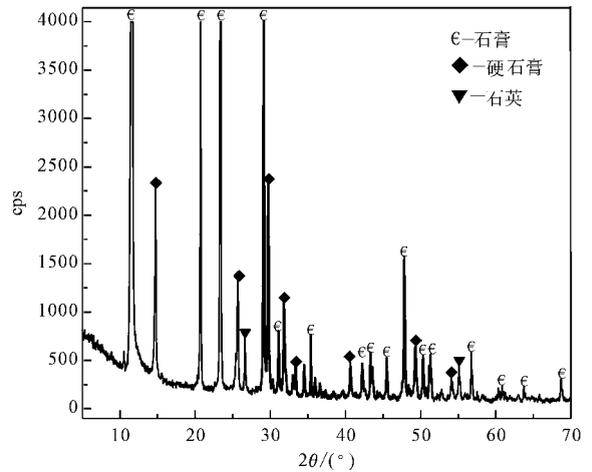


图 1 原样(Ca-P)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of phosphogypsum sample(Ca-P)

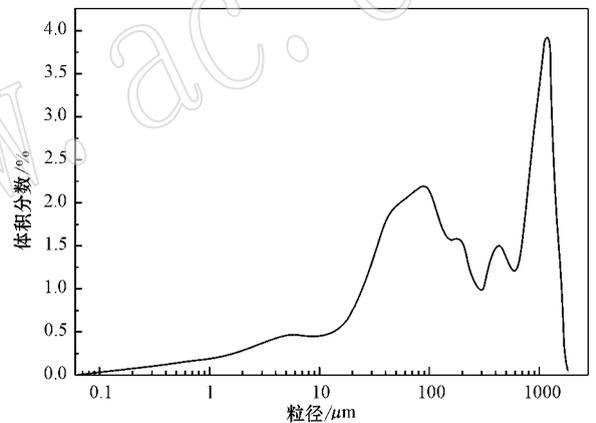


图 2 磷石膏样品(Ca-P)的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of phosphogypsum sample(Ca-P)

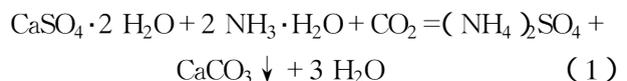
试剂主要有二氧化碳(CO_2)气体(浓度 > 99.9%)和氨水(25%)。

1.2 实验装置

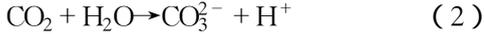
DF-101S 智能集热式恒温加热磁力搅拌器(河南予华仪器有限公司)、JT2003 精密电子天平(余姚市金诺天平仪器有限公司)、SH2-DX III 循环水式真空泵(巩义市瑞德仪器设备有限公司)、202-1 型电热恒温干燥箱(浦东荣丰科学仪器有限公司)等。

1.3 实验原理

磷石膏碳酸化固定二氧化碳(CO_2)的总反应式为:



该反应为一复杂的气-液-固三相反应过程,其中主要包括以下 4 个反应步骤:



该反应平衡是由石膏及方解石在硫酸铵溶液中的溶解度决定的,常温下石膏的溶度积 $K_{sp1} = 9.1 \times 10^{-6}$,方解石的溶度积 $K_{sp2} = 2.8 \times 10^{-9}$ 。当反应达到平衡状态时, $[\text{Ca}^{2+}] = K_{sp1} / [\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp2} / [\text{CO}_3^{2-}]$,即: $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp1} / K_{sp2} = 3250$ 。石膏的溶度积比方解石的溶度积大很多,反应的推动力也大,在通常状况下(1)式的反应转化率较高(布德尼柯夫,1963)。

1.4 实验方案及实验步骤

(1)原料的预处理:将磷石膏样品用 0.147 mm 筛子筛分,筛上物磨细至小于 0.147 mm 后,与筛下部分混匀,置于 105℃ 烘箱中烘至恒重,编号为 Ca-P1,备用。

(2)碳酸化实验:称量磷石膏样品(Ca-P1)25 g 置于三口烧瓶中,再按实验方案设计加入一定量的氨水与去离子水,置于恒温水浴锅内,以 0.2 L/min 的速度通入二氧化碳(CO₂),恒定速度搅拌,碳酸化反应一定时间,过滤、洗涤、烘干,获得碳酸化的样品,编号 Ca-C。表 2 是碳酸化实验的实验方案。

表 2 碳酸化实验的实验方案
Table 2 Test scheme of carbonation

编号	温度/℃	碳酸化时间/min	液固比/(mL·g ⁻¹)	n(N)/n(S)
方案 1	55、60、65、70、75、85	50	3.0	2.0
方案 2	65	40、50、60、70、90、120	3.0	2.0
方案 3	65	60	1.0、2.2、2.8、3.0、3.2、3.4、4.0	2.0
方案 4	65	60	3.0	1.60、1.80、2.05、2.25、2.50、2.70

1.5 样品分析

(1)固碳率(硫酸钙转化率)的测定:采用 GB/T19281-2003 标准分析反应产物中 CaCO₃ 的含量,由 CaCO₃ 生成量反推出参与反应的石膏的量,根据参与反应的石膏用量计算固碳率 n :

$$n = C_1 / C_0 \times 100\%$$

其中, n 为磷石膏固碳率(%); C_0 为原样 Ca-P1 中石膏(CaSO₄)的质量(g); C_1 为反应中消耗石膏(CaSO₄)的质量(g)。

(2)样品测试:样品分析在西南科技大学分析测试中心完成。XRD 分析采用荷兰帕纳科公司的 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪,测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝系统 DS1/2°, SS0.04rad, AAS 5.5 mm,扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 80^\circ$,连续扫描。XRF 分析采用荷兰帕纳科公司的 Axios 波长色散型 X 射线荧光光谱仪。SEM-EDS 分析采用德国蔡司公司的 EVO18 钨丝灯扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对固碳率(硫酸钙转化率)的影响

图 3 为在碳酸化时间 50 min、液固比 3.0、氮硫比 2.0 的条件下,反应温度对产物固碳率的影响曲线。随着温度由 55℃ 升高到 65℃,产物的固碳率逐渐由 54.74% 升高到 64.71%,当温度由 65℃ 升高到 85℃,产物的固碳率逐渐由 64.71% 降低到 55.01%。因而,确定本实验最佳反应温度为 65℃。

反应温度的升高,可以增大碳酸化反应的速率常数,进而提高固碳率。然而,反应温度太高,一方面降低了石膏的溶解度(袁润章,1989),此外不利于二氧化碳在反应介质中的溶解,并促使氨水分解加快,进而导致固碳率降低。

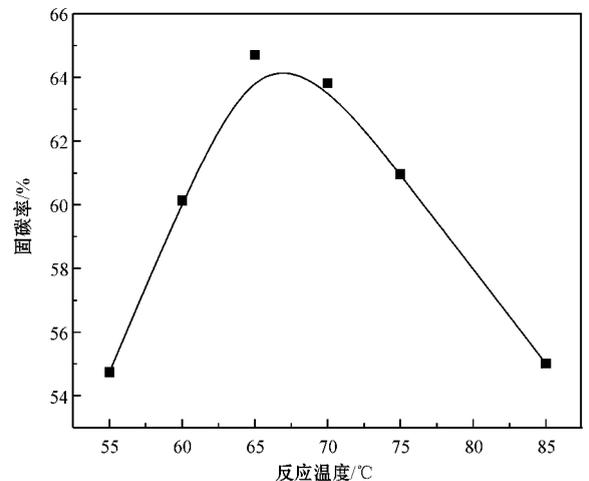


图 3 温度对固碳率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on carbon dioxide sequestration

2.2 碳酸化时间对固碳率(硫酸钙转化率)的影响

图 4 为在反应温度 65℃、液固比 3.0、氮硫比 2.0 的条件下,碳酸化时间对产物固碳率的影响曲线。随着碳酸化时间由 40 min 增长到 60 min,产物的固碳率急剧提高;由 63.24% 提高到 69.38%,当碳酸化时间由 60 min 增长到 120 min,产物的固碳率仅略有提高,由 69.38% 升高到 70.57%。结合生产实际,选定最佳碳酸化时间为 60~70 min 为宜。

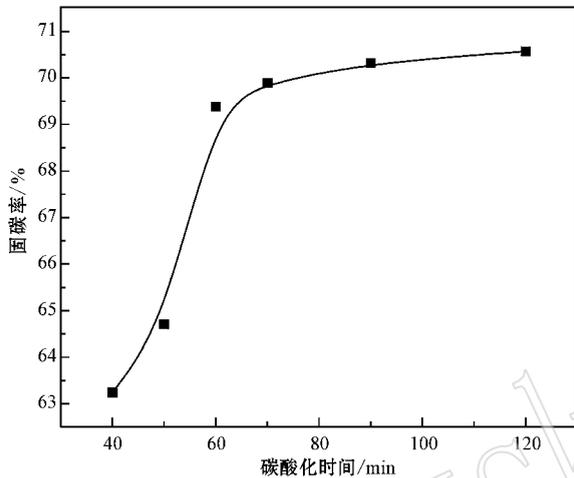


图 4 碳酸化时间对固碳率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on carbon dioxide sequestration

在碳酸化时间较短时,反应物浓度较大,与 CO_2 接触面积大,反应速度快,因而固碳率随时间的增加而快速增加。碳酸化反应达到一定时间(60 min)后,体系中绝大多数的石膏颗粒已反应转化为方解石颗粒,仅有少量大的石膏颗粒尚未反应完善,外部形成的方解石阻碍了反应的进行,因而随碳酸化时间的增加,固碳率增加的非常缓慢。

2.3 液固比对固碳率(硫酸钙转化率)的影响

图 5 为在 65℃、碳酸化时间 60 min、氮硫比 2.0 的条件下,液固比对产物固碳率的影响曲线。随着去离子水与磷石膏的液固比由 1.0 升高到 3.0,产物的固碳率逐渐由 63.80% 升高到 86.31%,当液固比由 3.0 升高到 4.0,产物的固碳率逐渐由 86.31% 降低到 70.65%。因而,确定本实验最佳液固比为 3.0。

随液固比的增大,不仅有利于石膏颗粒的分散,而且也可减少生成物方解石对石膏颗粒的包覆,因而在固定的时间内可以生成更多的方解石,随液固比的增大固碳率逐渐增大;但当液固比增大到一定

程度(为 3.0)时,降低了体系中反应物的浓度,在固定的时间内仅有部分反应物转化为方解石,所以导致固碳率降低。

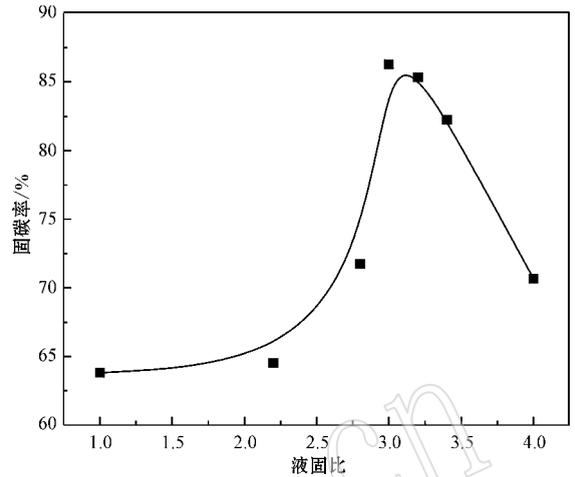


图 5 液固比对固碳率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on carbon dioxide sequestration

2.4 氮硫比对固碳率(硫酸钙转化率)的影响

图 6 为在 65℃、碳酸化时间 60 min、液固比 3.0 的条件下,氮硫比对产物固碳率的影响曲线。随着氮硫比由 1.60 增长到 2.25,产物的固碳率增加较快,由 58.08% 提高到 95.24%,当氮硫比超过 2.25 后,产物的固碳率增长缓慢,至氮硫比为 2.70 时,固碳率仅提高到 96.40%。因此,以氮硫比为 2.25 为宜,最大固碳率为 95.24%。

氮硫比的增大,即为氨水浓度的增加,反应物中 NH_4^+ 和产物中 NH_4^+ 浓度比发生变化,故能促使(1)

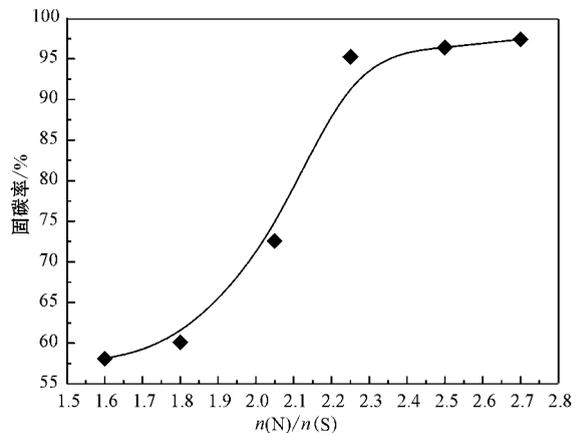


图 6 氮硫比对固碳率的影响

Fig. 6 Effect of nitrogen-sulfur ratio on carbon dioxide sequestration

式向右进行,因而固碳率随着氮硫比的增加而较快提高。当氮硫比增加到一定程度(2.25)时,在一定的时间内参与反应的石膏组分已接近平衡,因此,继续增加体系中的氮硫比,对碳酸化作用的促进贡献较小,因而随氮硫比的增加,固碳率增加的非常缓慢。

2.5 碳酸化产物的物相组成与形貌特征

在优化的工艺条件下,即反应温度 65℃、碳酸化时间 60 min、液固比 3.0、氮硫比 2.25 条件下所形成的产物进行了物相组成和形貌特征分析。

2.5.1 产物物相组成

图 7 是碳酸化后产物的 X 射线衍射图。由图可见,产物中主要矿物有方解石、硬石膏和石英。方解石的衍射峰最强且尖锐,表明结晶程度良好。

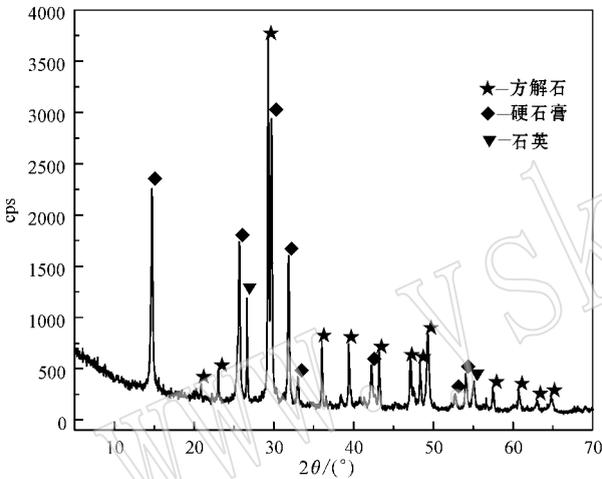


图 7 产物的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the product(Ca-C)

对比图 1 可以发现,原料(Ca-P)中主要物相为石膏的特征衍射峰全部消失,表明石膏在碳酸化过程中全部转化为方解石。由于在碳酸化过程中,磷石膏样品中的石英对于碳酸化过程是惰性的,不参与反应,因而在产物中仍然存在。与磷石膏样品的 XRD 图(图 1)相比较,产物中硬石膏相对石英衍射峰的强度有较明显的降低,表明在碳酸化过程中,有少量硬石膏参与碳酸化反应转化为方解石,这与硬石膏在水中溶解度较低有关。

2.5.2 产物形貌分析

图 8 为反应前后样品的扫描电镜图像。由图 8a 看出,磷石膏原样中颗粒以大小不同的菱形板状形态为主,表现为石膏晶体的形貌特征,包括石膏和硬石膏。而在图 8b 中,经碳酸化处理后的产物颗粒大小不等,多为不规则状,大多为 3~9 μm,个别近在 10~20 μm。与 8a 比较表明反应前后矿物组成发生了变化。结合产物能谱分析(图 9、表 3),颗粒较大者,多表现为菱形板状形态,化学成分主要为 Ca、S、O,表明较大的颗粒没有完全参与碳酸化反应,应为硬石膏;颗粒较小者,多表现为不规则细粒状,形态多为纺锤状,表明较小颗粒为碳酸化后形成的产物,化学成分主要为 Ca、C、O,应为方解石。

3 结论

(1) 四川什邡金河磷矿磷石膏样品的主要化学组成为 Ca、S、O,主要矿物组成为石膏、硬石膏和石

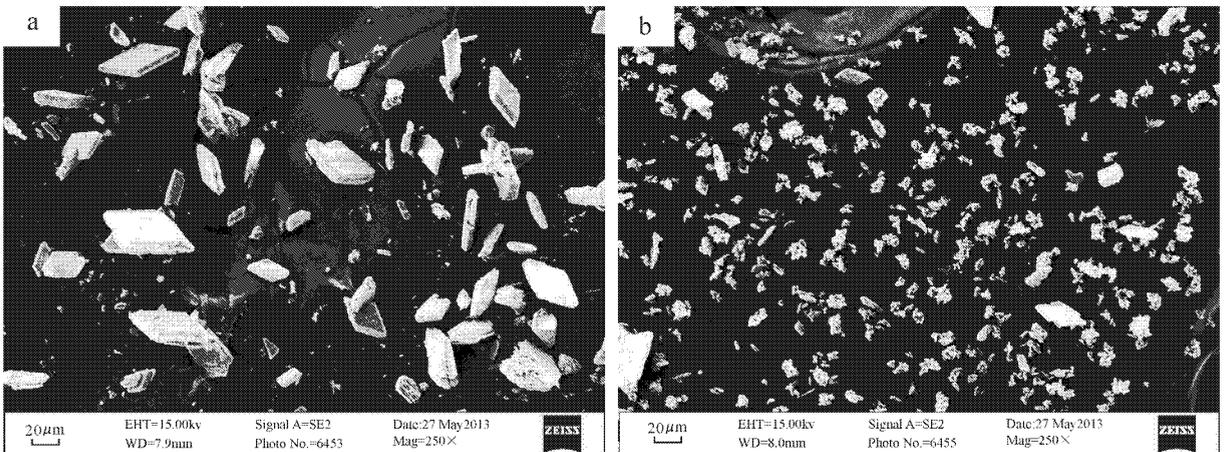


图 8 磷石膏原样(Ca-P1) (a) 和碳酸化后产物样品(Ca-C) (b) 的 SEM 图

Fig. 8 SEM morphology of phosphogypsum sample(Ca-P1) and the product(Ca-C)

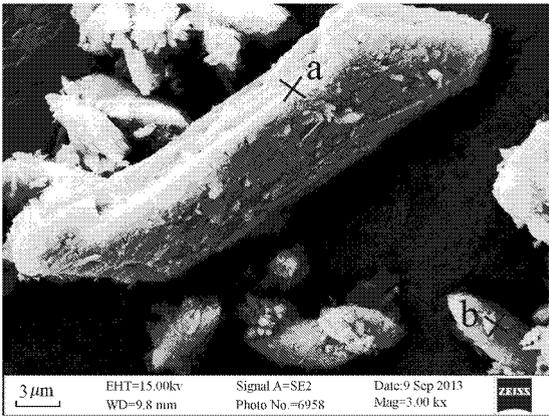


图 9 碳酸化后产物样品(Ca-C)的微区位点

Fig. 9 Tiny area for product sample(Ca-C)

表 3 a 点和 b 点的能谱分析结果

Table 3 Energy spectrum analysis of point a and point b

元素	C	O	Al	Si	P	S	Ca
a							
$w_B/\%$	14.18	40.36	0.31	0.65	—	24.58	19.92
$x_B/\%$	23.60	50.44	0.23	0.46	—	15.33	9.94
b							
$w_B/\%$	14.03	52.23	0.50	0.41	0.12	3.76	28.96
$x_B/\%$	22.01	61.48	0.35	0.27	0.07	2.21	13.61

英。在碳酸化反应过程中,所有的石膏及少量硬石膏转化为方解石,石英对于碳酸化反应是惰性的,不参与反应。反应产物主要由方解石、未反应完的硬石膏和少量的石英组成。

(2) 通过湿式碳酸化法可实现磷石膏对二氧化碳的固定。优化的碳酸化条件为:碳化温度 65℃,碳化时间 60 min,液固比 3.0,氮硫比 2.25,固碳率可达到 95.24%。

References

- Budde Ni Co J. 1963. Research and Application of Gypsum[M]. Beijing: China Industry Press, 89~96(in Chinese).
- Chen Lin. 2011. A method for produce nanometer calcium carbonate with the desulfurization ash[P]. China. 201110209483(in Chinese with English abstract).

- Deborah N H, John S G, Lawrence L S, *et al.* 2009. Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles[J]. Journal of Hazardous Materials, 168(1):31~37.
- Hanan Tayyibi, Mohamed Choura, Félix ALópez, *et al.* 2009. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 90(8):2377~2386.
- Lackner K SI. 2003. A guide to CO₂ sequestration[J]. Science, 300(5626):1677~1678.
- Renato Baciocchi, Giulia Costa and Alessandra Polettini. 2009. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage[J]. Energy Procedia, 1(1):4859~4866.
- Wu Haoze, Ding Liang, Pan Zhengzhao, *et al.* 2010. Study of the basic parameters of CO₂ sequestration by steel slag, carbide slag and waste concrete[J]. Coal Ash, (6):3~5(in Chinese with English abstract).
- Yuan Runzhang. 1989. Cementitious Material Science[M]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University Press, 1(in Chinese).
- Zhang Shangjun, Zhang Ning, Hu Jingjuan, *et al.* 2013. Study on the fixation of carbon dioxide mineral carbonation during underground coal gasification[J]. Coal Conversion, (7):9~13(in Chinese with English abstract).
- Zhao Jianguo, Zhang Yinghu, Zhang Zongfan, *et al.* 2013. Development prospect of preparation of ammonium sulfate from phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry, (7):1~4(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 布德尼柯夫. 1963. 石膏的研究与应用[M]. 北京:中国工业出版社, 89~96.
- 陈琳. 2011. 一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米方解石的方法[P]. 中国. 201110209483.
- 吴昊泽, 丁亮, 潘正昭, 等. 2010. 钢渣及电石渣与废弃混凝土固化储存 CO₂ 基本参数研究[J]. 粉煤灰, (6):3~5.
- 袁润章. 1989. 胶凝材料学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 11.
- 张尚军, 张宁, 胡静娟, 等. 2013. 煤炭地下气化矿物碳酸化固定二氧化碳的研究[J]. 煤炭转化, (7):9~13.
- 赵建国, 张应虎, 张宗凡, 等. 2013. 磷石膏转化制硫酸铵的发展前景分析[J]. 无机盐工业(7):1~4.