

工业废料与天然矿物矿化利用二氧化碳的基础科学与工程应用研究

谢和平^{1,2*}, 岳海荣³, 朱家骅³, 梁斌^{1,3}, 李春³, 王昱飞^{1,2}, 谢凌志¹, 周向葛⁴

摘要: 二氧化碳捕集利用、合理开发自然矿产资源和妥善处理工业废料等热点问题是能源和环境可持续发展面临的重大挑战。本文以二氧化碳矿化利用技术的基础科学、经济评估与工程应用研究为重点,总结了采用天然矿物与工业废料矿化利用二氧化碳技术路线的最新研究进展。从基础科学研究与工程应用科学的视角讨论了几种代表性的大规模矿化利用二氧化碳的工艺技术,并对每项技术的工艺技术参数、反应基本原理与过程强化、工艺流程和试验性示范装置等进行了介绍。同时,基于试验研究结果和文献报道对每项技术进行了经济型讨论与评估,在结论部分提出了当前面临的技术瓶颈,并对未来在此研究领域面临的机遇与挑战进行了展望。

关键词: 二氧化碳矿化, 天然矿物, 工业废料, 科学与工程

1 前言

二氧化碳(CO₂)是人类活动产生的主要“温室气体”[1]。根据政府间气候变化专门委员会(IPCC)发布的第五次气候变化评估报告(AR5),2011年大气中的CO₂浓度高达 $3.91 \times 10^8 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,超过工业革命前浓度水平的40%。根据近几十年CO₂捕集与封存(CCS)技术的大量研究与报道[2–4],人们认为CCS是大量减排CO₂的有效技术,最终能够达到缓和气候变化的目的(国际能源署与IPCC发布的报告中期望减排总排放量的

25%)。当前CCS技术主要包括地质封存(固定于石油和天然气田、地壳含盐层和不可开采的煤田等)与海洋封存[5–9]。然而,现有的CCS技术因高昂的成本和能量消耗,使得其商业化应用仍面临经济型问题。此外,在地表下封存CO₂还可能存在一系列风险,如气体泄漏、地下水污染,甚至引发地质灾害等[10,11]。

与常规的CCS技术比较,CO₂捕集与利用(CCU)技术因其在减排CO₂的同时产生了具有高附加值的产品,具有相对低的成本与能量投入,因而更具吸引力。然而,CO₂被认为是含碳物质中最稳定的化合物之一,虽然目前致力于以CO₂为原料的转化技术研究有大量的报道,如以CO₂为原料转化为燃料和有机化学品等技术,但是由于其转化过程形成的CO₂排放量比理论转化利用量更高,最终没有真正达到减排的目的。由于CO₂矿化反应在热力学上是有利的,CO₂矿化利用技术被认为是高效的CO₂转化方案之一(图1)[12]。

CO₂矿化利用技术是以CO₂与碱土金属氧化物反应,生成的碳酸盐能够稳定保存成千上万年,从而实现CO₂永久封存。自然界的一些物质,如火山灰和工业废料等含有大量碱土金属的化合物能够与CO₂反应。近年来,天然矿物(如蛇纹石、硅灰石、镁橄榄石等)由于具有矿化封存CO₂的能力而被广泛研究[13]。例如,含钙、镁的硅酸盐矿石经过热活化的预处理后可用于矿化固定CO₂。然而,这些矿化技术由于天然矿物的预处理需要较

¹ Center of CCUS and CO₂ Mineralization and Utilization, Sichuan University, Chengdu 610065, China; ² College of Water Resource & Hydropower, Sichuan University, Chengdu 610065, China; ³ College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; ⁴ School of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, China

* Correspondence author. E-mail: Xiehp@scu.edu.cn

Received 11 March 2015; received in revised form 20 March 2015; accepted 25 March 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

引用本文: Heping Xie, Hairong Yue, Jiahua Zhu, Bin Liang, Chun Li, Yufei Wang, Lingzhi Xie, Xiangge Zhou. Scientific and Engineering Progress in CO₂ Mineralization Using Industrial Waste and Natural Minerals. *Engineering*, DOI10.15302/J-ENG-2015017

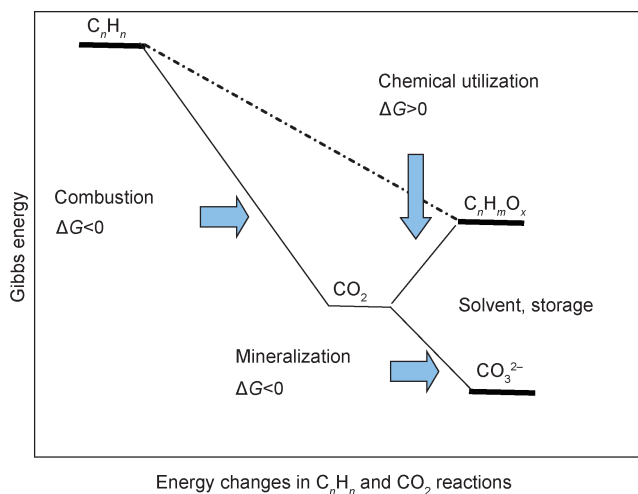


图 1. C_nH_m 与 CO_2 反应过程的吉布斯能变化。

高的成本和能量投入，因此无法实现商业化。

四川大学开发了一系列矿化封存和利用 CO_2 的技术。从理论上讲， CO_2 与含钙、镁的硅酸盐矿物反应过程中会释放能量，如果将这些热量进行回收利用，可降低能量的投入。在封存 CO_2 的同时，反应生产有附加价值的化学品，可降低过程的成本。因此，这些具有较低的能量投入和产生附加值产品的技术，才能在经济上解决固定 CO_2 的问题。

图 2 展示了 CO_2 矿化技术中可能的物料流向与流程步骤，该流程耦合了工业废料转化、矿物加工以及能量的回收利用。磷石膏是湿法磷酸生产工艺中产生的废渣 [14]，中国磷酸生产每年会产生约 5×10^7 t 的磷石膏废渣堆积，是环境面临的巨大挑战。通过 CO_2 矿化利用方案，将磷石膏转化为 $CaCO_3$ 与 $(NH_4)_2SO_4$ ，可分别用做建筑原料与化肥。钢渣是钢铁厂产生的废料，主要含 CaO 或 $Ca(OH)_2$ 。钢渣可以用于生产建筑材料，也可通过 CO_2 矿化将 CaO 转化为 $CaCO_3$ ，同时释放反应热量。 CO_2 矿化技术也可被耦合应用于从天然钾长石中提取钾元素的技术中，通过将钾长石中的 K^+ 与 Ca^{2+} 发生离子交换反应，利用交换生成的含 Ca^{2+} 的提钾渣进行矿化反应使得 CO_2 被固定 [15]。此外，盐湖中的 $MgCl_2$ 也可采用电解技术，强化 Mg^{2+} 与 CO_2 矿化反应过程，可用于大量封存 CO_2 ，理论的 CO_2 封存容量拥有数十亿吨 [16]。此技术在安全封存 CO_2 的同时，产生高附加值的碳酸镁盐产品。

本文通过介绍几种代表性的以天然矿物和工业废料为原料矿化利用 CO_2 并生产具有高附加值化学产品的典型矿化方案，总结了多种强化方法，如电化学方法 [18]、热活化法 [15, 19] 以及助剂的添加 [16] 来强化 CO_2 矿化反应进程，着重对这些可供选择的技术方案在基础科学、工程应用以及经济性评估方面进行了

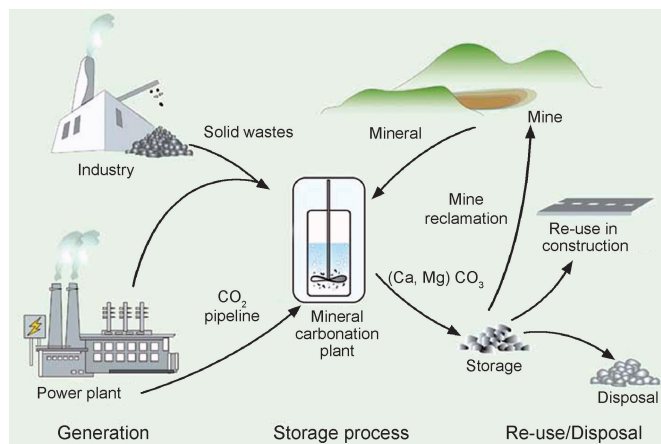


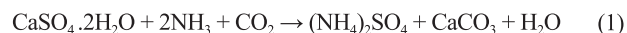
图 2. 天然矿物与工业废料在 CO_2 矿化方案中可能的物料流向与流程。（图片来源于文献 [17]，版权属于剑桥大学出版社 2005）

全面讨论，并对研究和工业应用面临的机遇和挑战进行了展望。

2 利用工业废料矿化利用 CO_2

2.1 磷石膏矿化 CO_2 副产硫酸铵

磷石膏是湿法磷酸工业产生的废料。中国是最大的磷酸和磷肥生产国，每年大约会产生 5×10^7 t 的磷石膏废料 [14]。然而，磷石膏废料仅有 15% 被利用，如用于生产水泥缓凝剂、石膏灰泥和砖块等 [14, 20]，其余大量的磷石膏则未经适当处理就被丢弃，导致大量的土地占用和水资源污染。采用磷石膏矿化利用 CO_2 技术在固定 CO_2 的同时生产硫酸铵，其反应过程如下：



如式 (1) 所示，将烟气中的 CO_2 采用氨水捕集后，磷石膏的饱和氨水浆液进行反应，得到硫酸铵与 $CaCO_3$ 产品， $(NH_4)_2SO_4$ 含有植物必需的氮和硫两种营养元素，是常用的肥料。由于反应过程在热力学上是有利的，该矿化方案能将工业废料磷石膏转化为两种有价值的产品，提升了 CO_2 固定过程的经济价值。磷石膏矿化利用 CO_2 生产硫酸铵肥料的中间试验物料流程示意如图 3 所示。

在此流程中，烟气通过磷石膏的饱和氨水浆液进行 CO_2 捕集，烟气中的 CO_2 被吸收并转化成为 $CaCO_3$ 与 NH_4HCO_3 。在净化过程中 CO_2 的转化率约为 75%，而净化后的烟气则通过酸性磷石膏浆液再次净化以减少氨的逸出。烟气中氨浓度被控制在 $1 \times 10^7 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下，达到中国排放控制标准 (GB14554—93) 的要求。富含 CO_2 的浆液通过泵注入三相反应器中，与新鲜磷石膏物料进一步反应生成 $CaCO_3$ 与 $(NH_4)_2SO_4$ 。反应生成的 $CaCO_3$ 经过过滤、洗涤、干燥等步骤得到建材产品。

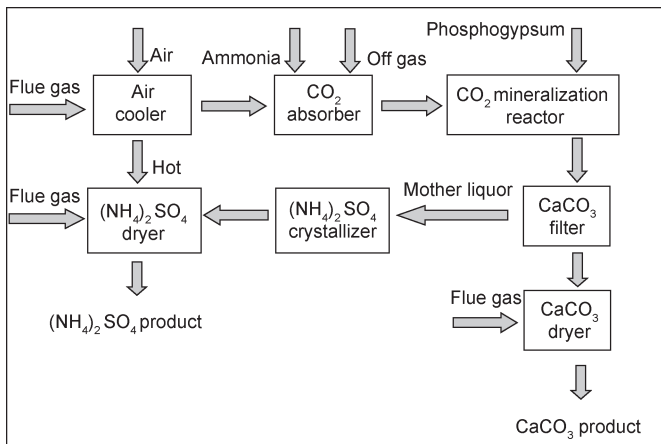


图 3. 磷石膏 CO₂ 矿化中间试验物料示意图。

(NH₄)₂SO₄ 溶液则通过三效蒸发系统进行浓缩，随后再经过结晶与分离工段得到最终的化肥产品。该工艺流程见图 4。

此技术目前正开展工程放大试验研究，在中石化四川普光气田已经建立了一套 100 Nm³·h⁻¹ 规模的中试示范装置，试验运行结果良好（图 5）。中试的主要操作参数如下：烟气通过循环水冷却至 50 °C 后，以氨水吸收烟气中的 CO₂ 使其浓度从 15% 降低至 4.5%。吸收液在 75 °C 下与磷石膏进行矿化反应得到 CaCO₃ 产品（反应 6 h 达到 90% 的转化率），生成的 CaCO₃ 经过洗涤、过滤，并采用 250 °C 烟气进行干燥，得到最终产品。随后，剩余的滤液则通过蒸发浓缩得到浓度约 45% 的 (NH₄)₂SO₄ 溶液，再经过结晶生产硫酸铵颗粒产品。此工艺技术每固定 1 t CO₂，能够产生经济收益约 105 元 [12]。

此工艺技术集成了 CO₂ 捕集、磷石膏的转化处理以及化肥的生产工艺，有效地把 CO₂ 矿化作为一种废料加工手段，具有环境友好与经济可行的特点。此示范工程目前已经取得以下几方面的技术进展：

- (1) 通过矿化的手段对烟气中的 CO₂ 进行直接捕集；

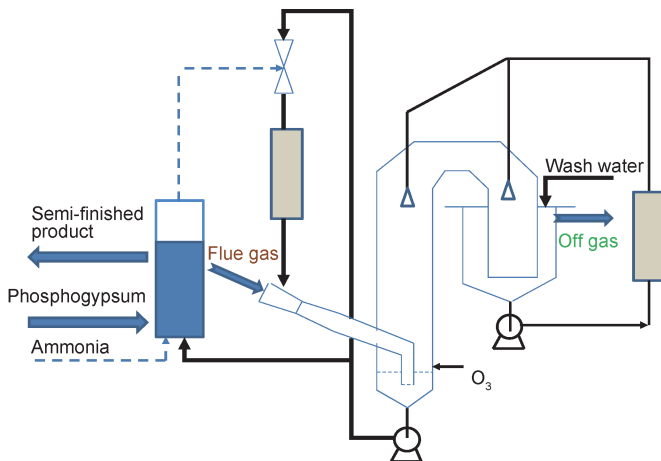


图 4. 利用磷石膏对烟气中的 CO₂ 进行一步法矿化示意图。

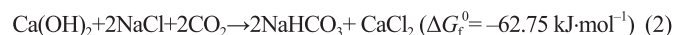


图 5. 四川省普光天然气净化厂磷石膏矿化 CO₂ 中试示范装置。

- (2) 开发了一种生产硫酸铵肥料的新工艺；
- (3) 把工业废料作为原料进行了有效利用；
- (4) 工艺的集成使得此 CCU 方案具有较强的经济竞争力。

2.2 以氢氧化钙矿化 CO₂ 发电

氢氧化钙 (Ca(OH)₂) 是工业上主要的碱性废料，常存在于电石渣、钢渣、纸浆废料、煤灰等中。Ca(OH)₂ 非常容易与 CO₂ 反应得到自然界大量存在但价格低廉的碳酸钙。碳酸氢钠 (NaHCO₃) 是一种在自然界中相对稀有的化合物，也是工业上生产纯碱、小苏打、碳酸镁等产品的重要原料。鉴于此，将自然界广泛存在的氯化钠引入氢氧化钙矿化 CO₂ 的过程中，以实现在矿化减排 CO₂ 获取电能的过程中制取 NaHCO₃，以替换 CaCO₃ 作为终端产品，提升矿化产品的价值。其碳酸化反应式为



此反应的优势在于利用 CO₂ 与 Ca(OH)₂ 两种工业污染物生产有附加价值的 NaHCO₃ 产品，同时回收能量。此外，该碳酸化反应将 CO₂ ($\Delta G_f^0 = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 转化为 CO₃²⁻ ($\Delta G_f^0 = -528 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，是一个自发且释放能量的过程 [21]。

近期，研究人员通过建立一套 CO₂ 矿化燃料电池 (CMFC) 系统，开发了一套能量输出的技术 (图 6)，实现了对式 (2) 的能量收集 [22]。此 CMFC 系统由一个负载 Pt/C 催化剂的氢扩散阳极与一个常规的 Pt 阴极组成，系统内腔被一个阴离子交换膜 (AEM) 和一个阳离子交换膜 (CEM) 分隔成 3 个极室，反应物分别从 3 个缓冲罐流向 3 个极室。阳极与阴极则通过外部电路连通。

电子转移是产电的必要条件，而碳酸化反应并不会引起电子转移，因此对于此碳酸化反应来说，产生电能的关键就在于提升电子转移速率。通常施加电能采用膜电解的方式对盐溶液作用产生酸和碱，逆向反应的电解

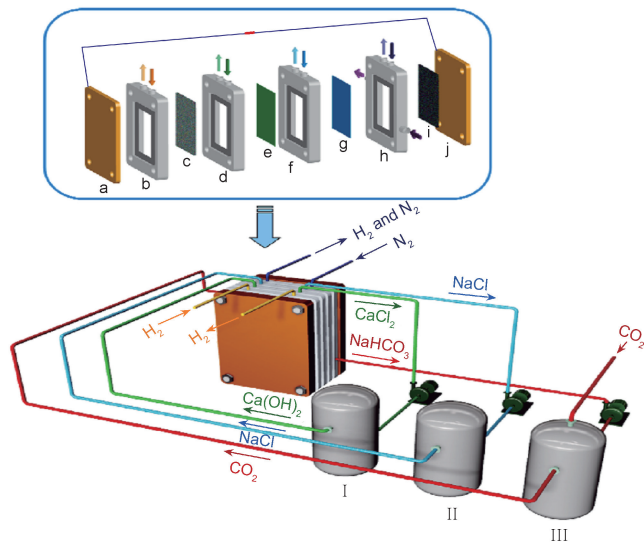


图 6. CO₂ 矿化发电示意图。(a) 阳极集流层; (b) 阳极气室板框; (c) 氢气扩散电极; (d) 阳极液体室板框; (e) 阴离子交换膜 (AEM); (f) 中间室板框; (g) 阳离子交换膜 (CEM); (h) 阴极室板框; (i) 阴极电极; (j) 阴极集流层。(I) 阳极缓冲罐; (II) 中间盐缓冲罐; (III) 阴极缓冲罐。(插图来源于文献 [22], 版权属中国科学出版社 2014)

过程在此 CMFC 系统中可提高 CO₂ 的利用率。

此系统在产生电能的同时, 副产具有附加值的 NaHCO₃, 同时产生最高能量密度约为 5.5 W·m⁻² 的电能, 高于大多数微生物燃料电池的能量密度, 其最大的开路电压达到 0.452 V。此外, 试验证实该系统还可采用低浓度的 CO₂ 作为碳源 (如 10%) 用于此碳酸化反应过程中。因此, 该新技术能够生产化学品和产出能量, 并且是对环境有利的 CO₂ 矿化利用技术, 可以作为目前 CO₂ 减排方案的补充。

3 天然矿物矿化利用 CO₂

3.1 电解氯化镁矿化利用 CO₂ 生产碳酸镁

氯化镁 (MgCl₂) 是一种储量巨大的自然资源, 广泛分布于海水、盐湖及矿物中。海水中 Mg²⁺ 的平均浓度约为 0.13%, 其总储量可矿化多达 3.34 × 10⁹ t CO₂, 这相当于全球 111 年的碳排放总量。据估计, 中国 4 个主要盐湖的 MgCl₂ 总储量达到数十亿吨, 具有非常大的 CO₂ 封存容量。

以 MgCl₂ 溶液 (0.1 mol·L⁻¹) 为原料, 采用电解方法对烟气中的 CO₂ 进行矿化反应生产 MgCO₃, 其电解单元的示意图如图 7 所示 [18]。MgCl₂ 溶液首先通过电解转化为氢氧化镁 (Mg(OH)₂) 和盐酸, 随后 Mg(OH)₂ 与 CO₂ 反应产生碳酸氢镁 (Mg(HCO₃)₂) 溶液, Mg(HCO₃)₂ 溶液经加热后最终得到碳酸镁 (MgCO₃) 产品。

在此电解单元中, H₂ 通过氢气扩散电极产生 H⁺。

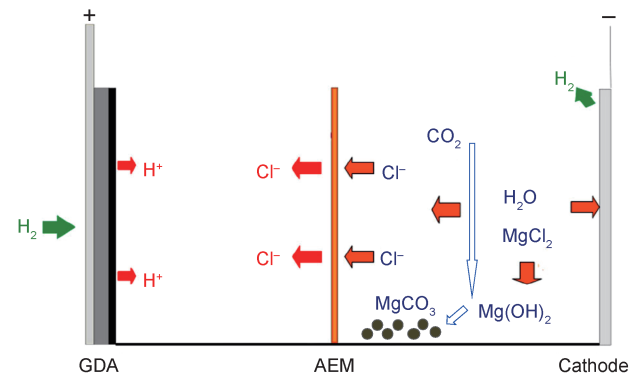


图 7. 氯化镁转化为碳酸镁的电解单元示意图。(图片来源于文献 [18], 版权属施普林格出版社 2014)

同时 Cl⁻ 通过阴离子交换膜扩散与 H⁺ 结合形成盐酸。在电解过程中, 阴极表面产生 H₂ 并在阳极被回收。CO₂ 的矿化反应发生在阴极侧, 使 Mg(OH)₂ 与 CO₂ 反应生成 MgCO₃。

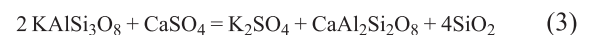
纯 CO₂ 与低浓度 CO₂ 均可直接用于此矿化系统中, CO₂ 的浓度可以降至 20% 以下, 常见的工业烟气中 CO₂ 浓度也适用于在此过程中被固定利用。该矿化方案不仅避免了工业上 CO₂ 捕集的高能量投入, 而且极大地降低了矿化 CO₂ 所需要的反应能耗。以矿化 1 t CO₂ 为基准计算, 在槽电压为 0.7 V 的情况下, 大约需要消耗 871 kWh 的电能 (约 433 元, 数据来自于 2015 年 3 月 16 日的电价), 同时会产出 3.16 t MgCO₃ 产品。根据 2015 年 3 月 10 日的 MgCO₃ 市场价格 (每吨约 2795 元, 数据来自于 CHEMinfo website) 来评估, 利用 MgCl₂ 进行 CO₂ 矿化是一种高效 (净效率为 50%~70%) 经济的 CO₂ 减排方案。

3.2 天然钾长石矿化 CO₂ 生产钾肥

可溶性钾资源在世界许多国家都非常匮乏, 中国的可溶性钾资源占全球可溶性钾储量不到 1%。然而, 钾长石作为一种储量巨大且稳定存在的不溶性钾资源, 拥有超过 1 × 10¹⁰ t 的全球储量。因此如何有效利用不溶性钾资源来生产农作物必需的钾肥, 对减少可溶性钾资源的依赖和解决国际国内钾资源的巨大消费有着重要的意义 [23]。

3.2.1 钾长石 - 磷石膏共活矿化 CO₂ 技术

采用钾长石与磷石膏高温共活化的耦合工艺 (图 8) 以提取 K₂SO₄ 与矿化利用 CO₂, 其活化和矿化阶段的主要反应方程式为



该工艺在从天然钾长石中提取钾的同时, 处理了工

业废料磷石膏 [15]。研究发现，提钾与 CO₂ 矿化速率对活化反应参数非常敏感。在原矿与 CaSO₄ 的质量比为 1:2, 1200 °C 下活化 2 h, 矿化反应初始 CO₂ 压力 4 MPa, 100 °C 反应 1 h 的实验条件下, 提钾率和 CO₂ 矿化率分别为 87% 和 7.7%。

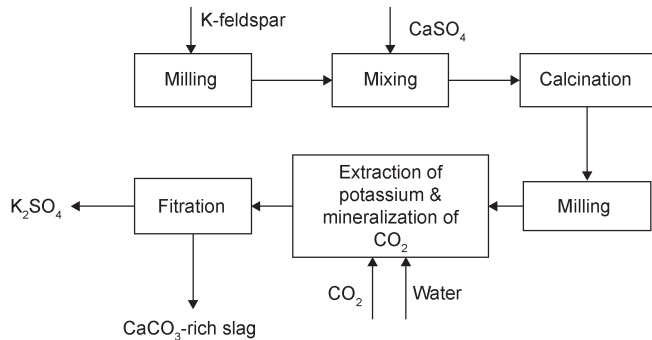


图 8. 钾长石 - 磷石膏高温共活化提钾与 CO₂ 矿化流程示意图。(图片来源于文献 [15], 版权属美国化学会 2014)

该提钾过程中, CaSO₄ 中的 Ca²⁺ 与钾长石中的 K⁺ 发生了离子交换反应, 生成的钙长石则用于矿化 CO₂。K⁺ 与磷石膏离子交换的 SO₄²⁻ 形成 K₂SO₄, 而 Ca²⁺ 经过离子交换进入钾长石的分子骨架结构中形成电中性的钙长石。随后部分钙长石被 H₂CO₃ 电离出的 H⁺ 溶解而释放出 Ca²⁺。游离的 Ca²⁺ 与 HCO₃⁻ 反应生成 Ca(HCO₃)₂, 随着 CO₂ 的通入, 最终生成 CaCO₃ [24]。

该活化反应的温度 (1200 °C) 远低于钾长石的分解温度 (约 1500 °C), 从而大大降低了传统钾长石利用的能耗和设备投资。在反应温度下磷石膏的加入促进了其与钾长石共活化过程中熔融相的形成, 使颗粒表面达到

熔融 (半熔融) 状态, 以增加反应物的流动性与接触面积, 极大提升了传质与反应速率, 从而降低了反应温度。因此, 该工艺与传统的钾长石利用和固废磷石膏的处理路线比较, 具有较低的能耗, 是一种天然钾长石与工业废料综合利用的可行方案之一。

本文以矿化 1 t CO₂ 为基准, 同时以实验参数为依据, 对此共活化与矿化工艺的经济效率、主要的物料平衡以及能耗进行了评估 (图 9, y 代表钾长石矿化 CO₂ 的量)。结果显示, 该技术的主要成本为原矿的购买以及能量的投入, 而主要收入则来自于 K₂SO₄ 产品。根据 CHEMinfo website 的价格信息, K₂SO₄ 产品的市场价格每吨约为 1440 美元, 此技术的净利润为每吨 CO₂ 128 美元。因此, 此共活化与矿化利用 CO₂ 技术是经济可行的 CO₂ 减排方案。

3.2.2 钾长石 - 氯化钙共活化与矿化技术

基于共活化体系降低钾长石钾提取反应温度的思路, 选择具有更低熔点的氯化钙 (CaCl₂) (782 °C) 作为助剂来对此活化与矿化工艺进行优化, 进一步降低活化的温度与能耗, 同时也能生产可溶性的 KCl 肥料 [19]。CaCl₂ 作为索尔维制碱法的主要废渣成分, 其处理利用具有重要意义。因此, 钾长石 - CaCl₂ 共活化工艺由于对钾长石的有效利用和工业废料 CaCl₂ 的处理消耗, 是环境友好的 CO₂ 减排方案。

该技术活化阶段的反应温度、反应时间及钾长石 / CaCl₂ (质量比) 对提钾和后续的矿化结果有较大影响。与钾长石 - 磷石膏共活化体系相比, 在活化温度较低

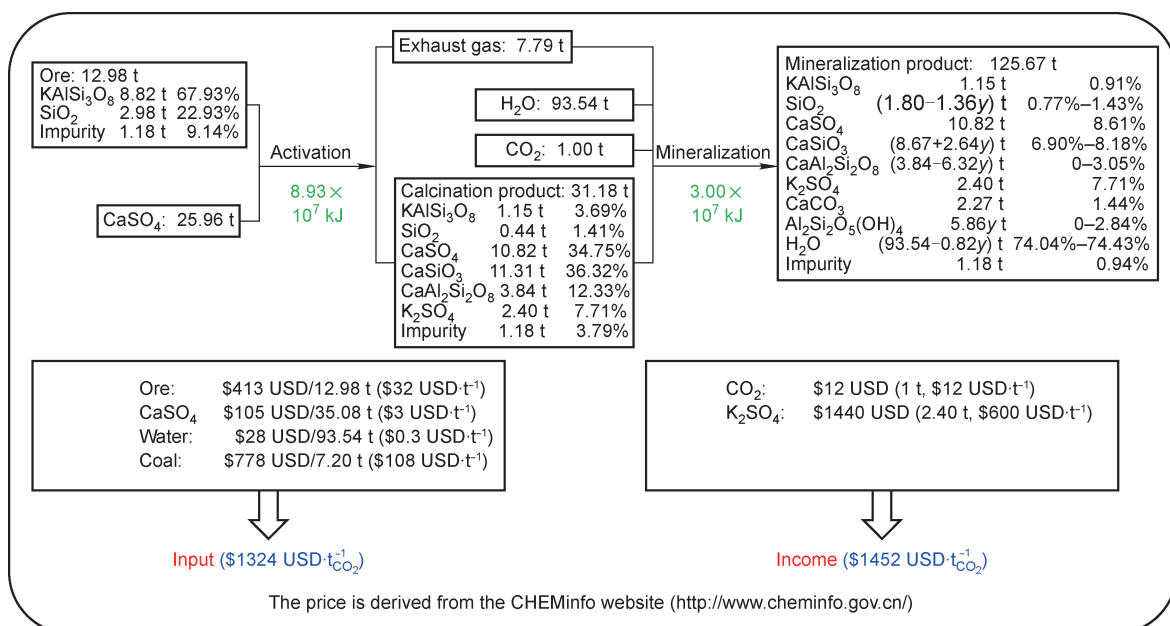


图 9. 以矿化 1 t CO₂ 为基准进行的钾长石 - 磷石膏共活化与矿化流程经济评价。

(908.3℃)的条件下,其提钾率超过90%,CO₂矿化率达到0.12 gCO₂/g钾长石。基于试验研究的结果,可获得该过程的反应基本原理,其机理如图10所示。由于钾长石骨架的塌陷与CaCl₂的水解,适当的温度与CaCl₂含量能够促进Ca²⁺与K⁺的交换,有利于钙长石、硅灰石、假硅灰石的生成。CO₂在矿化过程中与硅灰石、假硅灰石反应生成方解石。研究结果发现,矿化过程中溶液较低的pH能够加速

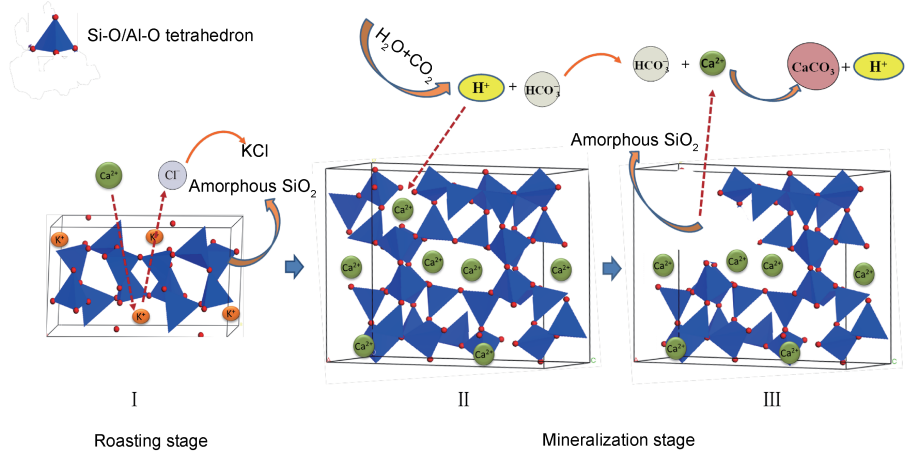
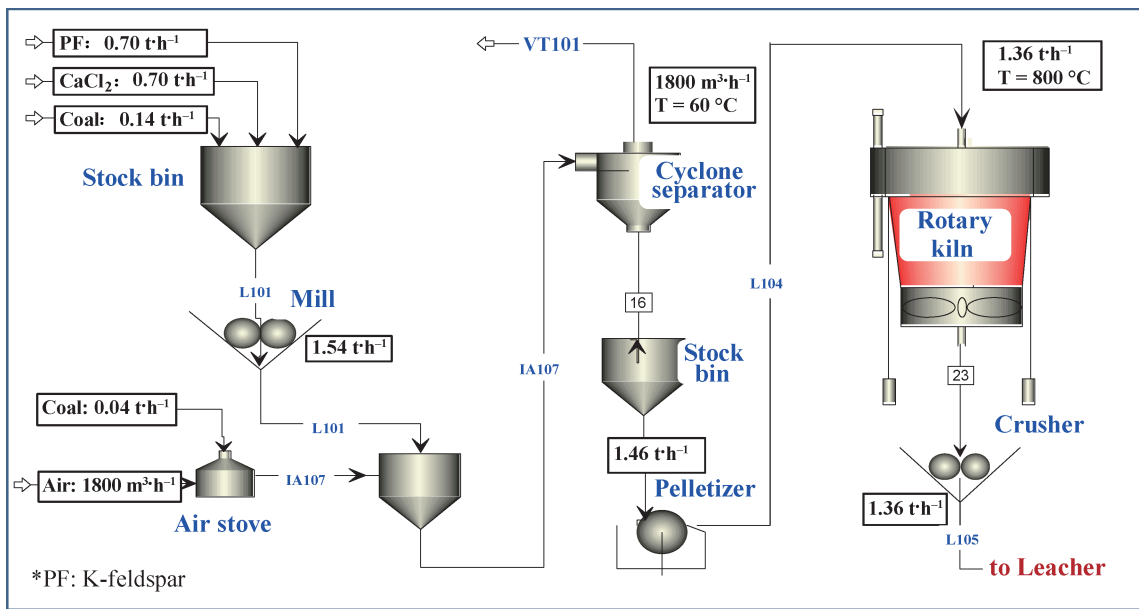
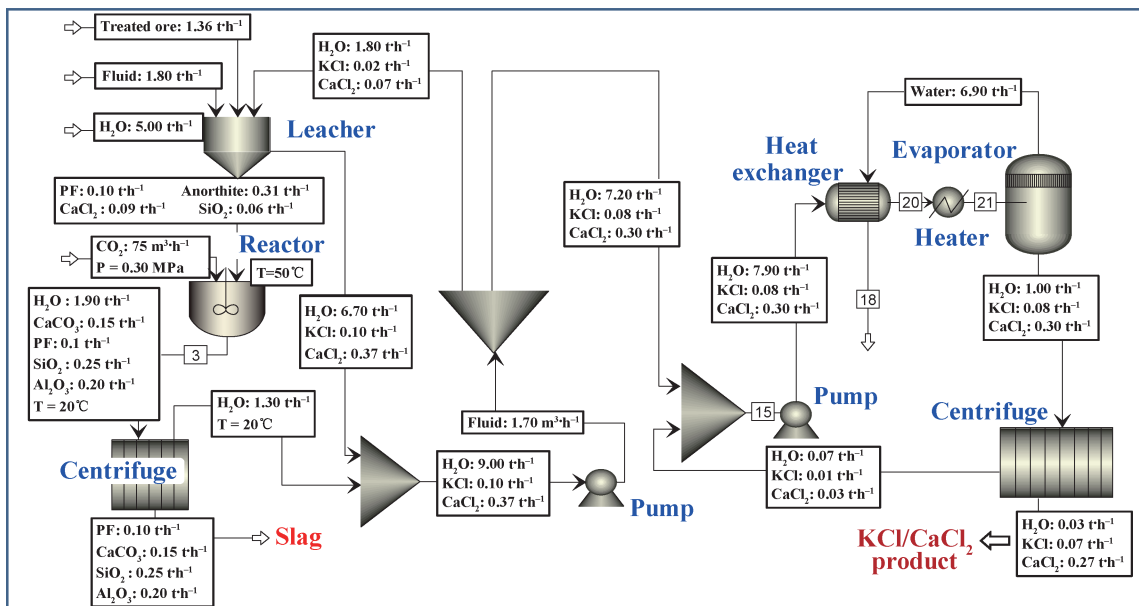


图10. 钾长石 - CaCl₂ 体系共活化与 CO₂ 矿化阶段机理示意图。(图片来源于文献 [15], 版权属于美国化学会 2014)



(a)



(b)

图11. 钾长石矿化 500 t·a⁻¹ CO₂ 扩试装置的物料衡算与工艺流程图。(a) 原料预处理与活化工段；(b) 提钾与矿化工段。

Ca²⁺ 的释放，但会抑制 CO₂ 在水中的溶解；pH 较高则有利于提高 CO₃²⁻ 的浓度但会抑制 Ca²⁺ 的释放。因此适当的 pH、CO₃²⁻ 浓度以及 Ca²⁺ 浓度是此矿化方案中 CaCO₃ 高效沉淀的关键因素。

因此，该矿化方案集成了 CO₂ 矿化、不溶性钾长石利用与 CaCl₂ 固废处理，并副产钾肥产品，是一条前景良好的 CO₂ 减排技术。

3.2.3 钾长石矿化利用 500 t·a⁻¹CO₂ 的扩试试验

为了评估该矿化技术在工业应用的潜力，笔者以试验数据为依据，设计了一套钾长石矿化封存 CO₂ 能力为 500 t·a⁻¹ 的扩试试验装置，其工艺流程如图 11 所示。

此工艺流程主要包括以下 4 个主要工段：原料预处理、共活化、浸取提钾和 CO₂ 矿化。钾长石、CaCl₂ 与煤粉经破碎至颗粒粒径小于 150 μm 后以一定比例充分混合，混料经成型后在一定温度下（800~900 °C）活化发生固固反应，K⁺ 与 Ca²⁺ 发生离子交换反应使钾长石中的 K⁺ 被提取。活化渣经热水（约 80 °C）提钾后，浆液与 CO₂

在 0.3 MPa、50 °C 下反应 2 h，实现 CO₂ 的矿化固定生产 CaCO₃。矿化后的浆液经离心过滤，滤液经浓缩得到富含 KCl 的产品。此中试工厂已经设计完成，目前正在建设。相关的工艺参数将会在此中试装置上进行系统研究，以获取更多的基础和工程科学数据，为该技术深入研究和进一步的工业化利用提供基础和工程科学支撑。

4 结论与展望

近年来，四川大学在开发高效、低成本、低能耗的 CO₂ 矿化利用技术方面取得了显著的进展。代表性矿化路径的原料组成、反应过程、反应性能和经济性总结在表 1 中。基于对几项代表性的 CO₂ 矿化利用工艺技术的经济性分析，这些 CCU 技术展现出了良好的经济性与应用前景，尤其是自然资源开发和工业废料处理相结合的耦合技术，在 CO₂ 矿化利用的同时，不仅高效利用了天然矿物，处理了大量的工业废料，还生产了高附加值的化学产品。因此，可以预期在不久的将来 CO₂ 矿化技术将会得到更为广泛研究。

表 1. 几种代表性的 CO₂ 矿化路径的反应过程、反应性能和经济性对比

	Reactions	K-extraction ratio (%)	CO ₂ mineralization	Economic viability
Phosphogypsum	CaSO ₄ · 2H ₂ O + 2NH ₃ + CO ₂ → (NH ₄) ₂ SO ₄ + CaCO ₃ + H ₂ O	—	75%	Income \$17 USD · t _{CO₂} ⁻¹
K-feldspar & Phosphogypsum	KAlSi ₃ O ₈ + CaSO ₄ → K ₂ SO ₄ + CaAl ₂ Si ₂ O ₈ + SiO ₂ CaAl ₂ Si ₂ O ₈ + CO ₂ + H ₂ O → CaCO ₃ + Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	87%	7.7%	Income \$200 USD · t _{CO₂} ⁻¹
K-feldspar & industrial CaCl ₂	2KAlSi ₃ O ₈ + CaCl ₂ → 2KCl + CaAl ₂ Si ₂ O ₈ + 4SiO ₂ CaCl ₂ (s or l) + SiO ₂ (s) + H ₂ O(g) → CaSiO ₃ (s) + 2HCl CaSiO ₃ (s) + CO ₂ (g) → CaCO ₃ (s) + SiO ₂ (s)	Over 90%	0.12 g _{CO₂} /g _{K-feldspar}	—
Magnesium chloride	MgCl ₂ + H ₂ O + CO ₂ → MgCO ₃ + 2HCl (In electrolysis cell)	—	—	Income \$70 USD · t _{CO₂} ⁻¹
Portlandite	Ca(OH) ₂ + 2NaCl + 2CO ₂ → NaHCO ₃ + CaCl ₂	—	—	5.5 W·m ⁻²

Notes (components of the natural K-feldspar and the industrial wastes)

Phosphogypsum: CaO (28.98%), (9.84%), Al₂O₃ (0.08%), Fe₂O₃ (0.08%), MgO (0.05%), SO₃ (41.5%), Na₂O (0.05%), K₂O (0.97%), F (0.14%), P₂O₅ (0.79%).

K-feldspar: K₂O (8.29%), Al₂O₃ (18.25%), SiO₂ (58.52%), CaO (1.78%), Na₂O (2.46%), Fe₂O₃ (2.23%), others (8.47%).

Portlandite: CaO (68.99%), (2.84%), Al₂O₃ (2.16%), Fe₂O₃ (0.15%), MgO (0.12%), SO₃ (0.76%), Na₂O (0.03%), H₂O (24.85%).

Industrial CaCl₂: NaCl (3.2%), CaCl₂ (60.1%), CaO (14.9%), Fe₂O₃ (1.55%), MgO (10.2%), Al₂O₃ (4.25%), SiO₂ (8.5%).

天然矿物与工业废料矿化利用 CO₂ 有其突出的优势，如巨大的 CO₂ 封存容量、无需封存后的监视和反应过程回收能量等特点。然而，当前的研究和未来的工业应用仍面临着巨大的挑战。在 CO₂ 矿化和利用过程中仍然需要更大的技术突破以开发更加高效的技术与优化的系统。未来的研究应着眼于以下领域和方向。

(1) 目前的工艺仍面临着成本高昂的问题，难以实现良好的经济效益，需要对相关技术的大规模工业应用进行经济可行性和全生命周期的能耗评估，还急需开发流程简单、低成本的 CO₂ 封存技术。

(2) 扩大宣传以提高公众认知度与支持对 CO₂ 矿化技术发展至关重要，因此需加强对 CO₂ 矿化封存技术的高度可行性和高度安全性的宣传力度，以加强公众接受程度。

(3) 通过集成发电、采矿、碳酸化反应、碳酸盐的处理，以及与其紧密相关的物料运输等过程，以在 CO₂ 矿化固定场所实现能量的最佳优化。

(4) 未来矿化领域的研究工作应发展一系列 CO₂ 矿化技术示范工程，以增强对矿化技术的深刻认识，从而为实现 CO₂ 矿化利用的工业化应用提供工程科学基础。

致谢

笔者感谢中国科技部国家科技支撑计划项目(2013BAC12B00)和国家自然科学基金项目(21336004, 51254002)的支持。

Compliance with ethics guidelines

Heping Xie, Hairong Yue, Jiahua Zhu, Bin Liang, Chun Li, Yufei Wang, Lingzhi Xie, and Xiangge Zhou declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

1. C. Y. Tai, W. R. Chen, S. M. Shih. Factors affecting wollastonite carbonation under CO₂ supercritical conditions. *AIChE J.*, 2006, 52(1): 292–299
2. W. Wang, X. Liu, P. Wang, Y. Zheng, M. Wang. Enhancement of CO₂ mineralization in Ca²⁺-/Mg²⁺-rich aqueous solutions using insoluble amine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52(23): 8028–8033
3. V. Materic, S. I. Smedley. High temperature carbonation of Ca(OH)₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50(10): 5927–5932
4. G. Grasa, J. C. Abanades, E. J. Anthony. Effect of partial carbonation on the cyclic CaO carbonation reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(20): 9090–9096
5. D. Tong, J. P. M. Trusler, D. Vega-Maza. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of CaCl₂ or MgCl₂ and in a synthetic formation brine at temperatures up to 423 K and pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58(7): 2116–2124
6. K. K. Godishala, J. S. Sangwai, N. A. Sami, K. Das. Phase stability of semicarbonate hydrates of carbon dioxide in synthetic sea water. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58(4): 1062–1067
7. X. Li, E. S. Boek, G. C. Maitland, J. P. M. Trusler. Interfacial tension of (brines + CO₂): CaCl₂(aq), MgCl₂(aq), and Na₂SO₄(aq) at temperatures between (343 and 423) K, pressures between (2 and 50) MPa, and molalities of (0.5 to 5) mol·kg⁻¹. *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57(5): 1369–1375
8. Z. Sun, M. Fan, M. Argyle. Supported monoethanolamine for CO₂ separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50(19): 11343–11349
9. W. Chaikittisilp, R. Khunsupat, T. T. Chen, C. W. Jones. Poly (allylamine)-mesoporous silica composite materials for CO₂ capture from simulated flue gas or ambient air. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50(24): 14203–14210
10. S. Holloway, J. M. Pearce, V. L. Hards, T. Ohsumi, J. Gale. Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy*, 2007, 32(7): 1194–1201
11. H. Hassanzadeh, M. Pooladi-Darvish, D. W. Keith. Accelerating CO₂ dissolution in saline aquifers for geological storage — Mechanistic and sensitivity studies. *Energy Fuels*, 2009, 23(6): 3328–3336
12. J. Zhu, et al. Thermodynamics cognizance of CCS and CCU routes for CO₂ Emission Reduction. *J. Sichuan Uni.* (Eng. Sci. Ed), 2013, 45(5): 1–7 (in Chinese)
13. M. Verduyn, H. Geerlings, G. Mossel, S. Vijayakumari. Review of the various CO₂ mineralization product forms. *Energy Procedia*, 2011, 4: 2885–2892
14. H. Tayibi, M. Choura, F. A. López, F. J. Alguacil, A. López-Delgado. Environmental impact and management of phosphogypsum. *J. Environ. Manage.*, 2009, 90(8): 2377–2386
15. C. Wang, H. Yue, C. Li, B. Liang, J. Zhu, H. Xie. Mineralization of CO₂ using natural K-feldspar and industrial solid waste to produce soluble potassium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53(19): 7971–7978
16. H. Xie, et al. Simultaneous mineralization of CO₂ and recovery of soluble potassium using earth-abundant potassium feldspar. *Chin. Sci. Bull.*, 2013, 58(1): 128–132
17. B. Metz, O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, L. A. Meyer, eds. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005
18. H. Xie, Y. Wang, W. Chu, Y. Ju. Mineralization of flue gas CO₂ with coproduction of valuable magnesium carbonate by means of magnesium chloride. *Chin. Sci. Bull.*, 2014, 59(23): 2882–2889
19. L. Ye, et al. CO₂ mineralization of activated K-feldspar + CaCl₂ slag to fix carbon and produce soluble potash salt. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53(26): 10557–10565
20. İ. Akin Altun, Y. Sert. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement Concr. Res.*, 2004, 34(4): 677–680
21. H. V. M. Hamelers, O. Schaetzle, J. M. Paz-García, P. M. Biesheuvel, C. J. N. Buisman. Harvesting energy from CO₂ emissions. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2013, 1(1): 31–35
22. H. Xie, et al. Generation of electricity from CO₂ mineralization: Principle and realization. *Sci. China Technol. Sc.*, 2014, 57 (12): 2335–2346.
23. K. Huang, X. Meng, G. Wang. Research progress of extracting potassium from potassium feldspar. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2011, 26(5): 16–19
24. I. A. Munz, et al. Mechanisms and rates of plagioclase carbonation reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, 77: 27–51