

高盐废水中钙镁离子的碳化处理工艺研究进展

唐鹏^{1*}, 田海洋¹, 覃孝平^{1*}, 李宁²

¹四川轻化工大学化学工程学院 四川自贡

²重庆工商大学环境与资源学院 重庆

【摘要】含有钙镁离子的高盐废水处理与很多化工相关企业都息息相关。如果治理不好,不仅污染环境和危害人类健康,还严重浪费资源。钙镁离子高盐废水的资源化回收利用,已成为急需攻关的关键科学/工程技术问题。二氧化碳沉淀钙镁离子,既有助于实现双碳目标,又为二氧化碳的捕集与利用探索出新的研究领域和方向。为此,本文综述了近年来,用含钙镁离子高盐废水捕集二氧化碳,并回收具有高附加值碱式碳酸镁、碳酸钙等产品的工艺研究进展。展望了反应过程机理研究中,在线检测技术应用;海水/盐湖卤水直捕空气中的二氧化碳或海/湖储存二氧化碳等方面研究。本综述有望帮助相关科研单位,尤其是对同时排放二氧化碳和钙镁离子的高盐废水的相关企业有极大参考借鉴意义。此外,该综述有助于持续优化提升含有钙镁离子的高盐废水捕集二氧化碳的相关研究。

【关键词】高盐废水; 钙镁离子分离; 二氧化碳捕集; 一次碳化; 二次碳化

【收稿日期】2023年12月6日 **【出刊日期】**2024年3月12日 **【DOI】**10.12208/j.jccr.20240003

Research progress on carbonization treatment of calcium and magnesium ions in high-salinity wastewater

Peng Tang^{1*}, Haiyang Tian¹, Xiaoping Qin^{1*}, Ning Li²

¹College of Chemical Engineering, Sichuan University of Light Chemical Engineering, Zigong, Sichuan

²School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing

【Abstract】 The treatment of wastewater containing high concentrations of calcium and magnesium ions is closely related to many chemical-related companies. The discharge of non-treated wastewater containing high concentrations of calcium and magnesium ions not only pollutes the environment and endangers human health, but also seriously wastes resources. The precipitation of calcium and magnesium ions by CO₂ is conducive to achieving the dual-carbon goal, besides exploring new research fields and directions for the capture, utilization and storage of CO₂ (CCUS). To this end, this paper reviews the progress on the process of CO₂ capturing with wastewater containing high concentrations of calcium and magnesium ions to get high value-added alkaline magnesium carbonate and calcium carbonate. The research on the mechanism of precipitation of calcium and magnesium ions by CO₂, the application of in-situ characterization technology and the direct capture or storage of CO₂ by brine of seawater/salt-lake was also highlighted. This review is expected to be of great reference to help relevant research institutes, especially to companies that release CO₂ and discharge wastewater containing high concentrations of calcium and magnesium ions. In addition, this review is expected to contribute to the continuous optimization and enhancement of CO₂ capturing from wastewater containing high concentrations of calcium and magnesium ions.

【Keywords】 High-salt wastewater; Calcium and magnesium ion separation; Carbon dioxide capture; A carbonization; Secondary carbonization

1 引言

随着现代工业的飞速发展,含有钙镁离子的高盐

废水排放不断增加,使得水环境中钙镁离子的去除日益成为一项紧迫的任务^[1]。含钙镁离子的高盐废水来源

*通讯作者:唐鹏(1988-)男,博士,主要从事化学工程、环保与新能源领域教学与科研工作;覃孝平(1983-)男,博士,副教授,主要从事材料与化工、应用化学、化学工程与工艺、油田化学等领域的教学与科研工作。

广泛, 包含企业生产海水代用, 以及钢铁、采矿、制革、印染、造纸、食品加工、炼油等化工行业的生产废水。尤其, 中和法处理钢铁等行业产生的废酸处理水, 是含钙镁离子高盐废水的重要来源^[2-4]。含钙镁离子的高盐废水未经处理直接排放不仅会造成盐类资源的浪费, 更会对生态环境造成破坏甚至对人类健康造成极大危害。

另外, CO_2 作为温室气体主要成分, 中国的年排放量已经超过 100 亿吨^[5]。由于现有的能源结构短期内无法大规模改变, 导致 CO_2 将在短期内继续保持高位排放。因此, 迫切需要解决 CO_2 捕集与利用(CCUS)的问题, 以应对过量排放带来的环境危机。为此, 中国政府积极响应国际能源组织, 针对 CO_2 排放问题出台相关政策, 并且在 2020 年 9 月 22 日提出: “将加强应对气候变化的自主贡献力度, 推行更加有效的扶持奖励政策, 力争在 2030 年不再出现 CO_2 排放量持续增长的情况; 然后逐年慢慢降低 CO_2 排放量的峰值; 计划在 2060 年实现中国向空气排放 CO_2 等温室气体量等于我国自己消化掉温室气体的量”^[6]。因此, “节能减排, 早日实现双碳目标”已成为中国人民共同努力奋斗的又一具体目标。

两者分开排放都是污染物, 若将含钙镁离子的高盐废水与 CO_2 进行碳化反应, 则能变废为宝。而且该工艺兼具钙镁离子高盐废水资源化利用及 CCUS 综合技术优势, 符合国家的“绿水青山”、“双碳目标”、“十四五工业绿色发展规划”以及“关于推进污水资源化利用的指导意见”等的国家绿色低碳发展战略规划。同时,

还能为企业实现行业紧缺且具有高经济价值的高纯碱式碳酸镁(12000 元/吨)等副产品创收, 实现新质生产力的增长, 可谓一举多得, 具有重要的科学研究及产业化推广价值。

因此, 本文首先综述了近年来用含钙镁离子高盐废水捕集二氧化碳研究现状, 其次展望了①反应过程机理研究中, 在线检测技术应用; ②海水/盐湖卤水直捕空气中的二氧化碳或海湖储存二氧化碳等方面研究。

2 高盐废水的钙镁离子碳化处理工艺难点、困局

目前, 国内外有关高盐废水中的钙镁离子碳化处理工艺难点、困局以及研究现状如下: 高盐废水中的钙镁离子碳化处理, 通常是利用碳化生成的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解度差异来实现钙镁分离。因为 CaCO_3 ($K_{\text{sp, CaCO}_3} = 3.8 \times 10^{-9}$) 溶解度小, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解度大(100 g 水约溶 110 g 的 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$)。但是碳化过程中, 碳化终点不易控制, 而且 MgCO_3 ($K_{\text{sp, MgCO}_3} = 6.8 \times 10^{-8}$) 的溶度积常数与 CaCO_3 的接近, 导致 MgCO_3 和 CaCO_3 会常常一起沉淀, 使得碳酸镁中含钙较高, 降低产品纯度, 影响产品附加值。甚至轻质碳酸镁中因含钙和其他杂质过多无法广泛应用。所以, 高盐废水中的钙镁离子碳化处理工艺的难点和困局主要表现在钙镁分离不完全, 碱式碳酸镁中钙含量偏高, 镁资源利用率低^[7], 影响产品的附加值^[8]等。目前, 钙镁离子碳化工艺研究中, 可根据钙镁离子浓度差异分类, 包括高钙低镁碳化处理工艺和高镁低钙碳化处理工艺。此外, 根据碳化次数分类, 包括一次碳化处理工艺和二次碳化处理工艺, 具体研究内容如图 1 所示。

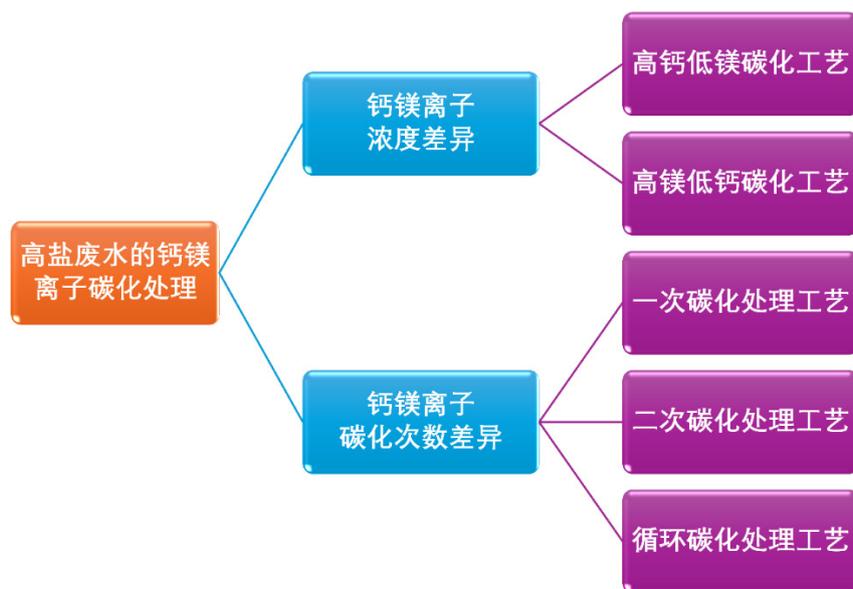


图 1 高盐废水中的钙镁离子碳化处理工艺概况

3 高盐废水中的钙镁离子碳化处理工艺研究现状

3.1 钙镁离子浓度差异

3.1.1 高钙低镁碳化工艺研究

对于高钙低镁的碳化工艺研究,通常是先脱镁,再进行碳化处理。2016年,胡洁等^[9]探索了不添加新离子的除镁除钙工艺,即先除镁(CaO水溶液沉淀 Mg^{2+})、再用 CO_2 沉淀 Ca^{2+} 。他们的研究发现CaO水溶液中的 Ca^{2+} 与废水中 Mg^{2+} 的物质的量比为7:1时, Mg^{2+} 脱除率达98.2%。他们发现随着CaO水溶液加入量的增加, Mg^{2+} 沉淀率变化趋势平缓,他们认为较大的pH值对脱除率影响不大。因此,为了使 Mg^{2+} 沉淀率较高且不引入新的阳离子,实验过程中不必向体系内加入pH值调节剂。另外,Farmanbordar等^[10]发现在25℃、40℃以及60℃时4.6 g/L的 $Ca(OH)_2$ 能先除去87%、95%、95%的 Mg^{2+} 。然后,在除镁后的溶液中,通入0.3 L/min的 CO_2 ,发现25℃、40℃以及60℃时 Ca^{2+} 脱除率分别为35%、37%和50%。虽然,上述文献能够沉淀出较高纯度的 $Mg(OH)_2$ 。然而,这些文献中并没有将高纯 $Mg(OH)_2$ 沉淀重新配制成悬浮液,再将其与 CO_2 进行反应,制得高纯 $Mg(HCO_3)_2$ 的报道,所以相关工艺条件和参数还有待进一步研究,同样地后续的热解制备高纯碱式碳酸镁的条件也需要更进一步的相关实验探究。

3.1.2 高镁低钙碳化工艺研究

对于高镁低钙的碳化工艺研究,河北工业大学赵颖颖课题组^[11]研究了80℃, CO_2 通气量为100 mL/min的条件下,以 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 为碱源的脱 Ca^{2+} 过程,实验结果发现对于 Ca^{2+} 的沉淀过程,活化1 h的 MgO 做为碱源时使 Ca^{2+} 浓度下降的更快,并且使固相在10 min时转变为纯净的 $CaCO_3$ 。对于 $Mg(OH)_2$ 做为碱源时,在反应时间为1~10 min内,固相产物中均以 $Mg(OH)_2$ 与 $CaCO_3$ 混合物共存,并且 $CaCO_3$ 的XRD衍射峰逐渐增强, $Mg(OH)_2$ 的XRD峰逐渐减弱,直至第10 min时, $Mg(OH)_2$ 的特征峰减弱几乎消失,因此在反应时间为10 min之后固相成分仅为 $CaCO_3$ 。那么,液相的高纯 $Mg(OH)_2$ 再与 CO_2 进行反应,即可制得高纯 $Mg(HCO_3)_2$,再对其进行热解,可得高纯碱式碳酸镁。Tran等^[12]发现,钙镁离子溶液中添加草酸可选择性沉淀 Ca^{2+} 。当时草酸/ Ca^{2+} 的摩尔比为6.6:1, Ca^{2+} 的浓度可低至0.02 g/kg,去除率接近99%。Yoo等^[13]发现pH=11时,能够有效分离钙镁离子,他们分别采用 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$,来分别沉淀 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。钙镁氢氧化物的纯度都为95%以上。Yoo等^[13]将 CO_2 与

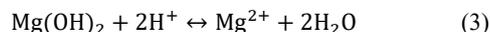
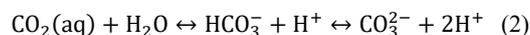
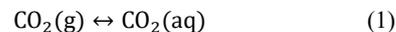
高纯 $Mg(OH)_2$ 浆料反应,用XRD证实产物为 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 和 $MgCO_3$,并用TGA测定纯度高达95.15%。若制得高纯 $Mg(HCO_3)_2$,再对其进行热解,即可得高纯碱式碳酸镁。然而,高镁低钙碳化工艺研究中的相关反应机理及其各个反应过程的活化能并没有报道。所以,相关反应机理的理论计算与实验拟合验证等工作,有待进一步深入探究。

3.2 钙镁离子碳化次数差异

钙镁离子碳化处理工艺,根据碳化次数,分为一次碳化处理工艺、二次碳化处理工艺以及循环碳化处理工艺。1847年,英国人H.G. Patterson^[14]首先提出白云石的碳化法,即高温煅烧白云石制得 MgO 和 CaO 。然后将煨粉加水消化除渣精制成 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 浆体。然后将 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 浆体在碳化塔内与 CO_2 气体进行碳化反应,将 $Ca(OH)_2$ 转化为 $CaCO_3$, MgO 转变为 $Mg(HCO_3)_2$,国外称之为Patterson法。刘宝树等^[15]通过对碳化反应速率影响因素的研究,计算出碳化反应的活化能,推断出 $Ca(OH)_2$ 的碳化反应属扩散控制过程, $Mg(OH)_2$ 的碳化反应属于化学反应控制过程并提出了碳化反应的双膜理论模型。张旭^[16]和张益湘^[17]分别研究了加压碳化法提取氧化镁的工艺,加压碳化法能加大二氧化碳的溶解性,提高碳化效率,提高 CO_2 利用率,增大液相中碳酸氢镁的含量。郑荣光团队^[18],刘宝树团队^[19]以及刘家祥课题组^[20]等,开发出连续喷雾和鼓泡结合的常压二次碳化工艺,二次碳化是将第一次碳化后的含钙重镁水,热解得到含钙碳酸镁,再进行第二次碳化,使含钙碳酸镁中的钙沉淀下来,制备纯度为99.2%的氧化镁。关于一次碳化处理工艺和二次碳化处理的相关研究简要概述:

3.2.1 一次碳化处理工艺

目前,一次碳化处理工艺中,通常将 $Mg(OH)_2$ 浆料^[21-23]、 $MgCl_2$ 浆料^[24]、天然水镁石浆料^[25]等与 CO_2 气体进行碳化反应。Yoo等^[13]通过添加 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$,来分别沉淀 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。对于 $Mg(OH)_2$ 浆料的基本反应原理如下:



从反应过程原理可知,加入的 CO_2 气体首先溶解如方程(1)。接着溶解的 CO_2 与水发生反应生成 H_2CO_3 ,然而 H_2CO_3 不稳定,会进一步解离生成 CO_3^{2-} 和 H^+ ,如

方程(2)。Mg(OH)₂浆料会与H⁺进行反应,生成Mg²⁺和H₂O,如方程(3)。接着,Mg²⁺会与CO₃²⁻反应,得到一定纯度的MgCO₃,如方程(4)。石建军团队^[26]将MgCO₃浆料置于反应釜内进行热解反应。控制不同的热解温度,实验结果发现,当热解温度为95℃时,

4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O为片状结构且片状形貌尺寸较大。相较于95℃热解的4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O,热解温度为110℃时,4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O的片状尺寸偏小。当热解温度为130℃时,4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O的片状结构变得更小。然而,当热解温至150℃、170℃和190℃时,4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O的片状结构变得更均匀了。显然,该工艺制得4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O的纯度较高。

然而,一次碳化过程中,碳化终点不易控制,导致MgCO₃和CaCO₃常常一起沉淀,使得钙镁分离不完全,使产品纯度降低,产品附加值提升不高^[7],而轻质碳酸镁中因含钙和其他杂质过多而不能广泛应用^[8]。此外,一次碳化过程中忽略了陈化以及二次碳化对促进碳酸镁生长的重要性,制备出的产品粒径不均匀、应用领域也受到一定的限制。

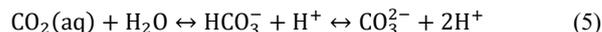
3.2.2 二次碳化处理工艺

二次碳化处理工艺是对一次碳化处理后的含钙重镁水进行热解,在得到含钙碳酸镁之后,再将其二次碳化,使含钙碳酸镁中的钙沉淀下来得到精制重镁水^[27]。北京化工大学刘家祥课题组^[28,29]对比研究了一次碳化处理工艺和二次碳化处理工艺。他们摸索出了一次碳化制备普通碱式碳酸镁的适宜工艺条件,即碳化终止的pH值范围为7.20~7.40,碳化温度范围为20~25℃,碳化气体适宜的流量为40 L/h。另外,热解温度为95℃,热解时间为70分钟。在该条件下制备的4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O,通常是由片层结构聚集成直径大约8~10 μm的微球,其中MgO含量为41.40%,CaO含量为0.44%。同时,他们还发现二次碳化制备高纯碱式碳酸镁的适宜工艺条件,即在一次常压碳化的基础上,再增加一次碳化以及一次热解反应,即第一次碳化终止的pH值范围为7.20~7.40,碳化温度范围为20~25℃,碳化气体适宜的流量为40 L/h,过滤碳化后的浆液,含镁CaCO₃在滤渣中,滤液为Mg(HCO₃)₂溶液。然后,对Mg(HCO₃)₂溶液进行第一次热解,温度控制在60℃左右,搅拌速度控制为500 rpm,热解时间同样为70分钟。第一次热解产物为MgCO₃·3H₂O。接着将其配制成MgCO₃·3H₂O浆料进行第二次碳化处理,碳化气体

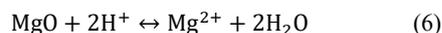
流量控制为40 L/h时,碳化范围为8~10分钟。采用二次碳化法制备出的高纯碱式碳酸镁的晶体形貌与普通碱式碳酸镁相似,均为由片层结构聚集成微球,其中MgO含量为42.25%,CaO含量为0.03%。虽然,二次碳化处理工艺能够制备出纯度相对较高的碱式碳酸镁,但该工艺生产流程变长,能耗增大且碳化设备投入较高^[30]。

3.2.3 循环碳化处理工艺

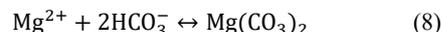
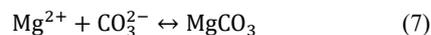
武汉理工大学朱国才团队^[31, 32]对循环碳化过程进行了传质过程及动力学研究。他们分别探究了CO₂气体流量、配气比例等因素对循环碳化过程的影响。他们也给出了循环碳化工艺最佳生产条件为:14 g/L固液比,CO₂气体与杂质气体混合气流量分别为1.08 L/min和4.4 L/min,即混合气中CO₂含量高于20%,碳化时间40 min左右。并通过计算推导以及试验,证明在10~25℃温度区间,表观活化能为18.6 kJ/mol,循环碳化过程为扩散传质控制步骤。然而,在25~35℃温度范围内,表观活化能为33.15 kJ/mol,循环碳化过程为传质扩散与表面化学反应混合控制步骤。同时他们认为碳化过程的传质及反应步骤包含气-液传质和液-固传质两个过程。首先是CO₂气体的水合反应,如方程(5):



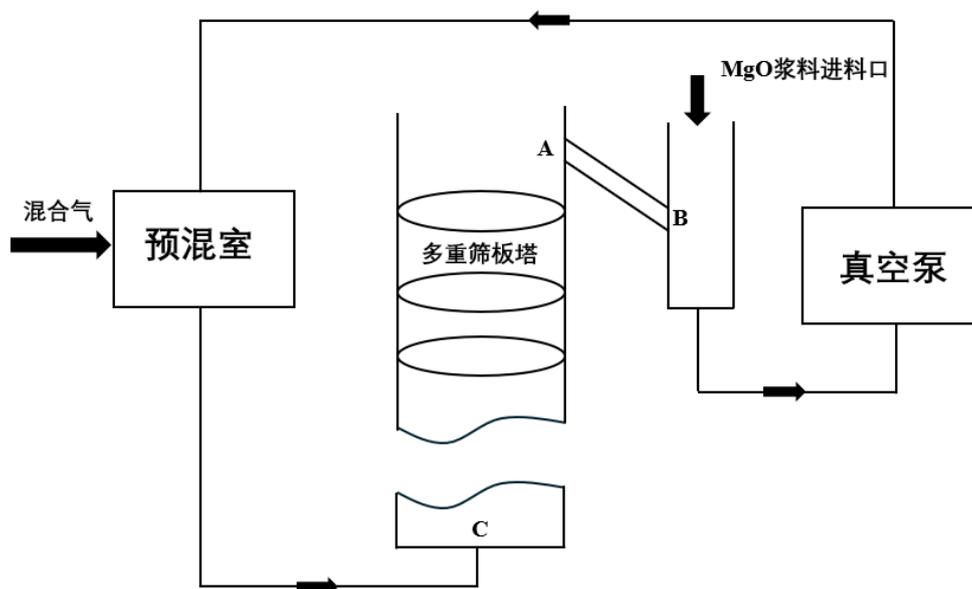
由方程(5)可知,CO₂气体通过水合反应,从气相溶入液相,并由液相本体在整个碳化体系中扩散。接着,不稳定的H₂CO₃发生解离,生成HCO₃⁻、CO₃²⁻和H⁺。



由方程(6)可知,MgO浆料被H⁺溶解。H⁺会向MgO的表面扩散,与其反应生成Mg²⁺。接着,Mg²⁺会从固-液相界面向液相扩散,与HCO₃⁻和CO₃²⁻反应,生成MgCO₃和Mg(HCO₃)₂,如方程(7)和(8)。



循环碳化处理工艺的试验设备简图如图1所示。其中,碳化实验所用碳化装置为实验室自行设计定制的玻璃材质碳化塔,塔高1.4 m,塔径10 cm,塔内均匀分布若干孔径2~4 mm的筛板即CO₂气体通入预混室,混合完成后进入到有多重筛板的碳化塔内,筛板主要起支撑碳化液的作用,同时起到分散CO₂的作用(筛板上所开小孔^[31]能够打散较大的CO₂气泡),同时还有利于提高碳化效率。

图2 循环碳化工艺试验设备简图^[31]。

该系统的碳化过程为：首先，系统抽真空，为此从进料加入 MgO 浆料被系统真空吸入多重筛板碳化塔内。接着，系统接着不断通入含有 CO_2 的混合气，调节气体流量使其稳定，使 MgO 浆料与 CO_2 进行碳化反应。浆液在碳化塔进一步反应的同时，由于 N_2/CO_2 混合气的巨大喷涌作用，使部分含有 CO_2 的浆液从 A 口流经 B 口进入进料室(AB 之间由塑胶管连接)。最后， CO_2 又通过真空泵再次进入碳化体系，如此循环往复进而构成了一个碳化循环体系。在循环碳化体系中， CO_2 进入体系后，绝大部分随循环流在整个碳化体系循环流动，导致其在整个碳化体系中的停留时间延长，从而提高了 CO_2 的碳化效率。碳化完毕， $MgCO_3$ 直接从活动接口 C 出料，进入后续处理工艺，如图 2 所示。

4 结论与展望

本工作综述了当前国内外处理高盐废水的钙镁离子碳化处理工艺难点、困局以及研究现状，发现高盐废水中钙镁离子碳化处理过程中，碳化终点不易控制，导致 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 会常常一起沉淀，使得钙镁分离不完全。所以，根据钙镁浓度差异，可选择先用沉淀法剔除低浓度钙/镁离子的影响，沉淀的钙/镁化合物，配制成浆料再与 CO_2 进行碳化，可提升 CO_2 的碳化效率和产物纯度。此外，基于一次碳化、二次碳化以及循环碳化等不同碳化次数的方式，来逐步提高钙/镁离子分离效率，提升产品纯度降低进而提高产品附加值。虽然，部分碳化过程已涉及反应机理探究^[11,23,31,32]，但相关的在线检测技术还不是特别完备。通常原位和在线表征

技术，能使研究人员能够及时捕捉到过程中的关键变化，对机理解析更为深刻和有理有据，并为开发出性价比更为优异的工艺提供指导意义。比如，在线核磁(NMR)、在线拉曼(Raman)以及在线粉末衍射(XRD)^[23]，可以准确清晰地在线测试或验证出过程产物及其相对浓度，以及该中间产物的压力、温度以及所需活化能等信息。目前，在线透射电镜(TEM)、在线原子力显微镜(AFM)、在线红外(IR 或傅里叶红外 FTIR)等表征手段，在高盐废水的钙镁离子碳化处理领域的研究还未见报道。此外，基于高盐废水中钙镁离子碳化沉淀机理，富含钙镁离子的海洋和盐湖卤水可与 CO_2 进行反应，得到难溶碳酸盐沉淀，进而可实现 CO_2 的封存^[33-37]。鉴于海洋碳矿封存简易经济，无需完整的圈闭和致密的盖层，无需地质构造，可在海底永久稳定保存。因此，在广阔海洋里，真正实现规模化碳封存便被寄予厚望，并且有可能成为未来碳中和的新路径。所以，小规模和小规模的仿真试验与物理模型模拟设计与验证有待进一步开发。

参考文献

- [1] 申佳丽, 潘飞飞. 钙镁离子在污水处理过程中的去除机理研究 [J]. 工程与管理科学, 2023, 5(4): 10-2.
- [2] 余舰波. 钙、铁离子对生物除磷系统除磷途径影响研究 [D]; 重庆大学, 2021.
- [3] 邱立萍, 张晓凤. 高盐废水处理技术研究及应用进展

- [J]. 无机盐工业, 2023, 55(2): 1-9.
- [4] 王文静. 高盐废水的来源与处理 [J]. 冶金与材料, 2021, 41(1): 151-2.
- [5] 李泽敏. 山东省羊养殖温室气体排放时空特征研究 [D]; 吉林农业大学, 2023.
- [6] 《建设科技》编辑部. 多措并举推进建筑节能早日实现双碳目标 [J]. 建设科技, 2022, (3): 1.
- [7] Wang N, Chen M, Ni H. Preparation of magnesium carbonate whisker from magnesite tailings; proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, F, 2011 [C]. IOP Publishing.
- [8] 胡庆福, 胡晓波, 刘宝树. 我国轻质碳酸镁生产现状及其发展初探 [J]. 无机盐工业, 2001, 33(5): 19-21.
- [9] 胡洁, 杨玉敏. 脱除脱盐废水中钙镁离子的研究 [J]. 煤炭与化工, 2016, 39(11): 98-101.
- [10] Farmanbordar S, Kahfroushan D, Fatehifar E. A new method in the removal of Ca and Mg ions from industrial wastewater [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(19): 8904-10.
- [11] 张焱. Ca²⁺、Mg²⁺//Cl⁻-H₂O 体系 CO₂ 脱钙机理及模拟研究 [D]; 河北工业大学, 2018.
- [12] Tran K T, Han K S, Kim S J, et al. Recovery of magnesium from Uyuni solar brine as hydrated magnesium carbonate [J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 106-14.
- [13] YOO Y, KANG D, KIM I, et al. Characteristics of metal cation carbonation and carbon dioxide utilization using seawater - based industrial wastewater [J]. Chemistry Select, 2018, 3(32): 9284-92.
- [14] THOMPSON R. Speciality inorganic chemicals: The proceedings of a symposium organised by the inorganic chemicals group, the fine chemicals and medicinals group, and the nw region of the industrial division of the royal society of chemistry, in association with the dalton division, university of salford, september 10th-12th 1980 [M]. Royal Society of Chemistry, Burlington House, 1980.
- [15] 刘宝树, 乔满辉, 胡庆福, et al. 白云石灰浆碳化反应动力学研究 [J]. 河北科技大学学报, 2005, 26(2): 118-23.
- [16] 张旭. 白云石加压碳化法制取轻质镁盐 [J]. 河北化工, 2004, 27(1): 42-3.
- [17] 张益湘. 白云石加压碳化法制取轻质氧化镁 [J]. 无机盐工业, 1993, (4): 6-10.
- [18] 郑荣光, 阎肃. 二次碳化法制取高纯氧化镁的研究 [J]. 华东地质学院学报, 1997, (2): 74-8.
- [19] 胡庆福, 刘宝树, 宋丽英. 白云石碳化法生产轻质碳酸镁新工艺 [J]. 非金属矿, 2004, 27(3): 33-5.
- [20] 张黎黎, 刘家祥, 李敏. 轻烧白云石粉料制备碱式碳酸镁碳化工艺研究 [J]. 金属矿山, 2008, (3): 83-6.
- [21] Han B, Qu H, Niemi H, et al. Mass transfer and kinetics study of heterogeneous semi-batch precipitation of magnesium carbonate [J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(8): 1363-8.
- [22] Pang H, Tian P, Wang J, et al. Fabrication of microstructured Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O and MgCO₃ in flue gas absorption technology [J]. Materials Letters, 2014, 131: 206-9.
- [23] Surface J A, Skemer P, Hayes S E, et al. In situ measurement of magnesium carbonate formation from CO₂ using static high-pressure and-temperature 13C NMR [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(1): 119-25.
- [24] Sun B, Zhou H, Arowo M, et al. Preparation of basic magnesium carbonate by simultaneous absorption of NH₃ and CO₂ into MgCl₂ solution in an RPB [J]. Powder technology, 2015, 284: 57-62.
- [25] 粟明宏, 赵瑞红, 柴彤等. 烟道气碳化水镁石副产碱式碳酸镁碳捕集技术 [J]. 煤炭转化, 2017, 40(3): 76-80.
- [26] 陈明成. 碱式碳酸镁的制备工艺及其热分析的研究 [D]; 安徽理工大学, 2019.
- [27] 郑利娜, 余红发. 白云石碳化制备碱式碳酸镁的新钙镁分离方法 [J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(4): 570-4.
- [28] 王志强, 刘家祥, 饶发明. 以轻烧白云石为原料二次碳化法制备高纯碱式碳酸镁 [J]. 硅酸盐学报, 2013, (10): 1437-41.
- [29] 王志强. 轻烧白云石碳化法制备碱式碳酸镁 [D]; 北京化工大学, 2013.
- [30] 李俊. 白云石钙镁分离基础研究 [D]; 武汉工程大学, 2012.
- [31] 伊弘. 循环碳化法制备轻质碳酸镁、氧化镁工艺研究 [D]; 武汉工程大学, 2009.

- [32] 伊弘, 池汝安, 朱国才等. 循环碳化法制备轻质碳酸镁的传质及动力学 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(3): 424-30.
- [33] 胡明强. 基于难溶碳酸盐沉淀形成的海水封存二氧化碳研究 [D]; 山东大学, 2011.
- [34] 王慧. 海洋离子环境二氧化碳水合物封存分子动力学模拟研究 [D]. 大连理工大学, 2023.
- [35] Ormerod WG, Freund P, Smith A 等. 二氧化碳的海洋封存 [J]. 水文地质工程地质技术方法动态, 2008, (4): 75-89.
- [36] 周守为, 李清平, 朱军龙等. CO₂ 海洋封存的思考与新路径探索 [J]. 天然气工业, 2024, 44(04): 1-10.
- [37] 张海滨, 卢迪, 熊剑智等. 海洋 CO₂ 封存的国内外进展与启示 [J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(12): 166-1699.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS