

Thermodynamic Calculation of CO₂ Sequestration by Waste Slag from Steelmaking Plant

Guojun Ma, Hui Tang, Shuwen Peng, Xiaowei Wang

Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, P. R. China

E-mail address: gma@wust.edu.cn

Abstract: Mineral carbonation is an effective way to store CO₂. CO₂ fixation by steel slag carbonation is of great significance on CO₂ emissions and solid waste disposal in metallurgical plants. In this paper, the thermodynamics of CO₂ storage with ten major calcium and magnesium containing phases in steelmaking slag, such as C₂S and C₃S, by the dry and wet process were calculated. The results show that the direct dry carbonation reactions with steelmaking slag are exothermic in the temperature ranges of 273 K-1073 K. At atmospheric temperature and pressure, all the carbonate reactions by calcium and magnesium containing phases in the steelmaking slag, can be spontaneous. In addition, the direct hydro-carbonation reaction with the leaching agent of water is endothermic in the temperature ranges of 273 K-573 K. The carbonation reactions also occur spontaneously at atmospheric pressure. The indirect hydro-carbonation reaction with steelmaking slag using acetic acid as leaching agent are spontaneous, and the reaction is very complete when the reaction temperature is below 350 K.

Keywords: steelmaking slag; carbonation; CO₂; thermodynamics

炼钢厂废渣碳酸化固定二氧化碳的热力学分析

马国军, 唐辉, 彭述文, 王晓伟

武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉, 中国, 430081

E-mail address: gma@wust.edu.cn

摘要: 矿物碳酸化储存 CO₂ 是一种有效的储存 CO₂ 方式, 采用钢渣碳酸化固定 CO₂ 对 CO₂ 减排和冶金企业固体废弃物处理都具有重要意义。本文对钢渣中十种主要的含钙镁物相, 如 C₂S 和 C₃S 等, 在干法和湿法工艺条件下储存 CO₂ 热力学进行了计算。结果表明, 对于钢渣直接干法碳酸化反应, 在 273K-1073 K 的温度区间内, 其碳酸化反应过程中均为放热反应, 常温常压下钢渣中所有含钙镁相碳酸化反应均可自发进行。以水为浸出剂的直接湿法碳酸化反应属吸热反应, 在 273K-573K 的温度区间内, 碳酸化反应在常压下能自发进行。以乙酸为浸出剂的间接湿法钢渣碳酸化反应, 当反应温度低于 350 K 时, 浸出反应自发进行, 且反应正方向进行得很完全。

关键词: 钢渣; 碳酸化; CO₂; 热力学

1 引言

钢铁工业废渣包括高炉炼铁渣、转炉炼钢渣、电炉炼钢渣和炉外处理渣 (LF精炼废渣、AOD炉废渣和KR脱硫废渣等)。一般来说, 每生产1t粗钢约排放转炉钢渣为100-150kg/t钢^[1]。炼钢厂废渣产生量大, 由于渣中含有游离CaO使其体积不稳定, 且易粉化, 其中的氟和重金属有被雨水浸出污染环境的危险等问题

导致钢渣利用率低^[1], 堆存废渣需占用大量土地。

矿物碳酸化储存 CO₂ 主要是利用天然矿石与 CO₂ 进行碳酸化反应得到稳定的碳酸盐来长期储存 CO₂^[2]。所采用的矿物包括天然矿石 (如硅灰石 CaSiO₃ 等) 和碱性固体废弃物 (如建筑废弃物等)。炼钢厂废渣含有大量富含钙和镁的矿物, 如硅酸二钙、硅酸三钙、镁黄长石等, 是一种良好的储存 CO₂ 的材料。采用钢渣来固定 CO₂ 可以达到以废治废的目的。

本研究使用 FACT Sage 5.2 热力学计算软件^[3], 对

资助项目: 湖北省教育厅优秀中青年人才项目 (Q20101108)

钢渣中主要的物相组分，在干法以及湿法工艺条件下储存 CO_2 热力学进行计算，探讨钢渣碳酸化反应的可能性，为采用钢渣碳酸化固定 CO_2 提供理论依据。

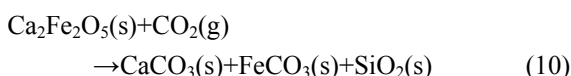
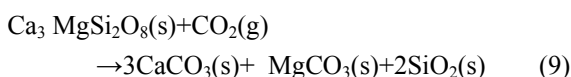
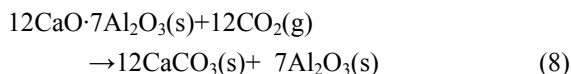
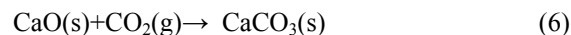
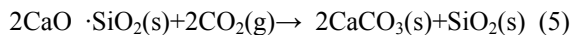
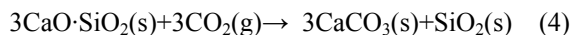
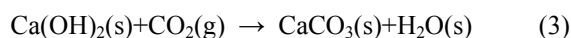
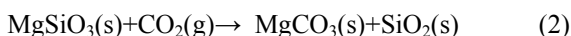
2 热力学计算数据库及理论基础

矿物碳酸化固定 CO_2 工艺可分为直接碳酸化工艺和间接碳酸化工艺两种^[4]。其中直接碳酸化工艺又可分为干法工艺和湿法工艺，干法工艺是利用 CO_2 与矿物颗粒直接反应生成碳酸盐固定 CO_2 ；在湿法工艺中加入了一定量的水，使 CO_2 溶于水形成碳酸，在碳酸的作用下矿石逐步溶解并沉淀出碳酸盐。间接碳酸化工艺采用溶剂从矿石中提取钙，然后再碳酸化。采用的溶剂多为乙酸等。

本研究中采用热力学软件 FACT Sage 5.2 计算钢渣碳酸化反应的热力学。此软件拥有较强大的热力学数据库，收集了 4400 多种物质的热力学数据。其热力学计算原理是根据系统总吉布斯自由能最小化原则确定某一系统在确定状态下的稳定相。

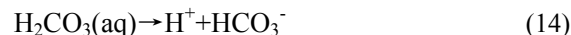
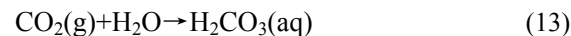
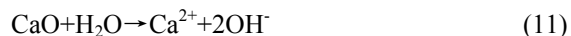
热力学计算过程中所用到的物质均为钢渣中含钙和镁的十种物相，如 $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$ 、 $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$ 、 $\text{CMS}(\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)$ 、 $\text{C}_3\text{MS}_2(3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2)$ 、 $\text{C}_2\text{F}(2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{C}_3\text{A}(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 CaO 、 MgO 、 MgSiO_3 和 CaSiO_3 ，其中最主要的物相是 C_2S 和 C_3S 。

对于直接干法碳酸化工艺，以钢渣中的主要物相为例，与 CO_2 直接碳酸化反应式如式(1)-(10)：

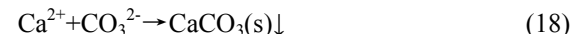
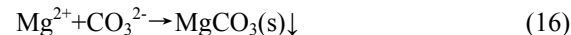


对于直接湿法碳酸化工艺^[5]，以钢渣中的游离 CaO 和 MgO 为例，其 Ca 浸出反应和碳酸化反应如式(11)-(19)所示：

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浸出过程：



Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 碳酸化过程：

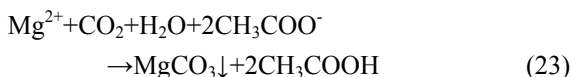


对于间接湿法碳酸化工艺，以乙酸为浸出剂，以钢渣中的游离 CaO 和 MgO 为例，钢渣中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浸出反应和碳酸化反应方程如式(20)-(23)所示：

浸出阶段：



碳酸化阶段：



3 计算结果及分析

3.1 直接干法碳酸化工艺

对钢渣中 C_2S 、 C_3S 、 CMS 、 C_3MS_2 、 C_2F 、 C_3A 、 CaO 、 MgO 、 MgSiO_3 和 CaSiO_3 等物相碳酸化反应的热力学进行计算，得出了不同温度下直接碳酸化反应的焓变、吉布斯自由能及平衡压力与反应温度之间的关系如图 1-3 所示。

由图 1 可见，在 273K-1073K 的温度区间内，计算的钢渣中十种物质碳酸化反应焓变都 $< -50\text{kJ/mol}$ ，表明在该温度区间内，其碳酸化反应过程中均为放热反应，反应可以不需要外加热源。

对于任何冶金反应，化学反应的吉布斯自由能变化 (ΔG) 可作为判断反应能否进行的判据。当反应的 $\Delta G < 0$ ，表明反应能自发进行； $\Delta G > 0$ ，即常压下反应在此区间不能自发进行^[6]。由图 2 可见，在某一特定温度下，钢渣中的各种物质均可与 CO_2 自发发生反应。对于不同物相，其临界反应温度 T 分别为：509K (MS)、1134K (CaO)、673K (MgO)、555K (CMS)、600K (C_3MS_2)、937K (C_2F)、653K (C_2S)、853K (C_3S)、

1033K (C₃A)、533K (CS)。因此, 常温常压下钢渣中所有含钙镁相碳酸化反应均可自发进行。

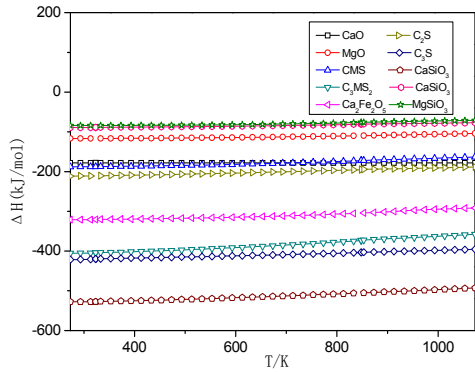


Figure 1 Enthalpy of steel slag carbonation reactions at different temperatures
图1 钢渣碳酸化反应温度与焓变的关系

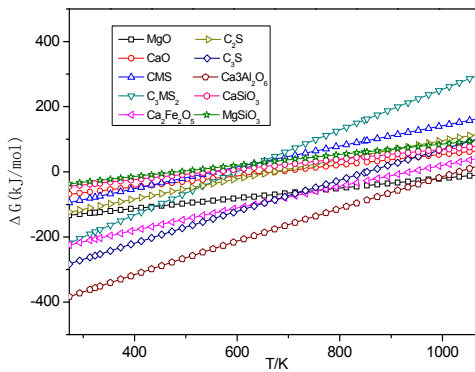


Figure 2 ΔG of steel slag carbonation reactions at different temperatures
图2 钢渣碳酸化反应温度与 ΔG 的关系

在一定温度下, 反应压力只有高于平衡压力才能够抑制产物的分解, 促使反应向正反应方向进行。图3表明在钢渣能发生碳酸化反应的温度范围内, 平衡压力均很低。

3.2 直接湿法碳酸化工艺

在 273K–573K 的温度区间内, 对钢渣中 C₂S、C₃S、CMS、C₃MS₂、C₂F、C₃A、CaO、MgO、MgSiO₃ 和 CaSiO₃ 等物相在水中的浸出过程进行热力学计算, 得到不同温度下钙镁离子浸出反应的 ΔG 及对应温度下 lnK 的关系 (见图 4 和图 5)。

由图 4 可见, 在 273K–573K 的温度区间内, 钢渣的主要成分 C₂S 和 C₃S 等物相中的钙镁离子浸出反应

的吉布斯自由能 $\Delta G > 0$, 这说明在 273K–573K 的温度区间内, 钢渣中主要成分的浸出反应在常压下不能够自发进行。而游离 CaO 在 405K 以下温度区间内, C₃A 在 386K 以下温度区间内, 反应的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$ 表明在相应的温度区间内, 有游离 CaO 和 C₃A 参加的浸出反应在常压下能自发进行。

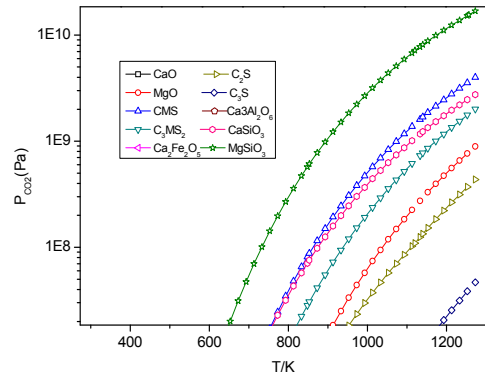


Figure 3 Equilibrium pressure of steel slag carbonation reactions at different temperatures
图3 不同温度下钢渣碳酸化反应的平衡压力

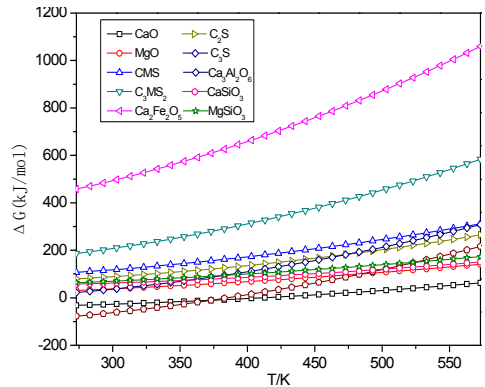


Figure 4 ΔG of Ca²⁺ and Mg²⁺ leaching reactions from steel slag by water at different temperatures
图4 不同温度下钢渣中钙镁离子水浸出反应的 ΔG

化学反应的平衡常数 K 是决定反应在某温度下能够完成的最大产率或反应的最大平衡浓度的物理量^[6]。由图 5 可见, 钢渣中主要成分 C₂S 和 C₃S, 在浸出反应温度范围内, K 值都很小, 反应进行的不完全。

采用 FACT Sage 5.2 对碳酸化反应进行了热力学计算, 得到不同温度下反应的 ΔG 及对应温度下的 lnK 的关系 (见图 6 和图 7)。由图 6 可以看出, 在 273K–573K 的温度区间内, 钙镁离子与碳酸根离子碳酸化反应的 $\Delta G < 0$, 表明钙镁离子碳酸化反应在常压

下能自发进行。

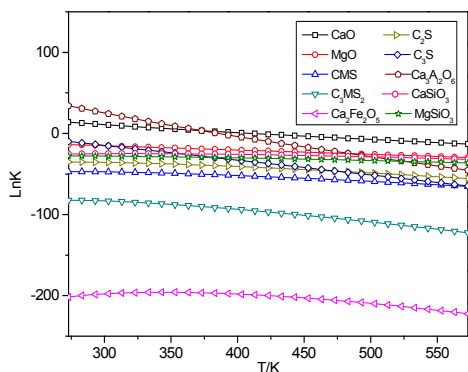


Figure 5 $\ln K$ of Ca^{2+} and Mg^{2+} leaching reactions from steel slag at different temperatures

图 5 不同温度下钢渣中钙镁离子浸出反应的 $\ln K$ 值

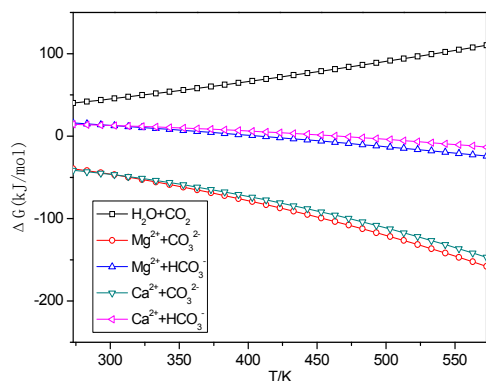


Figure 6 ΔG of Ca^{2+} and Mg^{2+} carbonation reactions at different temperatures

图 6 不同温度下碳酸化反应的 ΔG

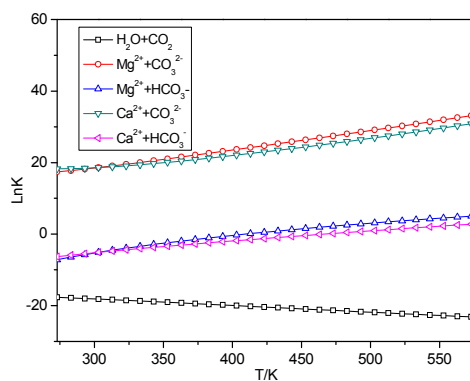


Figure 7 $\ln K$ of Ca^{2+} and Mg^{2+} carbonation reactions at different temperatures

图 7 不同温度下钢渣中钙镁离子碳酸化反应的 $\ln K$ 值

碳酸氢根离子和钙镁离子的碳酸化反应 ΔG 分别在 273K–467K (Ca^{2+})、373K–417K (Mg^{2+}) 的温度区间内大于零，反应不能自发进行；而在 467K–573K (Ca^{2+})、417K–573K (Mg^{2+}) 的温度区间内，反应的 $\Delta G < 0$ ，表明在 467K–573K (Ca^{2+})、417K–573K (Mg^{2+}) 的温度区间内，反应能在常压下自发进行。由图 7 可知，碳酸化反应的 K 值在 273K–573K 的温度区间内较大，反应向正向进行得较完全。

3.3 间接碳酸化工艺

在 273K–1273K 温度区间内，钢渣中 C_2S 、 C_3S 、 CMS 、 C_3MS_2 、 C_2F 、 C_3A 、 CaO 、 MgO 、 MgSiO_3 和 CaSiO_3 等物相中钙镁离子在乙酸溶液中浸出反应的 ΔG 及对应温度下反应平衡常数 $\ln K$ 与温度的关系见图 8 和图 9。

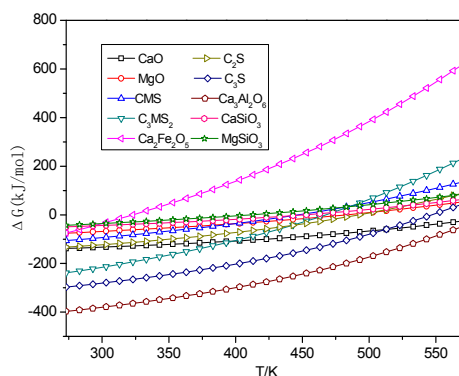


Figure 8 ΔG of leaching reactions of Ca and Mg bearing phases by acetic acid solution at different temperatures

图 8 不同温度下钢渣中钙镁相在乙酸溶液中浸出反应的 ΔG

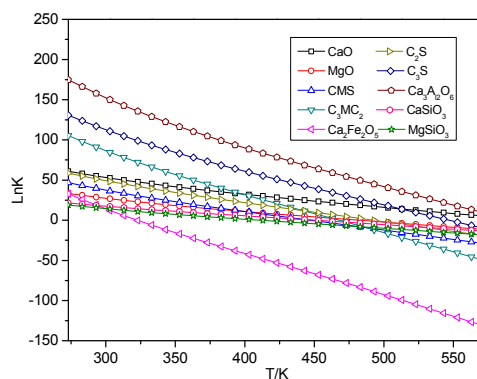


Figure 9 $\ln K$ of leaching reactions of Ca and Mg bearing phases by acetic acid solution at different temperatures

图 9 不同温度下钢渣中钙镁相在乙酸溶液中浸出反应的 $\ln K$ 值

由图 8 可见,除了 C_2F 的临界转变 T 大约在 350K 以外, 其他物质如钢渣的主要成分 C_2S 和 C_3S 都在 500K 以上, 这表明钢渣浸出反应在常规湿法反应温度范围内均能自发进行。由图 9 可以看出, 在 273K–573K 的温度区间内, $\ln K$ 值都较大。由此可见, 浸出反应向正方向进行得很完全。

对浸出液中的钙镁离子碳酸化反应的 ΔG 与温度的关系如图 10 所示。由图 10 可见, 在不考虑溶液中其他物质存在的情况下, 当温度大于某一临界温度 T 时, $\Delta G < 0$, 此时碳酸化反应能自发进行, 其中 $T(Ca^{2+}) = 365K$, $T(Mg^{2+}) = 334K$ 。在 273K–573K 的温度区间内, 对碳酸化反应的 $\ln K$ 值计算表明其随温度的上升而增大, 即温度越高, K 值越大, 碳酸化反应进行得越完全。

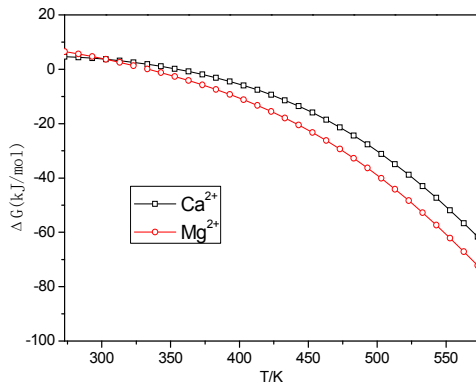


Figure 10 ΔG of Ca^{2+} and Mg^{2+} carbonation reactions at different temperatures

图 10 不同温度下碳酸化反应的 ΔG

4 结论

采用热力学软件 FACT Sage 5.2 计算了钢渣中 C_2S 、 C_3S 、 C_2F 、 C_3A 、 CaO 、 MgO 、

$MgSiO_3$ 和 $CaSiO_3$ 等物相直接或间接碳酸化反应热力学, 得出了如下结论:

(1) 对于钢渣直接干法碳酸化反应, 在 273K–1073K 的温度区间内, 其碳酸化反应过程中均为放热反应, 常温常压下钢渣中所有含钙镁相碳酸化反应均可自发进行。

(2) 以水为浸出剂的直接湿法碳酸化反应属吸热反应, 在 273K–573K 的温度区间内, 碳酸化反应在常压下能自发进行。

(3) 以乙酸为浸出剂的间接湿法钢渣碳酸化, 当反应温度低于 350K 时, 浸出反应自发进行, 且反应正方向进行得很完全。

References (参考文献)

- [1] Li Guangqiang, Zhu Chengyi. Environmental protection and energy saving from ironmaking and steelmaking industry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010. 146-150(Ch). 李光强, 朱诚意. 钢铁冶金的环保与节能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010. 146-150.
- [2] Mazzotti M, Abanades J C, Allam R, et al. Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide[M].// Metz B, Davidson O, De Coninck H, et al. Eds. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 319-338.
- [3] FACT Sage 5.2, Centre for Research in Computational Thermochemistry, Ecole Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada, 2002.
- [4] Bao Weijun, Li Huiquan, Zhang Yi. Progress in carbon dioxide sequestration by mineral carbonation [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(1), P1-9. 包炜军, 李会泉, 张懿. 温室气体 CO_2 矿物碳酸化固定研究进展[J]. 化工学报, 2007, 58(1), P1-9.
- [5] Lekakh S N, Robertson D G C, Rawlins C H, et al. Investigation of a two-stage aqueous reactor design for carbon dioxide sequestration using steelmaking slag [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008, 39B (6), P484-492.
- [6] Huang Xigu. Principles of Metallurgy (3rd edition)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 2008. P3-7. 黄希祜. 钢铁冶金学原理(第三版)[M]. 北京: 冶金工业出版社. 2008. P6-9.