

# 第 1 章 概 述

## 1.1 钢渣的产生与处理现状

### 1.1.1 钢渣的产生与性质

钢渣(炼钢熔渣)是指在钢铁生产过程中的炼钢环节产生的一类碱性( $\text{pH}=11.3\sim 12.4$ )大宗工业固体废物(简称固废),每生产 1 t 粗钢产生 150~250 kg 钢渣,根据炼钢方法可分为转炉渣、平炉渣和电炉渣三类<sup>[1]</sup>。21 世纪初期以来,全球钢渣年产生量为  $1.3\times 10^8\sim 2.0\times 10^8$  t<sup>[2]</sup>。2006—2012 年,我国钢渣的产生量逐年上升(表 1.1)。2012 年,我国钢渣的产生量已达  $9.3\times 10^7$  t,但其利用率却仅为 20%左右。除少量用于水泥生产和道路建设等之外,绝大多数钢、铁废渣仍处于露天堆存的状态<sup>[3]</sup>,如果不加以处理,不仅占用土地资源,而且会产生扬尘,污染大气;若排入水体会造成河流淤塞,其中的重金属等有害物质还会对人体和生态环境造成长期的环境风险<sup>[4]</sup>。

表 1.1 中国历年钢渣产生量及其利用率统计(2006—2012 年)<sup>[3]</sup>

年 份	2006 年	2007 年	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年	2012 年
产生量/( $10^4$ t)	5860	6500	6510	7950	8147	9042	9300
利用率/%	10	10	10	22	21	22	22

钢渣的密度一般不超过  $3.5\text{ g/cm}^3$ ,具有较强的耐磨性。作为一种由多种矿物组成的固熔体,钢渣的性质与其化学成分关系紧密。从元素组成上看(以氧化物的形式表示),钢渣主要由  $\text{CaO}$ (40%~50%), $\text{SiO}_2$ (10%~20%), $\text{MgO}$ (5%~15%), $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1%~5%), $\text{FeO}$ (10%~20%)和  $\text{MnO}$ (1%~5%)组成<sup>[5]</sup>。表 1.2 显示了我国主要钢铁厂的钢渣化学组成<sup>[6]</sup>,由于生产工艺相近,我国各大钢铁厂的钢渣化学组成比较一致,氧、钙、硅、铝、

镁、铁、锰几种元素的总含量达 80%~90%。同时,作为一种一般工业固废,钢渣在利用过程中因所含有害重金属或有机物而带来的环境风险也低于粉煤灰和生活垃圾焚烧飞灰等其他固体废物<sup>[7]</sup>。

表 1.2 我国主要钢铁厂的钢渣化学组成 % (质量分数)

厂家	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	f-CaO
首钢	44.00	15.86	3.88	10.40	7.30	1.11	1.31	0.80
武钢	42.16	13.46	3.46	6.13	20.65	1.39	nd	3.16
唐钢	40.30	13.38	3.54	9.05	14.06	1.40	1.88	0.84
本钢	41.14	15.99	3.00	9.22	7.34	1.11	1.34	0.80
鞍钢	45.37	12.15	3.29	7.98	18.40	1.80	2.31	0.95
马钢	43.15	15.55	3.84	3.42	19.22	2.31	4.08	3.56
宝钢	40.29	8.51	1.93	9.20	18.91	4.09	nd	0.40

### 1.1.2 钢渣的处理与资源化现状

由表 1.1 可以看出,目前我国的钢渣利用率较低,每年利用量不足  $2 \times 10^7$  t,当前的主要利用途径为制成钢渣粉、钢渣水泥和钢渣砖,用作钢铁厂烧结矿或硅酸盐水泥熟料的配料,以及道路材料(表 1.3)。其中,用于钢渣砖及道路材料的钢渣比例最大,接近 40%;其次是用于钢渣粉和烧结矿配料,各占约 20%。事实上,钢渣的处理对于西方发达国家而言也是一个难题。在英国,仅有 10%左右的钢渣得到资源化利用,其他 90%置于露天堆存或填埋处理<sup>[8]</sup>。

表 1.3 2012 年中国钢渣主要利用途径及所占比例统计<sup>[3]</sup>

主要利用途径	利用量/(10 <sup>4</sup> t)	占综合利用量的比例/%
钢渣粉	400.4	19.6
钢渣水泥	200.2	9.8
钢渣返回烧结矿配料	440.4	21.5
硅酸盐水泥熟料配料	240.2	11.7
钢渣砖及道路材料	764.7	37.4

## 1.2 钢渣资源化利用技术发展现状

### 1.2.1 钢渣的传统资源化利用技术

钢渣的传统资源化途径主要包括5个方面。

#### 1. 用做烧结熔剂

烧结矿的生产需配加石灰作熔剂。钢渣中钙元素含量较高,将其加工成粒径小于10 mm的钢渣粉,可替代部分石灰石作为烧结材料<sup>[9]</sup>,同时可使转鼓指数和结块率提高,有利于烧结造球过程和提高烧结速度<sup>[10]</sup>。我国宝钢于1996年开始将钢渣返回烧结矿配料,每年可消纳钢渣约 $1.5 \times 10^5$  t<sup>[11]</sup>。

#### 2. 用于道路建设

钢渣具有良好的耐磨性能和抗压性能。因此,经陈化后性能较为稳定的钢渣可用作路基材料。在日本和欧洲一些地区,约60%的钢渣被用于道路工程<sup>[9]</sup>。Sas等<sup>[12]</sup>通过现场实验证明了钢渣可以满足道路基层和路面的强度要求。Ahmedzade等<sup>[13]</sup>证明了钢渣作为粗骨料能够改善沥青混合料的机械性能。我国将钢渣应用于道路工程的研究也起步较早。2009年,北京长安街大修使用了1275 t钢渣沥青混合料,目前道路状况良好<sup>[14]</sup>。2011年,乌鲁木齐市北京路北延道路新建工程铺筑一条长800 m、宽7.5 m的钢渣沥青混凝土实验段,现场检测结果表明该路段能够满足《公路工程质量检验评定标准》各项技术要求<sup>[15]</sup>。

钢渣在道路工程中的应用主要面临两个问题:一是钢渣中CaO和MgO物相发生水化反应导致体积膨胀;二是钢渣含有的微量重金属在雨水浸泡下会浸出而造成环境风险<sup>[9]</sup>。因此,钢渣在使用前须满足稳定性要求,并对重金属浸出情况进行考察<sup>[16]</sup>。

#### 3. 用于生产水泥和混凝土

钢渣中硅酸三钙( $C_3S$ )和硅酸二钙( $C_2S$ )等活性矿物具有一定的水硬凝胶性<sup>[17]</sup>,是生产水泥的适宜原料。Altun等<sup>[18]</sup>通过实验证明了掺入30%钢渣粉的水泥并不会显著影响其使用性能。温喜廉等<sup>[19]</sup>发现在混凝

土中通过钢渣复掺可配制出抗压强度达 100 MPa 且抗氯离子渗透性能较强的混凝土。

#### 4. 制备微晶玻璃

微晶玻璃的研发起自 20 世纪 60 年代,目前已在许多国家规模化生产<sup>[20]</sup>。微晶玻璃与普通玻璃的区别在于其制备过程中加入了微量晶核剂,因此可控制其晶化过程,产品较普通玻璃机械强度更高,且耐磨、耐腐蚀、抗风化、抗热震等性能都更为优异<sup>[21]</sup>。目前对于微晶玻璃制备已有较多研究,例如晶化时间<sup>[22]</sup>、添加剂<sup>[23]</sup>、烧结气氛<sup>[24]</sup>等因素对玻璃性能的影响。

#### 5. 用于农业

由于钢渣具有较强的碱性,其所含 CaO 和 MgO 等物相能够中和土壤酸性,因此钢渣可用于酸性土壤的土质改良<sup>[25]</sup>。相比于用石灰来中和土壤酸性,钢渣因含有一定量的可溶性镁和磷而具有更优异的土壤改良效果<sup>[26]</sup>。此外,含磷量较高的钢渣可用于制备磷肥,补充土壤营养物质,使土壤增产;而含 SiO<sub>2</sub> 超过 15% 的转炉钢渣磨细至 60 目以下后可作为硅肥施用于水稻田;钢渣还含有铁和锰等其他微量元素,可制成具有缓释性的微量元素肥料<sup>[26]</sup>。

可见,钢渣的传统资源化利用技术主要是发挥其机械性能,经简单机械或热处理而将其制成钢渣水泥和钢渣砖等道路或建筑材料加以应用。这些传统技术虽简单易行,但资源化产品自身价值低而缺乏市场竞争力是导致目前钢渣应用有限的主要原因。

### 1.2.2 钢渣的新兴资源化利用技术

除上述传统资源化利用途径外,近年来,一些以利用钢渣的碱性和多孔性为特征的新兴钢渣资源化利用技术不断涌现,主要包括污水除磷、重金属吸附和有害气体去除等。

#### 1. 污水除磷

近年来,利用钢渣去除污水中的无机磷( $\text{PO}_4^{3-}$ )在国内外出现较多报道。Xue 等<sup>[27]</sup>采用序批式淋滤反应器研究了转炉钢渣去除污水中  $\text{PO}_4^{3-}$  的机理,并考察了 pH 值对钢渣除磷效果的影响。Claveau-Mallet 等<sup>[28]</sup>利

用电弧炉钢渣作为滤池填料来去除污水中  $\text{PO}_4^{3-}$ , 以沉淀和结晶为机理建立了钢渣除磷动力学模型, 并在此基础上, 通过实验考察了入水  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度、无机碳浓度和水力停留时间对滤料(钢渣)寿命及其除磷效果的影响, 结合计算机模拟确定了模型参数<sup>[29]</sup>。Barca 等<sup>[30]</sup>用钢渣作滤料, 针对一小型湿地系统开展了为期两年的中试规模的现场实验, 电弧炉钢渣和转炉钢渣对总磷的去除率可分别达到 37% 和 62%。

## 2. 重金属吸附

钢渣具有多孔结构和较大的比表面积, 且因密度较大而容易从水中分离, 这些特征为其应用于污水中重金属吸附提供了可能性。研究表明钢渣对于污水中多种重金属, 如  $\text{CrO}_4^{2-}$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[32]</sup>,  $\text{Pb}^{2+}$ <sup>[33]</sup>,  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ <sup>[34]</sup> 和  $\text{Cd}^{2+}$ <sup>[35]</sup>, 均具有较好的吸附效果。

## 3. 有害气体去除

钢渣对以  $\text{H}_2\text{S}$  为代表的一些有害气体具有较好的降解作用。Asaoka 等<sup>[36]</sup>指出钢渣中的  $\text{MnO}$  可将溶解于水中的  $\text{H}_2\text{S}$  氧化去除。Montes-Moran 等<sup>[37]</sup>通过实验得出常温下钢渣对  $\text{H}_2\text{S}$  气体的去除效果可达 180 mg/g, 并研究了气体含水率和钢渣粒径对  $\text{H}_2\text{S}$  去除效果的影响。Zhang 等<sup>[38]</sup>的实验表明相比于纯金属氧化物, 钢渣可更有效地降解温室气体  $\text{SF}_6$ 。

对于上述以有害污染物去除为特征的新兴钢渣资源化技术, 钢渣在利用后的处理所面临的减量化和无害化问题极大地削弱了其实用性。

## 4. 矿物碳酸化固定 $\text{CO}_2$

利用钢渣等富含钙、镁的碱性工业固废的加速碳酸化可以直接将  $\text{CO}_2$  以碳酸盐的形式永久固定下来, 该方法具有原料廉价且来源广泛、反应活性强和操作简单等优点, 是目前  $\text{CO}_2$  矿物碳酸化固定技术的研究热点<sup>[2, 39, 40]</sup>。钢渣作为一类典型的大宗钙基工业固废, 其  $\text{CO}_2$  固定潜能可达 99~135 kg/t<sup>[2]</sup>。

Huijgen 等<sup>[41]</sup>最早研究了以钢渣为原料固定  $\text{CO}_2$  的碳酸化反应机理, 在分别考察了钢渣的颗粒尺寸、温度、 $\text{CO}_2$  分压及反应时间等因素对反应速率的影响后, 他们发现颗粒尺寸和反应温度是碳酸化反应速率的最主

要影响因素。在颗粒尺寸小于 38 μm、反应温度为 100℃、CO<sub>2</sub> 分压为 19 bar、反应时间为 30 min 的操作条件下,钢渣可以达到 74% 的最大碳酸化率。Bonenfant 等<sup>[42]</sup>研究了电炉渣和铸余渣两种类型的钢渣在常温常压下对 CO<sub>2</sub> 的固定效果。结果表明,铸余渣的 CO<sub>2</sub> 固定能力可达 247 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg,是电炉渣 CO<sub>2</sub> 固定能力的 14 倍。两种类型的钢渣中游离态氢氧化钙含量的不同是导致其 CO<sub>2</sub> 固定能力存在差异的关键因素。Chang 等<sup>[43-44]</sup>详细研究了钢渣种类、反应时间、反应温度、CO<sub>2</sub> 气体流速、液固比、CO<sub>2</sub> 分压和初始 pH 值等操作参数对钢渣溶液碳酸化固定 CO<sub>2</sub> 效果的影响,结果表明,转炉钢渣相比其他类型钢渣具有更理想的 CO<sub>2</sub> 固定效果,其在最优化反应条件下的碳酸化率可达 72%。他们还指出反应温度和反应时间是影响钢渣溶液碳酸化固定 CO<sub>2</sub> 效果的两个最重要的影响因素,并运用反应核收缩模型(shrinking-core model)和表面覆盖模型(surface coverage model)解释了钢渣与 CO<sub>2</sub> 间溶液碳酸化的反应动力学机理。Yu 等<sup>[45]</sup>考察了转炉渣和电炉渣两种钢渣高温直接气固碳酸化对 CO<sub>2</sub> 的固定效果,结果表明电炉渣在直接气固碳酸化模式下对 CO<sub>2</sub> 的固定效果优于转炉渣。他们认为温度和 CO<sub>2</sub> 浓度是影响反应过程的关键因素。国内方面,包炜军等<sup>[46]</sup>以转炉钢渣为原料,在 CO<sub>2</sub> 湿法间接碳酸化方面开展了深入的研究,提出的碳酸化-分离-回收耦合强化工艺过程在同样以乙酸为提取剂的情况下,可将间接路线的碳酸化转化率提高到 50%。

综上所述,钢渣等钙基工业固废的加速(强化)碳酸化可实现对 CO<sub>2</sub> 的有效固定。然而,可用于碳酸化固定 CO<sub>2</sub> 的工业固废在数量上明显少于天然矿物,因此其绝对 CO<sub>2</sub> 固定容量远远不及天然矿物。据统计,目前全球每年产生钢渣的 CO<sub>2</sub> 固定潜能为  $4.4 \times 10^7 \sim 5.9 \times 10^7$  t<sup>[2]</sup>,而这一数量也仅仅为我国钢厂 CO<sub>2</sub> 年排放量的 5% 左右。因此,如何设法提高钢渣等工业固废对 CO<sub>2</sub> 的总捕集容量是该研究领域未来需要关注的重点。

### 1.2.3 钢渣资源化利用技术发展存在的问题与技术瓶颈

总体来看,目前在应用领域,国内外的钢渣综合利用技术主要集中在发挥其良好的机械强度和水热稳定性,将其经过简单的机械或热处理而应用于道路建设和建筑行业,这不失为一种简单易行的钢渣消纳途径。然而,由于这些资源化产品的自身价值及附加值均较低、市场竞争力不足、缺乏市场动力,使得钢渣的利用率(消纳量)受到限制。

为此,在实验室研究领域,钢渣资源化技术的研究在整体上已经从少量掺杂制备建筑或路基材料的第一代技术转移到利用钢渣的碱性和孔隙性等物化特性的第二代技术。然而,这类以污染物吸附或去除为目标的对钢渣进行整体性利用的技术一般无法保证钢渣的减量化和无害化,资源化利用后钢渣的处理成为极大难题。同时,钢渣相对其他材料也并无显著的性能优势。

因此,开发出针对性强、消耗量可观且产品附加值高的资源化技术是目前国内外钢渣综合利用领域发展面临的主要任务。“十二五”以来,我国出台《大宗工业固体废物综合利用“十二五”规划》,明确提出了我国工业固废资源化技术今后应向高附加值和高品位利用方向发展的要求。基于对钢渣中的物质或元素进行深度利用的理念,以钢渣中元素提取和回收为特征的资源化技术应成为未来钢渣综合利用技术的发展方向。

### 1.3 工业源 CO<sub>2</sub> 减排技术发展现状

#### 1.3.1 温室气体 CO<sub>2</sub> 减排的整体技术构架

由人类活动排放的 CO<sub>2</sub> 是引起全球气候变化的首要温室气体<sup>[47]</sup>。目前,大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度已由工业革命前的 280 mL/m<sup>3</sup> 迅速上升至 390 mL/m<sup>3</sup><sup>[48]</sup>,如果 CO<sub>2</sub> 在大气中的浓度超过 550 mL/m<sup>3</sup>,便可能会对环境造成重大损害<sup>[49]</sup>。我国目前年 CO<sub>2</sub> 排放总量已超过 10<sup>10</sup> t<sup>[50]</sup>,位居世界第一<sup>[51]</sup>。中国已于 2009 年哥本哈根世界气候大会承诺到 2020 年实现单位国内生产总值(GDP)CO<sub>2</sub> 排放量比 2005 年下降 40%~45%。因此对于我国,在保持经济快速发展的同时,研究和开发有效的 CO<sub>2</sub> 减排技术的需求迫切。

目前,一种被称为“碳的捕集、利用和封存”(carbon capture, utilization and storage, CCUS)的 CO<sub>2</sub> 排放控制理念受到了广泛的关注和研究。它是指通过一定的技术手段从 CO<sub>2</sub> 含量较高的燃烧烟气中捕集 CO<sub>2</sub>,获得的高纯 CO<sub>2</sub> 气体优先用于食品加工、化肥生产、消防灭火及植物生产等行业<sup>[52]</sup>,多余部分再考虑经压缩、运输而最终转移至废弃油井、气田、煤矿层等地质构造或海洋进行长期封存的技术路线<sup>[53]</sup>。其中,CO<sub>2</sub> 捕集环节的成本最高,可达到 CCUS 总成本的 60%~70%<sup>[54]</sup>。因此,如何实现 CO<sub>2</sub>

的高效、快速捕集成为了 CCUS 技术研究的热点。

根据碳捕集原理的不同,CCUS 技术可分为燃烧前 CO<sub>2</sub> 捕集 (pre-combustion CO<sub>2</sub> capture)、过氧燃烧 CO<sub>2</sub> 捕集 (oxy-combustion CO<sub>2</sub> capture) 和燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集 (post-combustion CO<sub>2</sub> capture) 三类技术<sup>[55]</sup>。由于技术原理简单、易于操作及易于与现有工业生产单元或设备相结合,燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术成为最具应用前景且发展最迅速的 CO<sub>2</sub> 捕集技术。

### 1.3.2 燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术的发展现状

燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术的原理如图 1.1 所示,主要是利用合适的 CO<sub>2</sub> 吸附材料,在一定操作条件下与燃烧烟气中 CO<sub>2</sub> 发生作用而将其吸附,操作条件改变时,又能够将所吸附的 CO<sub>2</sub> 解吸释放,从而将高纯度 CO<sub>2</sub> 从燃烧烟气中分离出来,经压缩后进行利用或转移封存。同时,CO<sub>2</sub> 吸附材料本身得到再生回用以实现对 CO<sub>2</sub> 的循环捕集。

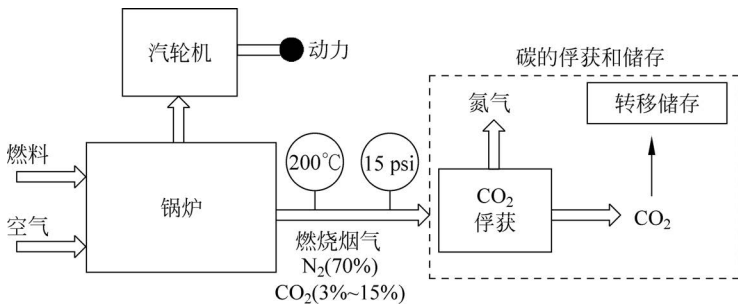


图 1.1 燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术的原理

目前,燃烧烟气中 CO<sub>2</sub> 的捕集技术主要有液胺吸收法、沸石吸附法和石灰石循环煅烧法。此外,具有应用前景的新兴技术还包括碳酸盐溶液吸收法、矿物碳化固定法、膜分离法、离子液体吸收法、金属有机结构材料吸附法等<sup>[56]</sup>。

液胺吸收法具有技术成熟和操作方便的优点,它是指以单乙醇胺 (MEA) 等有机胺液体为 CO<sub>2</sub> 吸收剂将通入其中的烟气 CO<sub>2</sub> 捕集下来,当对所得溶液进行加热时,便可将吸收的 CO<sub>2</sub> 释放,同时吸收剂本身得以再生并继续用于 CO<sub>2</sub> 捕集的循环过程<sup>[54]</sup>。液胺吸收法具有反应速率快、对低浓度 CO<sub>2</sub> 敏感、对水蒸气抗性强及设备工艺成熟等优点<sup>[57]</sup>。华能集团于 2009 年在上海石洞口第二火电厂启动了液胺 CO<sub>2</sub> 捕集系统<sup>[58]</sup>,该系统

以乙醇胺和添加剂的混合物为吸收剂,每年可捕集原厂排放燃烧烟气中3%(约 $1.2 \times 10^5$  t)的 $\text{CO}_2$ ,进一步调整电厂的设计和吸收剂,可使系统能效提升11%~14%,而每吨 $\text{CO}_2$ 的捕集成本仅为30~35美元,远远低于美国和欧洲使用第1代技术实施燃煤电厂 $\text{CO}_2$ 捕集所预估的100美元/ $\text{t}_{\text{CO}_2}$ 这一标准成本。如果在其他国家也能实现同等的成本下降,那么它将有可能会缩短CCUS技术商业化引进的时间表。Fluor公司开发的Econamine FG+酸性气体去除工艺(以乙醇胺溶液为吸收剂)目前已应用于贝灵哈姆(美国)的一家天然气燃烧发电厂,并达到350 t/d的 $\text{CO}_2$ 捕集规模<sup>[59]</sup>;而MHI公司也开发了一套以一种新型液胺为吸收剂的KS-1工艺,用以实现对燃烧烟气中 $\text{CO}_2$ 的捕集<sup>[60]</sup>。然而,液胺吸收法进一步的发展还需要解决吸收剂损失、再生能耗大及设备腐蚀等问题<sup>[61]</sup>。其中,在降低吸收剂的再生能耗方面,已有研究分别通过提高吸收剂浓度<sup>[62]</sup>和添加催化剂<sup>[63]</sup>等手段进行了探索。

沸石吸附法主要是利用沸石材料对 $\text{CO}_2$ 的吸附性能随压力和温度变化的特性,通过改变其在吸附 $\text{CO}_2$ 和解吸 $\text{CO}_2$ 阶段的压力或温度条件来实现对燃烧烟气中 $\text{CO}_2$ 的捕集<sup>[64]</sup>。Clausse等<sup>[65]</sup>以5A沸石为吸附剂,采用“单床、两阶段”反应器研究了解吸温度(100~200℃)和吹扫速率(0.1~0.5  $\text{Ndm}^3/\text{min}$ )两个因素对5A沸石捕集 $\text{CO}_2$ 效果的影响。在保持 $\text{CO}_2$ 分离纯度为95%的前提下,实验中得到了气体捕集率为81%、吸附剂捕集效率为57.7  $\text{g}_{\text{CO}_2}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 和能量消耗为3.23  $\text{MJ}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ 的理想结果。Su和Lu<sup>[66]</sup>采用双柱真空/变温吸附技术研究了13X沸石对燃烧烟气中 $\text{CO}_2$ 的循环捕集效果。结果表明,13X沸石在循环吸附-解吸100次之后仍可保持61  $\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}$ 的吸附能力,且 $\text{CO}_2$ 的分离纯度可达90%以上,表现了较稳定的 $\text{CO}_2$ 捕集效果。他们还在研究中发现13X沸石在30℃以下时具有较好的水蒸气抗性,从而表明了13X沸石是一种比较理想的 $\text{CO}_2$ 吸附材料。然而沸石材料在高温下的水蒸气抗性还需要进一步验证。另外,为进一步降低沸石吸附法捕集 $\text{CO}_2$ 的成本,Liu等<sup>[67]</sup>和Lee等<sup>[68]</sup>尝试以粉煤灰为原料通过碱熔-水热反应法合成沸石用于 $\text{CO}_2$ 捕集的研究,并在实验室的条件下得到了比较满意的结果。但是,沸石作为物理性吸附材料,对 $\text{CO}_2$ 的吸附力较弱,吸附选择性也较差,因此容易造成水蒸气的竞争吸附而降低 $\text{CO}_2$ 吸附能力。在实际应用中,这种材料面临的最大问题是对温度变化十分敏感,它们通常在常温甚至更低的温度条件下(远低于燃烧烟气温度)才

对 CO<sub>2</sub> 表现出较理想的吸附性能,而当温度升高时,其 CO<sub>2</sub> 吸附能力会逐渐下降<sup>[69]</sup>。如果这些问题得以有效解决,沸石材料便会真正具有捕集 CO<sub>2</sub> 的可行性。

膜分离法主要是依据某种气体通过膜的速率与膜材料对其的渗透性成正比的原理来实现气体分离。如果选择合适的膜材料,使得其对 CO<sub>2</sub> 的渗透性高于燃烧烟气中的其他成分,CO<sub>2</sub> 便会优先通过膜而被分离<sup>[54]</sup>。通常情况下,需要膜两侧具有较大的 CO<sub>2</sub> 分压差,才能保证较好的 CO<sub>2</sub> 分离效率。目前开发出的膜材料包括无机的二氧化硅膜、沸石膜和有机高分子聚合物膜<sup>[56]</sup>,另外,一些对 CO<sub>2</sub> 有较强选择性的表面用胺等物质修饰的新型膜材料的研究也正在进行。UOP(Separex)公司现已开发出一套有机膜材料分离工艺,可满足一个规模为 300 MW 的天然气燃烧发电厂捕集 CO<sub>2</sub> 的需求<sup>[70]</sup>。然而,膜分离法的进一步发展还需要解决膜分离过程的动力消耗较大、燃烧烟气中颗粒等杂质易造成膜堵塞及其处理规模难扩大等问题<sup>[55]</sup>。

近年来,大量新兴 CO<sub>2</sub> 吸附材料,如金属有机结构材料(MOFs)被不断开发出来,这些材料通过将金属离子与空间结构清晰规则的有机配合体组合,使其具备腔体尺寸适宜且空间结构扩展的特性。目前已经开发出超过 600 种 MOFs 材料,其中 MOF-177 的比表面积最大,在高压下的 CO<sub>2</sub> 吸附效率也较好<sup>[71]</sup>。Banerjee 等<sup>[72]</sup>以金属锌或钴和有机物咪唑为前驱体合成了 25 种沸石咪唑结构吸附材料(ZIFs),其中的 ZIF-68, ZIF-69, ZIF-70 三种材料在 390℃ 的高温下表现出良好的结构稳定性,并具有高达 1970 m<sup>2</sup>/g 的比表面积,在 CO<sub>2</sub> 和 CO 的混合气氛中,这三种材料也表现出较强的 CO<sub>2</sub> 选择性。在常压、273K 的条件下,每升 ZIF-69 能够吸附高达 83 L 的 CO<sub>2</sub>。然而,金属有机结构材料虽然可大幅改善材料的 CO<sub>2</sub> 选择性和吸附能力,但材料的制备成本昂贵、与现有工艺设备不匹配及对烟气中杂质气体的抗性较差等问题是限制其进一步发展的主要原因。

基于钙、镁等碱(土)金属氧化物与 CO<sub>2</sub> 的碳酸化反应发展而来的矿物碳酸化固定法具有操作简便,原料廉价且来源广泛,以及反应本身放热而利于降低操作成本等优势,表现出较强的发展潜力。矿物碳酸化技术模仿了自然界中的矿物风化过程,即利用某些含钙、镁等金属的碱性矿物(包括天然矿物和工业固废)与 CO<sub>2</sub> 发生反应形成相应金属的碳酸盐而固定 CO<sub>2</sub>,同时使矿物本身趋于稳定化。虽然矿物碳酸化过程在自然条件下非常缓