

95 年度「環保署/國科會空污防制科研合作計畫」

成果完整報告

新穎二氧化碳回收固定技術開發及封存技術評估

利用礦物、鹼性固體廢棄物為吸附劑進行二氧化碳封存技術

評估

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC 95-EPA-Z-002-006-

執行期間：95 年 03 月 01 日至 95 年 12 月 31 日

總計畫主持人：蔣本基教授

計畫主持人：蔣本基教授

共同主持人：張怡怡教授

計畫參與人員：

碩士班研究生-兼任助理：徐啟龍

朱孝文

李培群

執行單位：台大環境工程研究所

中 華 民 國 96 年 01 月 31 日

中文摘要

CO₂ 封存技術中，有礦物封存、生物封存、海洋封存、油槽及天然氣槽封存，因礦物封存具有 1.產物不會造成二次污染 2.礦物蘊藏量豐富 3.反應過程為放熱反應。本研究目的為了解礦物鑑定分析資料及最佳碳酸化反應途徑並探討中鋼爐石為替代吸收劑之可行性。

本研究將 CO₂ 與天然矽酸鹽礦石及中鋼爐石之漿液進行碳酸化作用形成安定之碳酸鹽產物以達到 CO₂ 封存。其機制為 CO₂ 溶於水中形成 H₂CO₃ 後解離成 H⁺ 及 HCO₃⁻，再與實驗試樣本體溶出 Ca²⁺/Mg²⁺ 反應形成 CaCO₃ 或 MgCO₃ 沉澱，經 TGA 分析，500°C~850°C 之重量損失可計算 CO₂ 轉換率。

本實驗針對反應之溫度、壓力、時間、試樣粒徑大小、液固比、鈣矽比、攪拌速率、漿液組成、酸添加作一系列之探討研究。由實驗結果顯示，反應溫度 150°C、反應壓力 1250psig、反應時間 6 小時、粒徑顆粒大小 <44 μm、L/S=10g/g、以去離子水為作為試樣漿液，鈣矽石及中鋼爐石之轉換率皆可達 99% 以上。

此外，粒徑縮減可增加反應之比表面積，有效增加 CO₂ 轉換率，相同反應條件下，鈣矽石 <44 μm 之轉換率較 88~125 μm 約增加 25%。中鋼爐石 <44 μm 之轉換率較 53~62 μm 約增加 2%。攪拌速率及液固比對轉換率無明顯影響，且使用 1M NaHCO₃ 為試樣漿液組成並不會增加 CO₂ 轉換率，反而造成轉換率下降，提升鈣矽比及添加 0.1M HCl 可有效提升整體轉換率。

關鍵字：二氧化碳封存、碳酸化、鈣矽石、中鋼爐石。

Abstract

Among various technologies of CO₂ sequestration such as mineral sequestration, biological sequestration, ocean sequestration, and geological sequestration, mineral sequestration has the advantages of 1) no leakage and hence no secondary pollution problems, 2) abundant mineral quantities in ores, and 3) the carbonation process being exothermic. The objectives of this research are 1) to understand mineral identification analysis data and the optimal carbonation reaction route and 2) to discuss the feasibility of using Blast Oxygen Furnace (BOF) slag as an alternative absorbent.

In this study, CO₂ was acidified by slurries of natural silicate ore and BOF slag which resulted in stable carbonate products and achieved sequestration. The reaction mechanism was that CO₂ dissolved in water and became H₂CO₃ that turned into H⁺ and HCO₃⁻. The solution then reacted with dissolved Ca²⁺/Mg²⁺ from the experimental samples and formed deposits of CaCO₃ or MgCO₃. Calculated the weight loss between 500°C and 850°C using TGA analysis, we then obtained the

CO₂ conversion rate.

In this study, a series of experimental factors were analyzed and discussed; they are reaction temperature, reaction pressure, reaction time, sample particle size, liquid to solid ratio, calcium to silica ratio, stirring rate, slurry composition, and acid addition in the slurry. The results showed that conversion rates for both wollastonite and BOF slag can reach up to 99% under the conditions of reaction temperature being 150°C, reaction pressure being 1250 psig, 6 hours of reaction time, particle size less than 44 μm, L/S equals to 10 g/g, and slurry composed of distilled water,.

In addition, particle size reduction can increase the surface area for reaction, which effectively improved the conversion rate. With other experimental conditions being set, when mineral particle size was reduced from 88~125 μm to less than 44 μm, the CO₂ conversion rate for wollastonite increased about 25%. The conversion rate for BOF slag improved about 2% when mineral particle size reduced from 53~62 μm to less than 44 μm. On the other hand, stirring rate and liquid to solid ratio did not show apparent influences on the conversion rate. Also, the use of 1M NaHCO₃ as slurry did not cause the CO₂ conversion rate to improve but cause it to decline. Increasing the Ca/Si ratio and adding 0.1M HCl in the slurry, however, did increase the conversion rate effectively.

Key words : CO₂ sequestration, carbonation, wollastonite, BOF slag.

空污防制科研計畫研究成果資料表

 可申請專利

 可技術移轉

日期：96 年 1 月 31 日

計畫資料	計畫名稱：二氧化碳回收及固定化技術之評估及開發 子計畫一：以礦物碳酸化法封存 CO ₂ 計畫主持人：蔣本基 台灣大學環境工程研究所教授 計畫編號：NSC 95—EPA—Z—039—001 (總計畫名稱：二氧化碳回收及固定化技術之評估及開發)
技術/創作名稱	以礦物碳酸化原理達二氧化碳減量目的
發明人/創作人	蔣本基、張怡怡
技術說明	<p>本研究將 CO₂ 與天然矽酸鹽礦石及中鋼爐石之漿液進行碳酸化作用形成安定之碳酸鹽產物以達到 CO₂ 封存。其機制為 CO₂ 溶於水中形成 H₂CO₃ 後解離成 H⁺ 及 HCO₃⁻，再與實驗試樣本體溶出 Ca²⁺/Mg²⁺ 反應形成 CaCO₃ 或 MgCO₃ 沉澱，經 TGA 分析，500°C~850°C 之重量損失可計算 CO₂ 轉換率。</p> <p>本實驗針對反應之溫度、壓力、時間、試樣粒徑大小、液固比、鈣矽比、攪拌速率、漿液組成、酸添加作一系列之探討研究。</p> <p>In this study, CO₂ was acidified by slurries of natural silicate ore and BOF slag which resulted in stable carbonate products and achieved sequestration. The reaction mechanism was that CO₂ dissolved in water and became H₂CO₃ that turned into H⁺ and HCO₃⁻. The solution then reacted with dissolved Ca²⁺/Mg²⁺ from the experimental samples and formed deposits of CaCO₃ or MgCO₃. Calculated the weight loss between 500°C and 850°C using TGA analysis, we then obtained the CO₂ conversion rate.</p> <p>In this study, a series of experimental factors were analyzed and discussed; they are reaction temperature, reaction pressure, reaction time, sample particle size, liquid to solid ratio, calcium to silica ratio, stirring rate, slurry composition, and acid addition in the slurry.</p>
可利用之產業 及 可開發之產品	1. 中鋼轉爐石之資源化再利用 2. CaCO ₃ /MgCO ₃ 的回收再利用

技術特點	利用壓力釜的裝置可達高溫高壓，使碳酸化反應速率加快，且吸附劑為天然礦物或固體廢棄物，符合成本考量。
推廣及運用的價值	溫室氣體為全球重視的議題，若此技術可推廣至各 CO ₂ 排放較嚴重之產業或國家，便可減量溫室氣體。

目錄

圖目錄.....	IX
表目錄.....	XII
第一章 緒論	
1-1 研究背景.....	1-1
1-2 研究目的.....	1-3
第二章 文獻回顧	
2-1 礦物選擇及其熱力學性質.....	2-1
2-1-1 元素選擇.....	2-1
2-1-2 礦物選擇.....	2-1
2-1-3 基本熱力學性質.....	2-2
2-2 矽酸鹽礦石簡介及其前處理技術.....	2-4
2-2-1 矽酸鹽礦物介紹.....	2-4
2-2-2 前處理技術.....	2-7
2-3 碳酸化反應途徑.....	2-9
2-3-1 直接碳酸化(Direct carbonation).....	2-9
2-3-2 間接碳酸化(Indirect carbonation).....	2-13
2-4 廢棄物資源化及產物再利用性.....	2-18
第三章 實驗設備與方法	
3-1 研究流程圖.....	3-1
3-2 試藥來源及吸收劑製備過程.....	3-2
3-2-1 試藥來源.....	3-2
3-2-2 吸收劑試樣製備過程.....	3-3
3-3 物性及成分分析.....	3-4
3-3-1 密度測量.....	3-4
3-3-2 粒徑分佈.....	3-4
3-3-3 比表面積測量.....	3-5
3-3-4 孔徑測量.....	3-5
3-3-5 掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察.....	3-6
3-3-6 X-Ray 繞射分析.....	3-6

3-3-7 成分分析	3-7
3-4 碳酸化實驗	3-7
3-4-1 液相碳酸化實驗裝置	3-8
3-4-2 碳酸化實驗操作步驟	3-9
3-4-3 轉換率計算	3-11
第四章 結果與討論	
4-1 物性與組成成分分析實驗設備與方法	4-1
4-1-1 預備實驗—矽酸鹽礦石及中鋼爐石碳酸化反應比較	4-1
4-1-2 粒徑分析	4-6
4-1-3 密度測量	4-6
4-1-4 比表面積測定	4-6
4-1-5 成份分析	4-7
4-2 鈣矽石與 CO ₂ 之碳酸化反應	4-8
4-2-1 反應時間效應	4-8
4-2-2 反應溫度效應	4-10
4-2-3 反應壓力效應	4-12
4-2-4 粒徑大小效應	4-14
4-2-5 攪拌速率效應	4-14
4-2-6 液固比大小效應	4-15
4-2-7 漿液成份改變效應	4-16
4-2-8 鈣矽比與漿液組成效應	4-18
4-2-9 酸添加效應	4-19
4-2-10 反應前後之 SEM 圖片	4-20
4-2-11 反應前後之 XRD 繞射分析	4-24
4-3 中鋼轉爐石石與 CO ₂ 之碳酸化反應	4-27
4-3-1 反應時間效應	4-27
4-3-2 反應溫度效應	4-30
4-3-3 反應壓力效應	4-31
4-3-4 粒徑大小效應	4-39
4-3-5 攪拌速率效應	4-33
4-3-6 液固比大小效應	4-35

4-3-7 漿液成份改變效應	4-40
4-3-8 鈣矽比與漿液組成效應	4-36
4-3-9 酸添加效應	4-37
4-3-10 反應前後之 XRD 繞射分析	4-39
4-4 鈣矽石、中鋼轉爐石碳酸化反應之最佳化操作	4-42
4-4-1 鈣矽石的最佳化操作	4-42
4-4-2 中鋼轉爐石的最佳化操作	4-42
第五章 結論與建議	
5-1 結論	5-1
5-2 建議	5-1

群體計畫之整合成果

參考文獻

附錄

圖目錄

Figure 1-1 CO ₂ sequestration options.	1-2
Figure 2-1 Qualitative illustration of thermodynamic stability of carbonated from of carbon.....	2-2
Figure 2-2 Process flow diagram based on.	2-13
Figure 3-1 Research flowchart.....	3-1
Figure 3-2 The flowchart of preparing absorbent.	3-4
Figure 3-3 Density measurement apparatus.....	3-5
Figure 3-4 Particle size measurement apparatus.....	3-5
Figure 3-5 Specific area measurement apparatus.	3-6
Figure 3-6 Pore size measurement apparatus.....	3-6
Figure 3-7 SEM measurement apparatus.....	3-6
Figure 3-8 XRD measurement apparatus.....	3-7
Figure 3-9 The experimental apparatus of the carbonation batch reactor.....	3-8
Figure 3-10 Flowchart of experiments to determine the best carbonation reaction conditions.	3-10
Figure 4-1 TGA curve of fresh and carbonated serpentine.....	4-2
Figure 4-2 TGA curve of fresh and carbonated wollastonite.....	4-3
Figure 4-3 TGA curve of fresh and carbonated BOF slag.	4-5
Figure 4-4 TGA curve of carbonated wollastonite at different reaction time.....	4-9
Figure 4-5 Influence of reaction time on the carbonation conversion of wollastonite	4-9
Figure 4-6 TGA curve of carbonated wollastonite at different reaction temeperature.....	4-11
Figure 4-7 Influence of temperature on the carbonation conversion of wollastonite	4-11

Figure 4-8 Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of wollastonite.	4-13
Figure 4-9 Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of wollastonite.	4-13
Figure 4-10 Influence of particle size on the carbonation conversion of wollastonite.	4-14
Figure 4-11 Influence of stirring power on the carbonation conversion of wollastonite.	4-15
Figure 4-12 Influence of liquid to solid ratio on the carbonation conversion of wollastonite.	4-16
Figure 4-13 Influence of slurry composition on the carbonation conversion of wollastonite.	4-17
Figure 4-14 Influence of Ca/Si ratio and slurry composition on the carbonation conversion of wollastonite.	4-18
Figure 4-15 Influence of acid added on the carbonation conversion of wollastonite.	4-19
Figure 4-16 Scanning electron micrographs.	4-21
Figure 4-17 Scanning electron micrographs.	4-22
Figure 4-18 Scanning electron micrographs.	4-23
Figure 4-19 XRD spectra for both fresh and carbonated wollastonite with peak identifications.	4-25
Figure 4-20 XRD spectra for both fresh and carbonated wollastonite with peak identifications.	4-26
Figure 4-21 TGA curve of carbonated BOF slag at different reaction time.	4-28
Figure 4-22 Influence of reaction time on the carbonation conversion of wollastonite and BOF slag.	4-28
Figure 4-23 The predictive decay model at different reaction time.	4-29
Figure 4-24 TGA curve of carbonated BOF slag at different reaction temperatures.	4-30
Figure 4-25 Influence of temperature on the carbonation conversion of BOF	

slag and wollastonite.....	4-31
Figure 4-26 Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of BOF slag.	4-32
Figure 4-27 Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of BOF slag.	4-32
Figure 4-28 Influence of particle size on the carbonation conversion of BOF slag.	4-33
Figure 4-29 Influence of stirring power on the carbonation conversion of BOF slag.	4-34
Figure 4-30 Influence of liquid to solid ratio on the carbonation conversion of BOF slag.	4-35
Figure 4-31 Influence of slurry composition on the carbonation conversion of BOF slag.	4-36
Figure 4-32 Influence of Ca/Si ratio and slurry composition on the carbonation conversion of BOF slag.....	4-37
Figure 4-33 Influence of acid added on the carbonation conversion of BOF slag.	4-38
Figure 4-34 XRD spectra for both fresh and carbonated BOF slag with peak identifications.....	4-40
Figure 4-35 XRD spectra for both fresh and carbonated BOF slag with peak identifications.....	4-41
Figure 4-36 Comparison of different operating factors on carbonation conversion of wollastonite.....	4-42
Figure 4-37 Comparison of different operating factors on carbonation conversion of BOF slag.	4-43

表目錄

Table 1-1 Distribution of carbon on earth.....	1-1
Table 1-2 Subdivision of CO ₂ sequestration technologies.....	1-2
Table 1-3 Estimated potential of CO ₂ storage and utilization options.....	1-2
Table 2-1 Composition of various minerals and carbon dioxide sequestration characteristics	2-2
Table 2-2 Thermodynamic properties of carbonation reaction.....	2-4
Table 2-3 Basic properties of silicate mineral in Taiwan.....	2-6
Table 2-4 Assumed chemical reaction scheme of minerals with CO ₂	2-10
Table 2-5 Chemical reaction scheme of mineral dissolved by HCl.....	2-14
Table 2-6 Experimental results.	2-17
Table 4-1 Mean diameter and true density and BET surface areas of serpentine and BOF(basic oxygen furnace) slag.....	4-6
Table 4-2 Composition (wt. %) of BOF slag and serpentine and wollastonite(China steel).....	4-7
Table 4-3 Composition (wt. %) of BOF slag and serpentine and wollastonite(NTCRI).....	4-7
Table 4-4 Carbon dioxide solubility of 650 psig and 850 psig in water.	4-12
Table 4-5 Carbonation constants for parallel first order reaction at different reaction time.	4-29
Table 4-6 Comparison of carbonate conversion for wollastonite and BOF slag under various operating conditions.	4-38

第一章 緒論

1-1 研究背景

工業革命以來，大氣中二氧化碳濃度增加 30%，從原本 280ppm 增加至現今的 370ppm。其中 15% 是最近 40 年來所增加，增加原因是由於人類活動造成。IPCC (International Panel on Climate Control) 設定二氧化碳濃度上限為 550ppm，目的為避免造成天氣異常。二氧化碳濃度增加造成衝擊：增加溫室效應，促使地球溫度上昇，南北極冰山融化而造成海平面上昇。由人類活動所產生二氧化碳排放量約有 7×10^9 公噸，其中 5.4×10^9 是由於使用石化燃料所產生，EIA(2000)指出煤使用所造成的二氧化碳排放約佔人類活動造成之二氧化碳排放量約佔 33% 左右。

1997 年 12 月於日本京都開會通過京都議定書(Kyoto Protocol)，規定工業化國家到 2008 年至 2012 年之間使它們的全部溫室氣體排放量與 1990 年相比至少削減 5%。京都議定書於 1998 年 3 月 16 日開放供簽署。它將至少在 55 個《公約》締約方、其中至少有占工業化國家組成 1990 年二氧化碳排放總量 55% 的發達國家批准本議定書之後 90 天起才行生效。在此期間，《公約》締約方將繼續履行《氣候變化公約》規定的承諾。而京都議定書已於 2005 年 2 月 16 日正式生效，故如何在降低產能的前提下有效減少二氧化碳之排放量成為當前產業界重要之課題。

一般來說，逸散的碳中有 60% 會固定於大氣層中，40% 由碳匯的型式儲存，例：海洋、森林、岩石。岩石風化作用為碳匯之重要機制，世界上碳儲存最多量的即碳酸鹽類岩石(見表 1-1)。

Table 1-1 Distribution of carbon on earth (Dunsmore, 1992)

來源	總量 [10^{15} kg]	相對總量 [%]
碳酸鈣	35000	46.64
鈣-鎂-碳酸鹽	25000	33.31
總碳酸鹽	60000	79.99
沉澱碳(例如:石墨)	15000	19.99
生化燃料	4	0.0053
其他地質的碳	15004	19.99
岩石圈總碳(livecarbon)	75004	99.94
海洋中的 HCO_3^- and CO_3^{2-}	42	0.056
死的地面碳(例如:腐質土壤)	3	0.0040
大氣中二氧化碳	0.72	0.00095
所有生物	0.56	0.00074

燃燒石化燃料所排放之二氧化碳是目前認為造成溫室效應之主要原因，由於石化燃料之便利性，可預期的是在石化能源耗竭之前，石化燃料會一直扮演能源產生之主要角色。因此，改善燃燒效率及回收二氧化碳技術探討將是未來所要研究之重點。換言之當發展工業活動及產生能源過程中，對環境衝擊面應更為仔細小心評估。例如增加能源產生之效率，或找尋其他替代能源或藉由碳封存來減少二氧化碳產生。封存二氧化碳主要有下列幾種方法：(1)植物進行光和作用來消耗二氧化碳；(2)注入陸地含水層或廢棄油坑封存(3)注入 3000 公尺深海洋封存(4)利用礦物進行碳酸化過程來封存二氧化碳。

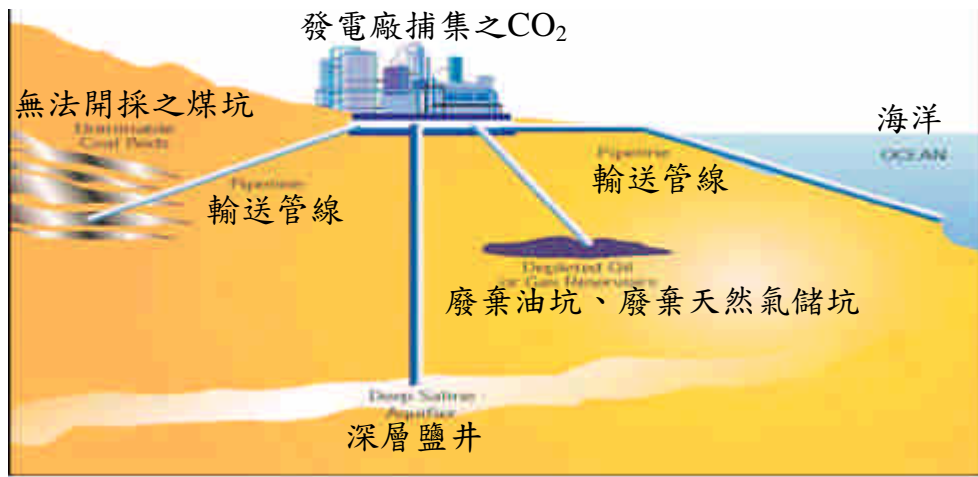


Figure 1-1 CO₂ sequestration options. (IEA, 2001)

Table 1-2 Subdivision of CO₂ sequestration technologies.

利用		儲存
化學的	化學產品	礦物封存二氧化碳
生物的		陸地生物圈(例如:造林)
物理的	增強石油/天然氣 回收	海洋儲存
		石油和天然氣槽
		深層鹽井結構

Table 1-3 Estimated potential of CO₂ storage and utilization options. (Kohlmann, 2001)

選擇路徑	全球可儲存容量【GtC】
礦物封存	比燃燒石化燃料產生二氧化碳還要多
海洋處置	>1,000 ⁴

鹽的含水層	>100
用完的天然氣槽	>140
用完的石油槽	>40
改善造林和重新造林	50~100
加強石油回收	65
生物固定	1.35
化學方法	0.09

二氧化碳封存技術中(見表 1-2)，有礦物封存、生物封存、海洋封存、油槽及天然氣槽封存。而其中以海洋儲存之封存量最大。(見表 1-3)，但海洋封存主要缺點為封存之氣體會因海洋之物理條件改變而重新逸散於大氣中，此外二氧化碳溶解於海水後其酸鹼值會改變而對周圍環境所造成衝擊。而封存於油坑或礦坑需連續監測是否有逸散情形，逸散酸氣會傷害人體健康。故安全及穩定封存二氧化碳方法為礦物封存技術。礦物封存技術於 1990 年首先由 Seifritz 所構想，主要藉由礦物與二氧化碳反應生成沉澱物，達到回收二氧化碳之目的。所謂礦物封存指二氧化碳和礦物反應形成安定碳酸鹽產物，反應過程有好幾種反應途徑：液相碳酸化反應、氣相碳酸化反應，酸萃取碳酸化反應，前二者屬於直接碳酸化反應，後者屬於非直接碳酸化反應。在自然界中，礦物碳酸化反應會自然發生，例如：二氧化碳與矽酸鹽類礦物反應行程碳酸鹽產物，就熱力學觀點，此反應屬放熱反應會自然發生，不須添加額外能量。藉由礦物封存來補集二氧化碳有下列幾項優點：

- (1) Long Term Stability--礦物碳酸化反應為自發性反應，其反應生成產物在環境中具有良好的安全及安定性，不會對地球環境造成另一種污染。
- (2) Vast Capacity--封存二氧化碳所使用之礦物原料，其蘊藏量非常豐富，甚至比煤含量還要多出許多。
- (3) Potential to be Economically Viable--整個反應過程為放熱反應，因此不需額外添加能量來進行反應，減少成本花費，除此之外，副產物具附加價值，可回收進行資源再利用。

1-2 研究目的

本研究目的如下：

- 建立礦物[碳酸鹽、矽酸鹽(含鎂鈣)]封存(mineral sequestration)基本資料
- 建立礦物[鈣矽石]吸收劑最佳之碳酸化反應途徑。
- 建立鹼性固體廢棄物[中鋼轉爐石]吸收劑最佳之碳酸化反應途徑。

第二章 文獻回顧

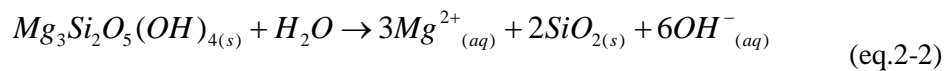
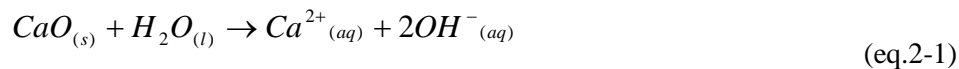
2-1 礦物選擇及其熱力學性質

2-1-1 元素選擇

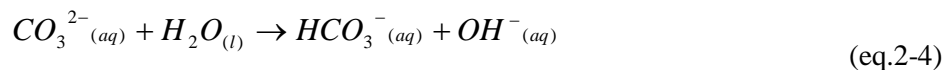
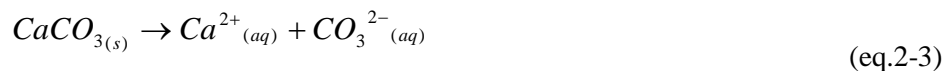
鹼金屬(alkali)及含鹼性金屬(alkaline)都可被碳酸化。但自然界中，含鹼性金屬(例：鈣、鎂)其蘊藏量非常豐富，地殼組成含量中鎂及鈣之比例約佔總量之 2~2.1mol%(Goff et al., 1998)。因此，鈣離子及鎂離子通常會被選擇作為封存二氧化碳之目標元素。除了 alkali 及 alkaline 之外，尚有一些金屬可進行碳酸化反應(例：錳、鐵、鈷、鎳、銅及鋅)。然而，上述元素在地球上含量不多，故不符合經濟效益。鐵金屬具有不錯反應效果，但由於形成鐵的碳酸鹽過程中，勢必會消耗具有經濟價值之鐵金屬，故也不考慮作為碳酸化之目標元素。

2-1-2 礦物選擇

為了能夠和 CO₂ 反應，欲反應之礦物必須能夠提供鹼度，但是並非所有含有 alkali 或 alkaline 礦物都可以提供鹼度，例如，NaCl 就不能夠提供鹼度。鹼度的提供可來自氧化物或氫氧化物，以氧化鈣溶解過程做例子作說明：



另外一種較弱的鹼度為碳酸鹽類的化合物，以碳酸鈣溶解來做例子：



鈣鎂在自然界中少以 binary oxides 形式被發現，通常存在於矽酸鹽礦物中，矽酸鹽礦物具有碳酸化能力因碳酸酸度大於矽酸(H₄SiO₄)，因此，在礦物中二氧化矽會被碳酸鹽所置換同時礦物被碳酸化。含鎂量豐富之礦物主要為橄欖石(olivine)、蛇紋石(serpentine)；含鈣量豐富之礦物主要為鈣矽石(wollastonite)。表 2-1 列出適合進行碳酸化礦物之組成成分及封存能力。

Table 2-1 Composition of various minerals and carbon dioxide sequestration characteristics (Lackner et al., 1995; Wu et al., 2001)

岩石種類	MgO 【wt%】	CaO 【wt%】	Rc 【kg/kg】	Rco ₂ 【kg/kg】
橄欖石	49.5	0.3	6.8	1.8
蛇紋石	~40	~0	~8.4	~2.3
鈣矽石	—	35	13.0	3.6
滑石	44	—	7.6	2.1
玄武岩	6.2	9.4	26	7.1

Rc = mass ratio of rock needed for CO₂ fixation to carbon burned

Rco₂ = corresponding mass ratio of rock to CO₂

Lackner 指出在 Oman 有 30000km³ 的矽酸鎂礦足夠封存世界燃燒煤所產生的二氧化碳(Lackner et al., 1996; Lackner et al., 2000)。在美國 DOE (Department of Energy) 研究中指出 Olivine 和 Serpentine 是自然界含量最多且對於二氧化碳有高轉換率的礦物，故可用來封存二氧化碳(Goff et al., 1998)。除了這些礦物之外，許多文獻亦指出鹼性固體廢棄物也可用來作為鹼度來源之替代物，如廢棄石綿、煉鋼鐵之爐石，或是飛灰(NETL, 2001)。使用這些廢棄物有兩個優點：1.這些廢棄物不耗成本(資源化)。2.在封存過程中這些廢棄物的環境特性被改善，例如：pH 中和等...

2-1-3 基本熱力學性質

如圖 2-1 所示，碳轉換的過程中碳酸鹽是屬於最低能階的狀態，所以在進行二氧化碳碳酸化過程中屬放熱反應。

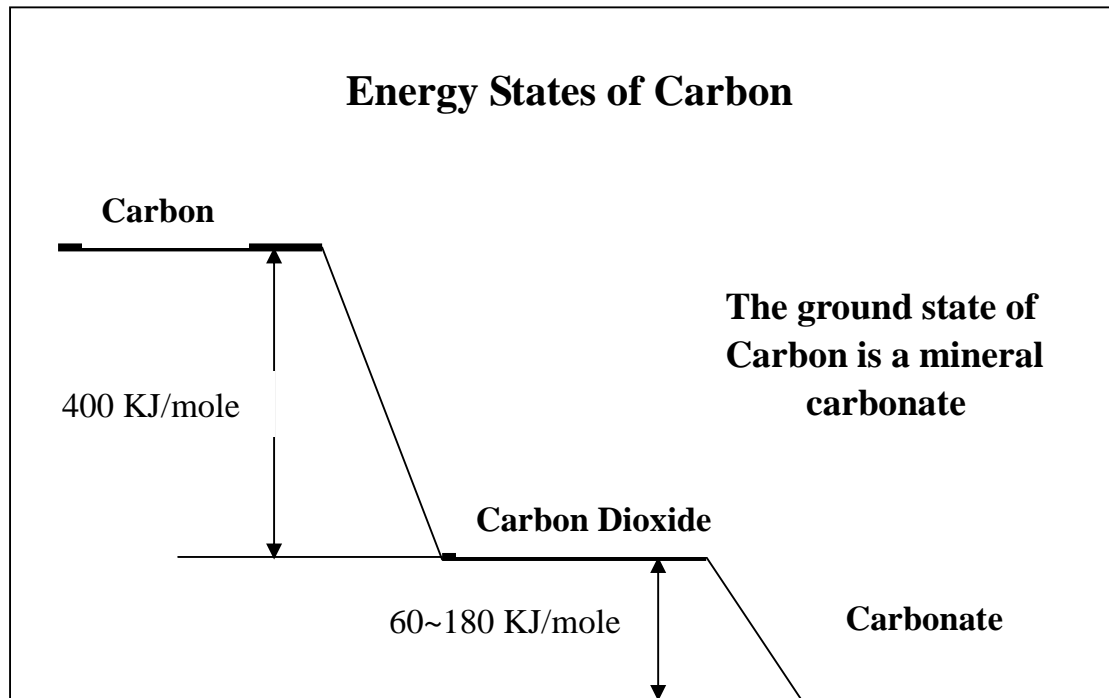
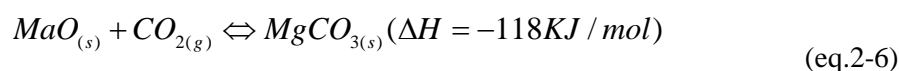
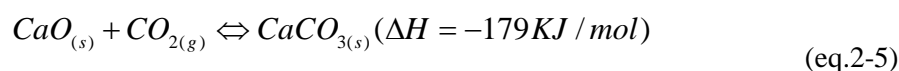


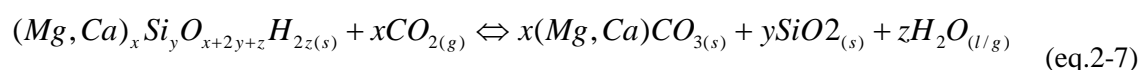
Figure 2-1 Qualitative illustration of thermodynamic stability of carbonated from of

carbon (U.S. DOE, 1999)

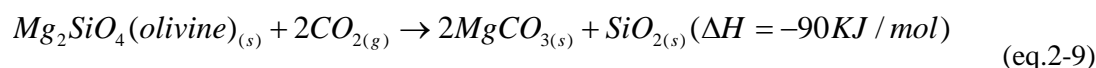
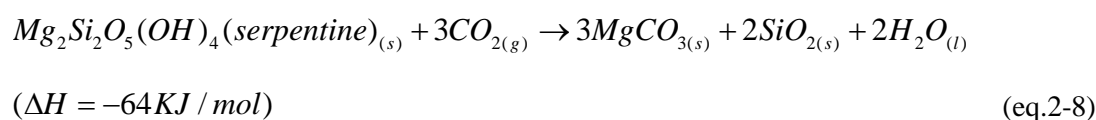
碳酸鹽屬於低能階之碳型態。氧化鈣和氧化鎂進行碳酸化過程中，放出之熱值較其他礦物多出許多(Lackner et al., 1995)，其反應為：



前述提及之含鈣、鎂矽酸鹽類和二氧化碳反應過程為(Goldberg et al., 2001)：



含鈣、鎂矽酸鹽類和二氧化碳的反應仍為放熱過程，但所放出的熱值比氧化鈣及氧化鎂的碳酸化反應所放出之熱值少了許多(Goldberg et al., 2001; Kojima et al., 1997)。



礦石若直接進行碳酸化反應在室溫時其反應速率十分緩慢，溫度提高能加速反應速率，但溫度太高，碳酸鹽會分解，不會與二氧化碳反應。Lackner et al. (1995) 指出比較反應物與反應產物的標準自由能後，估算礦物與二氧化碳反應仍能自發反應的最高溫度 $T_{c,max}$ ，此溫度是反應器中二氧化碳分壓的函數；二氧化碳分壓為 1bar 時，數種物質的 $T_{c,max}$ ，參見表 2-2。

Lackner et al. (1995)指出礦石結晶情況會影響其 $T_{c,max}$ ，例：相同化學式之 anorthite($CaAl_2Si_2O_8$)與非結晶情況 anorthite glass 相比較，前者 $T_{c,max}$ 約 438K，後者高達 691K。報告認為含羥基之透輝石、滑石、蛇紋石在高溫的情況下會脫去羥基而增加化學活性，有助於碳酸化反應的進行。如果脫去氫氧基的溫度與 $T_{c,max}$ 相近，則可在單一步驟中同時進行脫氫氧基及碳酸化反應，因而簡化操作程序，由熱力學數據顯示，蛇紋石若要達到此條件其二氧化碳分壓必須高達 20bar。Lackner 等人由實驗得知 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 直接碳酸化溫度與預期 $T_{c,max}$ 一致，矽酸鹽礦物之 $T_{c,max}$ 還需要進一步研究才能印證。

Table 2-2 Thermodynamic properties of carbonation reaction
(Lackner et al., 1995)

Minerals and Carbonation Reactions	T _{deh} 【K】	T _{c,max} 【K】	ΔH 【KJ/mol】	ΔQ 【KJ/mol】
Calcium Hydroxide				
$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$	791	1161	-66	114
Magnesium Hydroxide				
$Mg(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O$	538	680	-37	46
Calcium Oxide				
$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$		1161	-179	
Magnesium Oxide				
$MgO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$		680	-118	
Wollastonite				
$CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2$		554	-87	37
Olivine				
$1/2Mg_2SiO_4 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + 1/2SiO_2$		515	-88	24
Anorthite				
$CaAl_2Si_2O_8 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2$		438	-81	39
Anorthite Glass				
$CaAl_2Si_2O_8 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2$		691	-148	121
Talc				
$1/3Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + 3/4SiO_2 + 1/3H_2O$	712	474	-44	64
Serpentine				
$1/3Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + 2/3SiO_2 + 2/3H_2O$	870	680	-35	78

T_{c,max} is the maximum carbonation temperature for P_{CO2} = 1 bar.

T_{deh} is the dehydroxylation temperature, estimated from the equilibrium point which P_{H2O} = 1 bar.

ΔH is the enthalpy change of reaction per mole of CO₂

ΔQ is the energy required to heat the original mineral and CO₂ to the higher of T_{c,max} and T_{deh} per mole of CO₂

2-2 矽酸鹽礦石簡介及其前處理技術

2-2-1 矽酸鹽礦物介紹

礦物大多屬矽酸鹽類或碳酸鹽類，其中以矽酸鹽類礦物在地殼中最豐富，約佔 87% 之多且都是矽和氧的化合物，或者再加上一種或多種金屬元素。因為成分和結構互有不同，所以顏色、硬度、晶形和其他性質也隨之而有很大的變化範圍。構成矽酸鹽類的基本單元是 SiO_4-4 ，其結構為一個四面體， Si^{+4} 離子在中間，周圍有四個 $\text{O}-2$ 離子各據四面體的四個角上， Si^{+4} 離子和 $\text{O}-2$ 離子之間所連結的鍵，具有共價性質，也具有離子性質。因此每個氧原子都多出一個電子，可以自由的和另外的原子形成一個鍵。有些矽酸鹽類礦物裡的 SiO_4-4 四面體以個別姿態出現，例如橄欖石(olivine)，各個四面體之間由亞鐵(Fe^{+2})和鎂(Mg^{+2})離子連結在一起。較複雜的矽酸鹽類裡，有以四面體連成單鏈(例如：輝石，augite)，雙鏈(例如：閃石，amphibole)的方式，鏈上鄰接的四面體間都共用一個氧原子，鏈的頂端和側邊的 $\text{O}-2$ 離子則可以和金屬離子形成離子鍵。更複雜的型式是所謂的頁狀結構，每個四面體底面上的三個氧原子都和相鄰的四面體共用，只留頁面頂端的一個 $\text{O}-2$ 離子和金屬離子形成離子鍵，例如：黏土礦物和雲母即屬於此種形式。 SiO_4-4 四面體也可能構成三度空間的網狀結構，也就是每個四面體的全部氧原子通通都和四鄰共用(例如：石英及長石類)(戚，1978)。表 2-3 為台灣橄欖石、蛇紋石、鈣矽石(矽灰石)礦物基本特性彙整。

Table 2-3 Basic properties of silicate minerals in Taiwan

(台灣之礦物, 2004)

礦石項目	物理性質	成分	產狀
橄欖石 (Olivine) (Mg,Fe) ₂ SiO ₄	硬度 6.5~7 比重 3.27~4.27 貝狀斷口、玻璃光澤 半透明~不透明 黃綠 (Mg) ~ 棕綠 (Fe)	鎂橄欖石 (Fo) 到鐵橄欖石 (Fa) 之固溶體系列 (FoxFay)	高溫高壓下所形成, 多成短柱粒狀晶形, 多見於輝長岩、玄武岩和橄欖岩類之暗色基性或超基性火成岩或高溫變質岩裡, 易質變轉化為蛇紋石類礦物。
蛇紋石 (Serpentine) Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	硬度 3~5 比重 2.5~2.6 塊狀呈油脂至蠟狀光澤、纖維狀的具絹絲光澤, 透明 淺綠~深綠 (半透明)	MgO : 43.0 % SiO ₂ : 44.1 % H ₂ O : 12.9 % S i、Al	火成岩和變質岩內之次生礦物, 通常多呈緻密狀, 塊狀或粗細不等之纖維體, 均係基性或超基性火成岩等受風化而成, 其產狀多呈岩脈、岩株、岩盤或其他小規模之侵入體。
矽灰石 (Wollastonite) CaSiO ₃	硬度 5~5.5 比重 2.5~2.6 玻璃光澤 半透明 無色、白色或灰色	CaO : 45.53 % SiO ₂ : 52.91 % Al ₂ O ₃ : 0.07 % FeO : 0.38 % MgO : 0.03 % MnO : 0.56 % Ca、Fe、Mn	主要見於結晶石灰岩內, 為一接觸變質礦體, 呈變質斑晶狀, 與方解石、透輝石透閃石、石榴子石、斜長石、符山石和綠簾石等共生。

2-2-2 前處理技術(Pre-treatment)

前處理技術研究主要目的為活化礦物增加碳酸化速率，其中主要包含有：粒徑縮減、磁性分離、熱處理(McKelvy et al., 2004 ; O'Connor et al., 2004) ，化學處理(Zhang et al., 1996)，機械處理(O'Connor et al., 2004)。這些方法都是要破壞礦物晶格並增加其比表面積而增加碳酸化效率。

1. 粒徑縮減(Size reduction)：

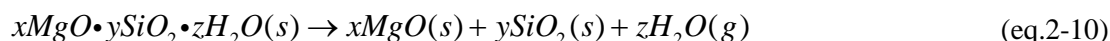
為達到合理的反應速率故必須將礦物磨碎，反應速率隨著反應表面積增加。O'Connor 等人試圖去探討粒徑大小對於二氧化碳轉換率影響，由實驗結果發現礦物粒徑由 106~150 μm 研磨至 <37 μm 時，其轉換率會由 10% 增加至 90%。

2. 磁性分離(Magnetic separation)：

由於氧化鐵(磁鐵礦)會在礦物表面形成一層赤鐵，會阻礙碳酸化反應進行(Fauth et al., 2000)，且經磁選後所得之副產物具有市場經濟價值，當結合磁性分離及熱處理技術時，將會增加二氧化碳之轉換效率。

3. 熱處理(Thermal treatment)：

此法最先應用來活化蛇紋岩。因蛇紋石有 13% chemically-bound water，若加熱至 600~650 $^{\circ}\text{C}$ 後蛇紋石中氫氧根即被移除使得碳酸化速率有效提高(O'Connor et al., 2001)。將 antigorite 做熱處理，表面積可由 8.5 m^2/g 增加至 18.7 m^2/g (NETL,2001)。熱處理亦可應用於高溫分離，例如：將蛇紋石中 MgO 分離出，溫度需達到 900 $^{\circ}\text{C}$ (Zevenhoven et al., 2002)，方程式如下：



熱處理非常消耗能源(~300 千瓦/噸 礦物)，導至處理時產生 CO₂ 量大於礦物封存 CO₂ 量(O'Connor et al., 2004)。在 Arizona State University 對於去氫氧根(dehydroxylation)和氫氧根再生(rehydroxylation)機制及熱活化在增進碳酸化率中所扮演角色有深入研究(Chizmeshya et al., 2002)。欲增加礦物孔隙度有兩種方法，一是藉由蒸氣處理(NETL, 2001)；二是超臨界水(T=385 $^{\circ}\text{C}$, P=272atm) (O'Connor et al., 2000b)。現今來說，對於熱處理活化技術學術界一致認為此法不實用，原因就在於其所需要耗損能量太大(O'Connor et al., 2004)。

4. 表面活性化技術(Surface activation techniques)：

在 Pennsylvania State University 裡，發展出稱為表面活性化技術包括：用蒸氣之物理方式及利用酸類(例如：硫酸、硝酸)活化之化學方式(Maroto-Valer et al., 2003)。文獻指出蛇紋石的比表面積可以從 8 m^2/g 增加到 330 m^2/g (Maroto-Valer et al., 2002)。化學活性的缺點是增加了封存成本且因為鎂溶出減少了礦物中的鎂含量(Maroto-Valer et al., 2001)。使用此技術時應去考慮其優點(較快的碳酸化速率)和缺點(額外成本增加)，兩者之間必須取得平衡點。

5. 其它前處理選擇(Other pre-treatment options)：

很多的前處理選擇都有測試了但都沒有很高的反應性，譬如超音波處理、在腐蝕性溶液中溼式研磨(O'Connor et al., 2001)。另外用高能量研磨的方式可以得到很高轉換率但消耗太多能源(Gerdemann et al., 2002)。預先處理和碳酸化反應可以整合在一個理化程序中。如此，反應可以增快因其反應接觸表面增加。設計程序簡單的反應過程可以減少成本。但這些研究方法在碳酸化過程中並不是很成功(Nelson, 2004)。

經能量估算及經濟效益分析後，似乎最可行之前處理技術為傳統式研磨(O'Connor et al., 2004)。化學方式活化之可行性目前來看尚不明瞭且等待日後被證實。

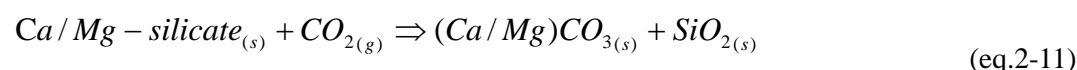
2-3 碳酸化反應途徑(Process routes)

碳酸化法主要利用鹼性金屬與 CO₂ 形成碳酸鹽沉澱，其主要列分為直接碳酸化與間接碳酸化，其原理及應用分述如下：

2-3-1 直接碳酸化(Direct carbonation)

(1)直接氣固相碳酸化系統(Direct gas-solid carbonation)

碳酸化反應中直接氣固接觸碳酸化反應首先由 Lackner (Lackner et al., 1997b)所發表。直接氣固碳酸化反應方程式如下所示：



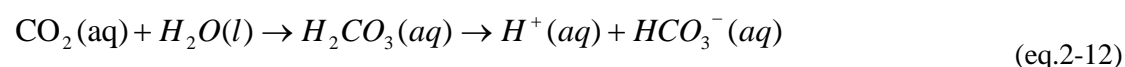
此反應路徑優點為反應設計簡單及可充分利用過程中所產生之反應熱。然而，對於含鈣鎂矽酸鹽礦石，此反應之反應動力非常緩慢，相關文獻報告可參考(Lackner et al., 1997; Lackner et al., 1995)。

在西元 2000 年之前，對於直接氣固碳酸化反應之調查由 LANL(Los Alamos National Laboratory)所研究，之後，許多學術機構轉向於其他的研究，現今只剩下芬蘭研究機構繼續從事此方面之探討，相關報告參考(Koljonen et al., 2002; Koljonen et al., 2004)。近期研究指出，含鎂矽酸鹽礦石進行直接氣固碳酸化，分析其能量變化發現最終的結果為反應過程為放熱反應(Zevenhoven et al., 2004)，此篇報告的結論是氣固碳酸化作用其反應速率太慢。由實驗結果得知，即便使用高壓的情況下，此反應之轉換率仍不佳(Zevenhoven et al., 2002)。藉由熱處理來活化礦石原料可改善反應速率，但是熱處理需要消耗非常多的能量。在 ECN(Energy research Centre of the Netherlands)文章中(Huijgen et al., 2003)也有相同的結論並且提出此方法並不適合用於工程實務應用方面。又有文獻指出，先將含鈣鎂矽酸鹽礦石轉換為(Ca/Mg)(OH)₂再進行氣固相碳酸化反應，其反應速率會比矽酸鹽礦石直接進行氣固相反應更有效率。

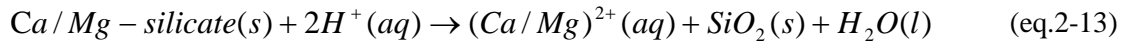
(2)直接液相碳酸化系統(Direct aqueous carbonation)

由岩石自然風化作用證實，已知有水的存在可促進此反應進行。液相礦物封存 CO₂ 過程由三個步驟組成。

第 1 步：CO₂ 先溶於水中形成碳酸而後解離成氫離子及碳酸氫根離子。



第 2 步，Ca/Mg 由礦物本體溶出形成 Ca²⁺/Mg²⁺。



第 3 步，形成碳酸鈣或碳酸鎂沉澱。

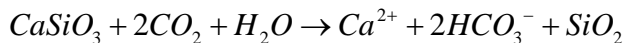


欲得到最佳化反應速率則必須仔細選擇反應條件，例如：礦物粒徑大小、反應溫度及反應之二氧化碳壓力。已發表之最佳轉換效率有 91%(反應時間 6 小時，礦物為橄欖石, Mg_2SiO_4)(O`connor et al., 2001)，34%(反應時間 6 小時，礦物為蛇紋石, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)(O`connor et al., 2001)，82%(反應時間 1 小時，礦物為鈣矽石, $CaSiO_3$)(O`connor et al., 2004)。

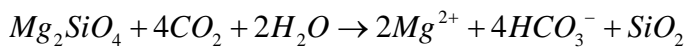
顯然，多數文獻探討含鎂矽酸鹽礦物，O`connor et al., (2004)研究指出含鈣矽酸鹽礦物液相碳酸化反應(例：鈣矽石, wollastonite)。相較於含鎂矽酸鹽礦物，其碳酸化速率較快，且其不需要高的 CO_2 壓力(約 10~40 bar 一般約需 150~200 bar)，且不需要加入的額外添加劑以獲得較高之轉換率。但是，每公斤鈣矽石所能夠封存的 CO_2 少於含鎂矽酸鹽礦物所能夠封存的量，除此之外，含鎂矽酸鹽礦物在地球上含量也比含鈣矽酸鹽礦物來的多(O`connor et al., 2004)。表 2-4 為針對各種矽酸鹽礦石在水中與二氧化碳的反應途徑。

Table 2-4 Assumed chemical reaction scheme of minerals with CO_2 (Kojima et al., 1997)

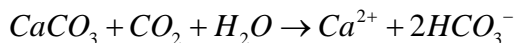
Wollastonite



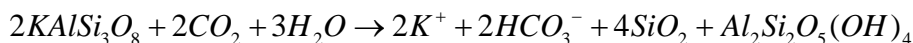
Olivine



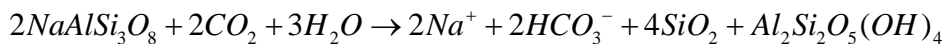
Calcium carbonate



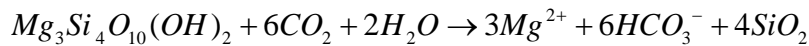
Orthoclase



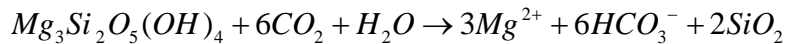
albite



Talc



Serpentine



在液相碳酸化實驗中，使用高壓及磨碎後的細粉原料都需要花費相當多的金錢與能源。因此，許多研究機構嘗試找出能夠增加反應速率的途徑，一個很重要的期待為決定液相碳酸化的反應機制及找出反應速率決定步驟。在以下文獻中有探討各種不同的反應原料及不同反應方式，如：分析橄欖石反應產生之二氧化矽層 (Chizmeshya et al., 2003 ; Chizmeshya et al., 2004)，分析蛇紋石原料及反應後產物 (Schulze et al., 2004)，橄欖石及蛇紋石反應後產物分析 (O`connor et al., 2002)，煉鋼爐石反應條件探討及反應後產物分析 (Huijgen et al., 2004)。另外，報告指出含鈣鎂液相碳酸化是分兩階段發生而不是單階段，第 1 階段為鈣/鎂溶出形成 SiO_2 層時，第 2 階段為形成碳酸鈣/鎂沉澱。此外，報告更指出決定碳酸化反應速率步驟為鈣/鎂之溶出速率。

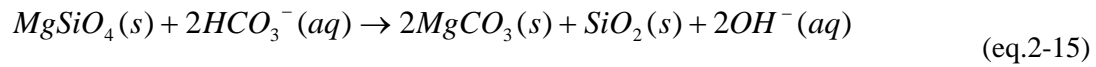
然而，在特殊的反應條件下(例：高溫情況)，蛇紋石碳酸化速率決定步驟非由溶出速率決定，而是由其他情況所決定，如碳酸鎂結晶速率 (Carey et al., 2003)。相同的論點出現在 (O`connor et al., 2004) 文章中。還有一個極需解決的問題為如何將反應生成碳酸鈣/碳酸鎂沉澱萃取出來，O`connor 指出可將形成於含鎂矽酸鹽礦物上之碳酸鎂結晶作分離的動作 (Gerdemann et al., 2002 ; O`connor et al., 2002)，因此，將未反應之礦物原料再回收將是可行之方法 (O`connor et al., 2004)。然而，另一篇報告指出煉鋼爐石進行液相碳酸化反應形成之碳酸鈣會覆蓋於爐石表面使得回收生成產物及未反應之原料是不可能的 (Huijgen et al., 2004)。

液相碳酸化反應研究中由矽酸鹽礦石鈣鎂離子溶出速率是非常重要的。以蛇紋石舉例，鎂離子溶出分兩階段，首先會快速溶出而隨後溶出速率減慢 (Carey et al., 2003)，後者會影響到碳酸化反應速率。溶出速率解會受到溫度 ($E_a=18\sim35\text{kJ/mol}$) 及 pH 值影響。許多文獻針對此主題做了許多研究及討論，可惜的是其所設定之壓力為接近常壓情況下，雖然，那些研究學者有細心去探討溶出機制，但是更重要的是探討改變反應溫度及 CO_2 壓力其溶解之動力學，因溫度及壓力可改善碳酸化反應速率。

目前來說，對液相礦物碳酸化之反應機制之研究已非常透徹。這些反應機制指出增加溶出速率有助於增加 CO_2 轉換率，例如：增加比表面積、去除 SiO_2 層、降低 Ca^{2+}/Mg^{2+} 在水溶液中之活性。針對礦物原料作前處理或者是額外添加催化劑或者是使用非化學式方法去除 SiO_2 層都可以增加 CO_2 轉換率。

在液相礦物碳酸化反應中鹽類添加劑已廣泛使用，如 $NaCl$ 及 $NaHCO_3$ 。碳酸氫

鈉可增加 HCO_3^- 之濃度且將系統 pH 值由 7.7 增加至 8.0，同時碳酸化反應機制也會有所改變，以橄欖石為例(O`connor et al., 2001)：



OH-和氣態 CO_2 反應會再生成碳酸氫根



另一種建議可添加(Na/K) NO_3 (Mesters et al., 2002)。添加鹽類的功能主要為第一增強溶液離子強度，第二可能和鈣/鎂在水溶液中形成錯合物。因此，在水溶液中鈣/鎂活性降低且由矽酸鹽礦物中釋放出鈣鎂離子能力增強(Fauth et al., 2001)。相關研究數據指出，在有添加鹽類情況下，反應時間 1 小時、礦物原料經熱處理，橄欖石之轉換率為 81%，蛇紋石轉換率為 92%，相較於沒有使用鹽類，反應時間 6 小時之橄欖石，其轉換率為 91%(O`connor et al., 2004)。

酸類及複合劑也有被使用作為增加碳酸化反應速率，適合的有 HCl (Park et al., 2003)、 CH_3COOH (acetic acid) (Park et al., 2003)、檸檬酸 (citric acid)(Lackner, 2002)。亦有報告指出，結合磷酸(orthophosphoric acid)、草酸(oxalic acid)及 EDTA 可有效增加蛇紋石鎂離子溶出速率(Park et al., 2003)。在上述事例中，離子溶出速率不在是反應決定步驟，而是二氧化碳溶解速率為速率決定步驟(Park et al., 2003)。

液相碳酸化下一步發展則是推廣至工業應用上。由煙道產生之二氧化硫進行批次矽酸鹽碳酸化反應研究中指出，並沒有硫酸鹽固體形成，但是 SO_2 可藉由溶於水溶液中而被有效地去除(Summers et al., 2004)。為了在任何特地場所都可以進行 CO_2 封存，故反應器發展更為重要，並不能侷限於只使用壓力釜。例如：耐高溫高壓之流體化床(Park et al., 2002)、連續導管式反應器(Penner et al., 2004)，最近的研究指出已經開始研究標準連續流動迴路反應器並決定此種反應器之設計規格且發展出小規模導管式反應器。由研究成果明顯指出，連續式反應器效果比壓力釜反應器來的好(Penner et al., 2004)，推測可能是因為強烈的混合而使得 SiO_2 層被去除(亦有可能為碳酸鹽產物)而增加反應速率(Gerdemann et al., 2004)。未來希望可以興建低成本、大規模的封存廠址。

2-3-2 間接碳酸化(Indirect carbonation)

(Ca/Mg)(OH)₂ 或(Ca/Mg)O 其碳酸化速率係比矽酸鹽礦物快，許多反應機制在探討將礦物中鈣/鎂萃取出來，進而轉換成氫氧化鈣/鎂或氧化鈣/鎂，以此增加反應速率，以下就幾種間接碳酸化方式作介紹。

(1) 氯化氫萃取法(HCl extraction route)

此法為萃取 Ca/Mg 最常使用之方式，由 Los Alamos National Laboratory(LANL) 中 Lackner 等人所提出，相關文獻可參考(Butt et al., 1998 ; Butt et al., 1997 ; Lackner et al., 1995)。Lackner et al. (1995)依據 Barnes et al. (1950)以及 Blackburn et al. (1994)之研究提出蛇紋石在 HCl 溶液中溶解之化學計量式，其反應流程如圖 2-2，並提出矽酸鹽礦石與 HCl 反應的化學計量式列於表 2-5。

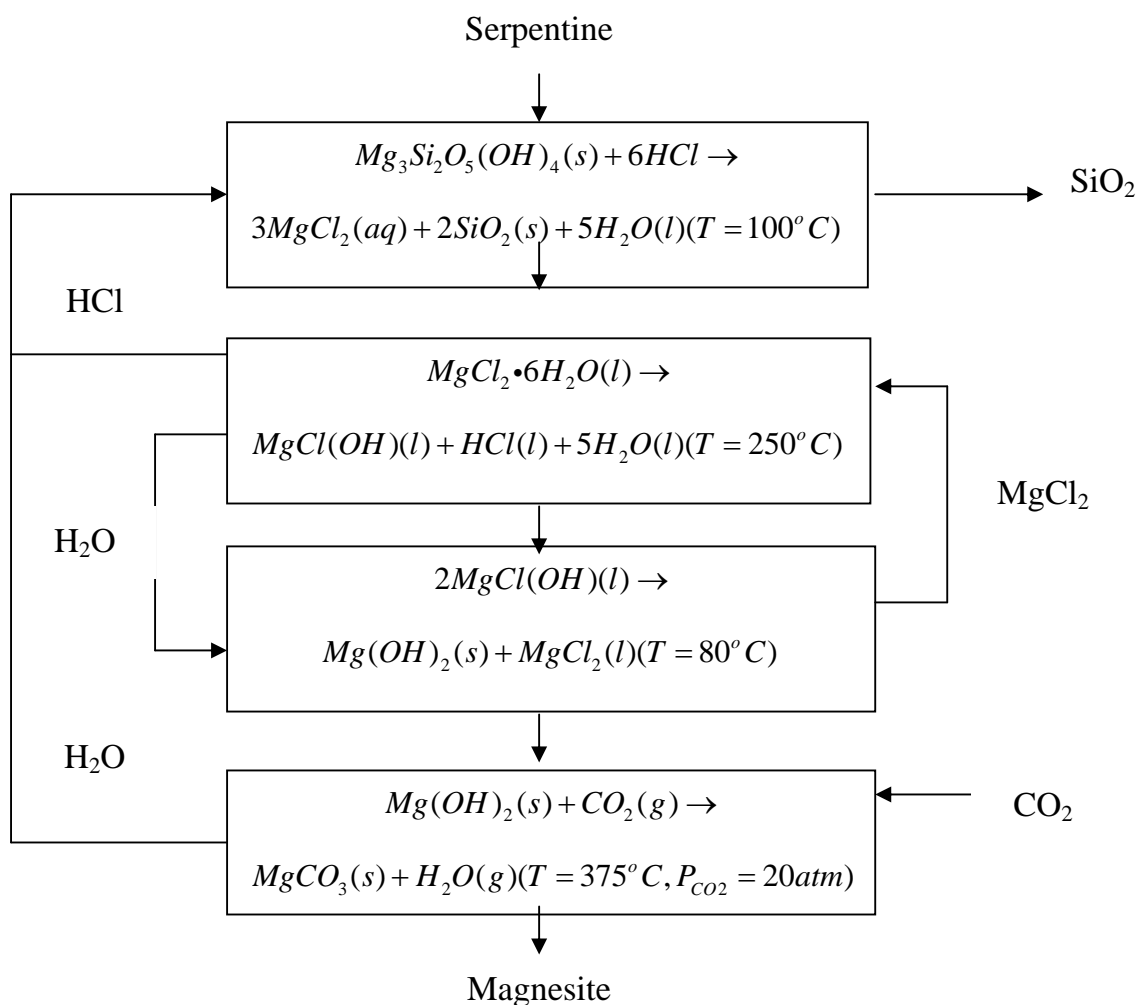


Figure 2-2 Process flow diagram based on (Newall et al., 1999)

Table 2-5 Chemical reaction scheme of mineral dissolved by HCl (Lackner et al., 1995)

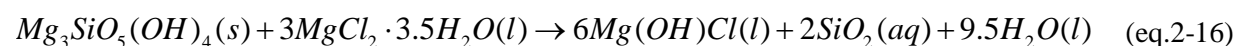
Serpentine	$6HCl + Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow 3MgCl_2 + 2SiO_2 + 5H_2O$
olivine	$4HCl + Mg_2SiO_4 \rightarrow 2MgCl_2 + SiO_2 + 2H_2O$
talc	$6HCl + Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \rightarrow 3MgCl_2 + 4SiO_2 + 4H_2O$
wollastonite	$2HCl + CaSiO_3 \rightarrow CaCl_2 + SiO_2 + H_2O$
orthoclase	$2HCl + 2KAlSi_3O_8 + H_2O \rightarrow 2KCl + 4SiO_2 + Al_2Si_2O_5(OH)_4$
albite	$2HCl + 2NaAlSi_3O_8 + H_2O \rightarrow 2NaCl + 4SiO_2 + Al_2Si_2O_5(OH)_4$

(2) Indirect molten salt process

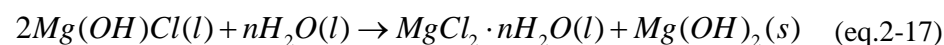
Molten salt ($MgCl_2 \cdot 3.5H_2O$) 為第一個為了減少能量消耗所使用之萃取劑 (Wendt et al., 1998b; Wendt et al., 1998b)。在此反應中，所使用之鹽類可回收。有兩種反應程序可供選擇，第一種路徑會分別產生氫氧化鎂及碳酸鹽產物，第二種路徑則是兩者同時發生。

第一種程序：以 $MgCl_2 \cdot 3.5H_2O$ 為溶劑去產生 $Mg(OH)_2$

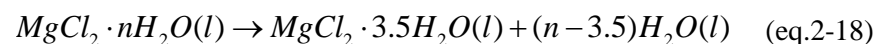
首先，將蛇紋石溶於 molten salt 中 ($T = \pm 200^\circ C$)：



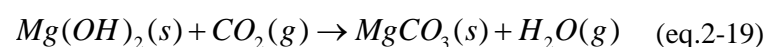
而後，二氧化矽沉澱 ($T = \pm 150^\circ C$)，加入水且 $Mg(OH)_2$ 沉澱：



為了回收溶劑，部分的 $MgCl_2$ 脫水



$Mg(OH)_2$ 分離出來且進行碳酸化反應



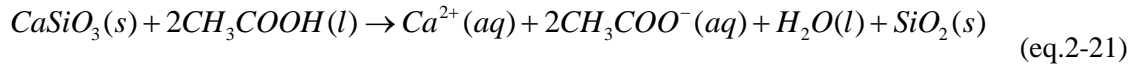
第二種程序：直接在 $MgCl_2 \cdot 3.5H_2O$ 發生碳酸化反應，總反應為：



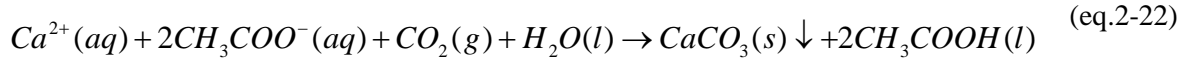
所需要的二氧化碳壓力約為 30bar (Newall et al., 1999)

(3) 醋酸萃取反應途徑 (Acetic acid route)

首先，用醋酸處理鈣矽石：

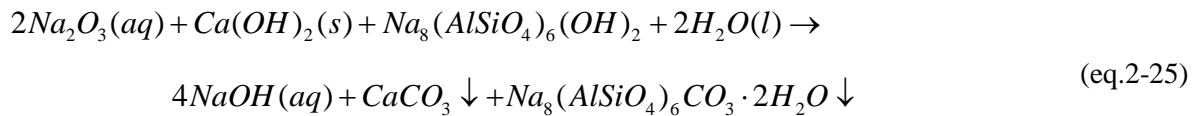
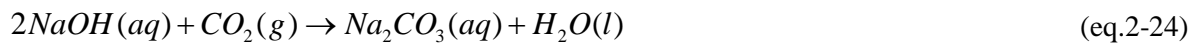
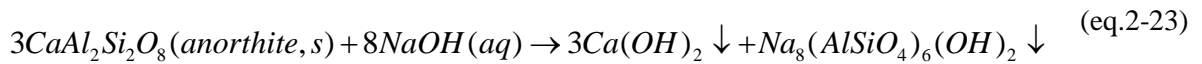


接著，在同一反應步驟中鈣離子被碳酸化且醋酸被回收：

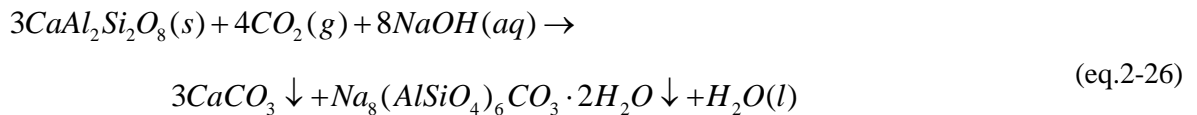


(4)NaOH 的應用(Application of NaOH)

Blencoe et al. (Oak Ridge National Laboratory)，發展出一套液相碳酸化路徑可改進原本會遇到的缺點(例：需高溫高壓、額外添加促進劑、礦物原料之熱處理)(Blencoe et al., 2003 ; Blencoe et al., 2004)。此研究團隊使用斜長石(plagioclase)進行碳酸化作用，因為在此團隊所在地，斜長石是唯一比較可利用作用碳酸化之礦物原料。該研究指出，此法可應用於其他矽酸鹽礦物，係利用 NaOH 將斜長石中的鈣萃取出來，此法分三個步驟，分述如下：



假設所有的 $Ca(OH)_2$ 完全被碳酸化且公式 25 產生之 NaOH 由公式 19 回收再利用，則總反應可表示為(T=200°C，P<15atm，t= 1h ~ 3days)：



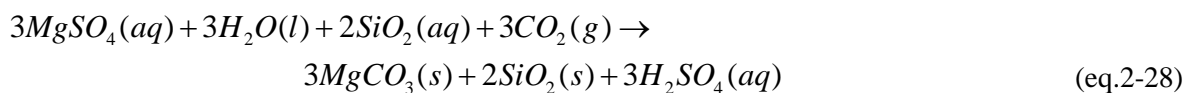
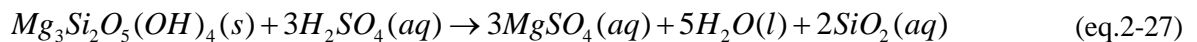
不過，此路徑有三個主要缺點

1. 應用於工業上時，其碳酸化反應時間仍嫌太長。
2. 反應原料礦物需研磨至<10 μm，才有高的反應效率。
3. 需要大量的 NaOH

之後，並沒有報告指出如何克服這些缺點，此反應途徑似乎不受人注目

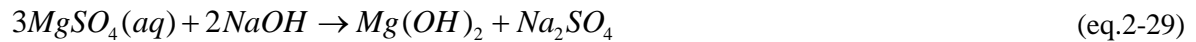
(5)酸萃取的再應用(Acid)

Maroto-Valer 等人提出另一種應用酸萃取 Ca/Mg 方法之反應途徑(Maroto-Valer et al., 2004)，反應包括兩個階段，以硫酸萃取蛇紋石為例



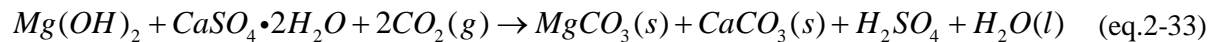
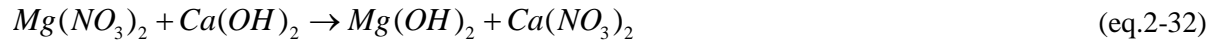
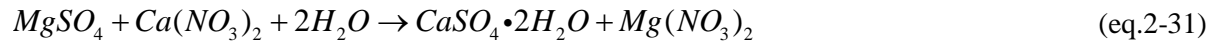
基本上，此反應途徑類似 HCl 萃取法，為了得到更容易反應之 $Mg(OH)_2$ 此法可繼續延伸(McKelvy et al., 2002)：

選擇 1，在公式 27 反應之後：

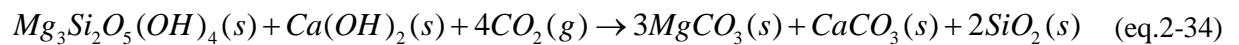


另一個可能的方式，加入 $Ca(NO_3)_2$ 和 $Ca(OH)_2$

選擇 2，在公式 27 反應之後：



綜合上述三個方程式，其總反應為：



在此反應途徑中 $Ca(OH)_2$ 會被消耗，若需要大量使用 $Ca(OH)_2$ ，其原料產量至今尚無詳細的報告提出。相同地，在選擇 1 中， $NaOH$ 被轉換成 $NaSO_4$ 且之後就被消耗掉。應用化學藥品時應避免無法回收之情況，同時也要考慮到成本問題，因此，兩種替代選擇路徑似乎無法實行。

表 2-6 礦物封存二氧化碳技術文獻實驗結果彙整，且可歸納出下列結論

1. 以蛇紋石來進行碳酸化實驗會比以橄欖石來的困難，因蛇紋石相對於橄欖石，其水的化學鍵結結構較為複雜，故蛇紋石必須進行熱處置之前處理技術才可達到與橄欖石相同之實驗效果。
2. 醋酸萃取反應途徑離最佳化操作有一段很遠的距離，其二氧化碳轉換率太低而無法達到工業上的需求。
3. 對於液相碳酸化反應，添加催化劑如： $NaHCO_3/NaCl$ 溶液可增加二氧化碳轉化率。
4. 氯化氫萃取反應途徑擁有最好的反應速率，其反應所需二氧化碳分壓及反應時間相較於其他反應途徑來說，都是減少許多的。
5. 使用前處理技術可促進反應效率。其中反應總表面積決定反應速率，故增加反應之表面積有助於提高轉化率。

Table 2-6 Experimental results

反應途徑	二氧化碳吸附劑種類	前處理	反應溫度(攝氏)	CO ₂ 分壓 (bar)	反應粒徑 (μm)	反應時間 (min)	轉換率 (%)	文獻來源	
直接碳酸化	超臨界	氫氧化鎂	無	500	340	20	<120	100	(Lackner et al., 1997b)
直接碳酸化	超臨界	蛇紋石	無	140-300	340	50-100	N.A	30	(Lackner et al., 1997b)
液相反應	超臨界	橄欖石	無	185	116	<37	1440	91	(O'Connor et al., 2001b)
液相反應(0.64M 碳酸氫鈉/1M 氯化鈉)	超臨界	橄欖石	無	150-250	85-125	<37	180	83	(Goldberg et al., 2001)
液相反應	超臨界	蛇紋石	無	185	116	<37	1440	34	(O'Connor et al., 2001b)
液相反應(0.64M 碳酸氫鈉/1M 氯化鈉)	超臨界	蛇紋石	熱處理	155-200	152-223	<37	60	82	(Dahlin et al., 2000)
液相反應(0.64M 碳酸氫鈉/1M 氯化鈉)	超臨界	蛇紋石	熱處理	155	152	<37	180	52	(NETL, 2001)
液相反應	氣體	蛇紋石	粒徑縮減	24	10	<75	60	66	(O'Connor et al., 2001a)
氯化氫萃取	氣體	Mg-rich minerals	無	550	50	N.A.	30	90	(Kohlman et al., 2001)
醋酸萃取	氣體	矽灰石	無	40-80	30	N.R.	60	20	(Kakizawa et al., 2001)

2-4 廢棄物資源化及產物再利用性

工業的固體廢棄物常為鹼性無機之性質，也含有豐富的鈣鎂成分，因此可以應用在二氧化碳封存當作是額外的礦物(Fauth, D.J.et al., 2002)。這些廢棄物相較於礦物有一些優點，可以在工業區獲得，低成本且可能由於化性不穩導致高反應性(Huijgen, W.J.et al., 2004)。雖然其封存能力有限，但這些廢棄物的利用可能是最先且經濟可行地封存場。基於經濟考量，也可以混合工業廢棄物與那些礦物來封存。固體廢棄物實際應用，例：像是煉鋼廠轉爐石和焚化爐，因為廢棄物和二氧化碳皆在同一廠址。

許多研究指出廢棄物加速碳酸化後的環境特性(譬如毒性溶出)，還有這些毒性溶出是長期影響或是在機械上的特性影響。所有的這些研究會用低碳酸化階段來分類，並作為額外的副作用。這篇 paper 只針對有直接提到二氧化碳儲存的才去回顧。以固廢為基礎的研究有焚化爐底灰(Devoldere, D., et al., 2000)、FBC 灰和 FGD 噴霧乾燥灰(Fauth, D.J.,et al., 2002)、廢混凝土和水泥(Fujii. M.,et al., 2001)、鋼渣(Huijgen, W.J.et al., 2004)、飛灰(Jones, J.R.,eta; 2000)。一種低壓的方法為泡沫二氧化碳在廢棄物上含大量水，這樣的過程很便宜，但能被封存的二氧化碳很少。因此這一類直接液相的方法並不適合礦物封存所以以後不需要再考慮。

對於不同的反應途徑理論上是可以應用在鹼性廢棄物的。間接碳酸化反應途徑，對於廢棄物並不是好選擇，因為元素上有許多差異性。當酸在回收時會被這些元素所影響而造成需要高成本。關於鋼渣碳酸化的研究指出，其可以直接液相碳酸化而其機制大約與鈣砂石相同。

除了減輕溫室效應，礦物封存有其他的環境影響。譬如(1)大量挖礦的環境衝擊，(2)額外的非二氧化碳污染物由於增加的能源消耗所排放，(3)碳酸化後產物的宿命。

產物的宿命是一問題但在過去研究中還沒被注意。二氧化碳封存後的產物的量是很龐大的，因此研究其再利用的可能性和環境衝擊就有其必要性。除此，再利用這些產物可以減少封存成本，而再利用的可能性受限於產物的尺寸太小。若產物拿去做為水泥添加物，便可以降低封存成本及能源消耗(Stolaroff, J.K., et al 2003)。

一個正面的環境影響就是可以改善原來廢棄物的特性使其可以易於利用在建築物。首先碳酸化可以改善結構特性，應用在混凝土和瀝青的熔渣中，由於氧化(鈣、鎂)水合作用之高的水吸收能力和擴張特性，會聚集並且填滿材料。碳酸化可以將氧化物變成碳酸鹽類而預防這些情形發生(Stolaroff, J.K.,et al., 2004)。進一步，碳酸化可以改變其溶出行為，在中性 pH 值，礦物的形成和吸收效果。

關於環境議題這方面的研究非常有限，然而這些問題似乎都言之過早，畢竟並

沒有非常符合成本效益的程序建構出來。但有一例外就是關於產物的再利用性，這種研究是必要的，因為產物的環境接受度和成本效益可以增進公眾接受度來推動礦物封存並降低成本。

注意到封存大量的二氧化碳會產生大量的產物是很重要的，任何可能的市場都會過飽和。然而，若產物可以有效地應用，礦物封存可以只是成本效益問題，也許就會有好的結果，否則將會限制其應用的範圍。

第三章 實驗設備與方法

3-1 研究流程圖

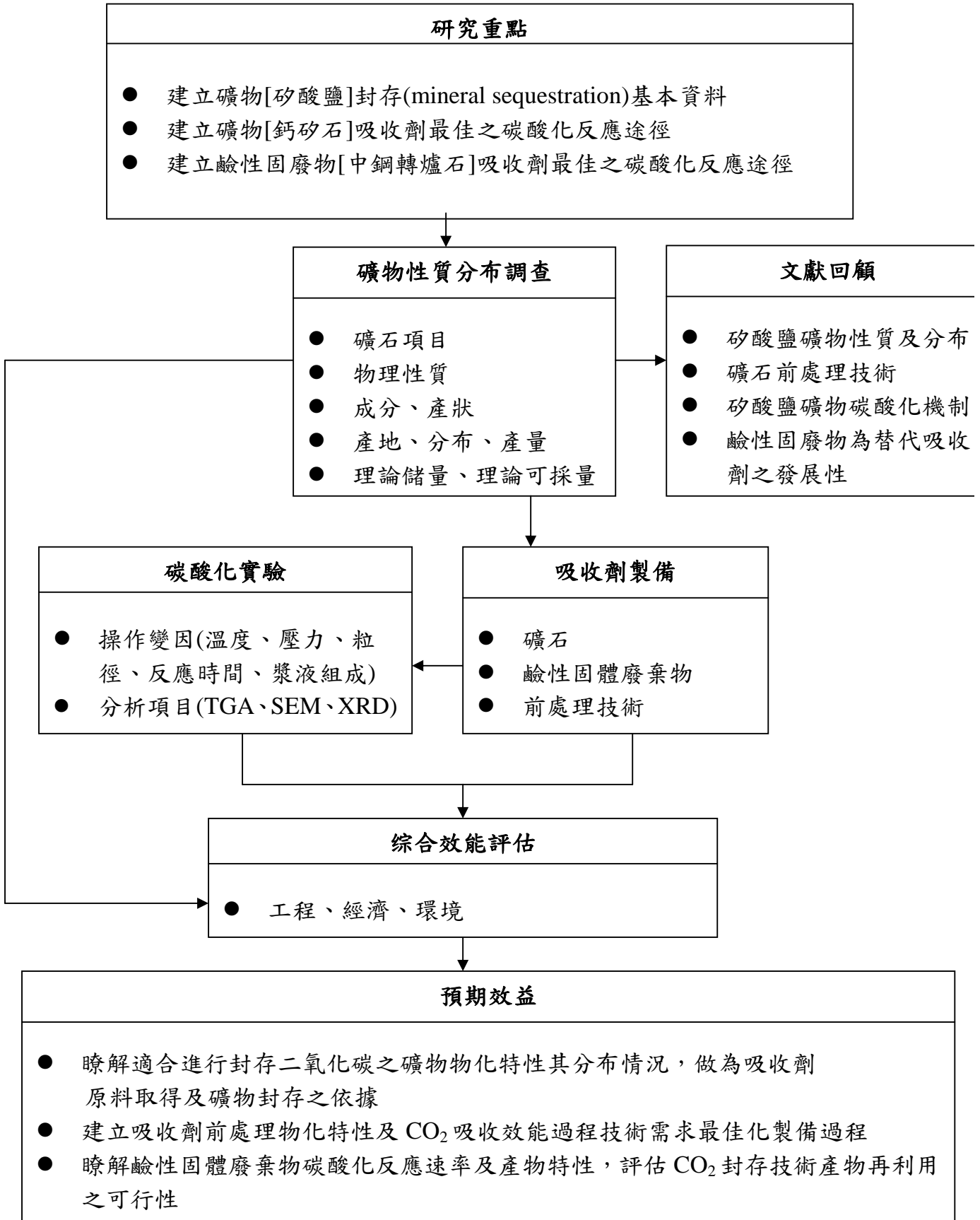


Figure 3-1 Research flowchart

3-2 試藥來源及吸收劑製備過程

3-2-1 試藥來源

本研究所使用之試藥如下

鈣矽石	台灣米多市股份有限公司，產地：中國吉林省，成分： CaSiO_3 。
蛇紋石	台灣礦業股份有限公司，產地：台灣花蓮縣， 成分： $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。
轉爐石	中聯爐石處理資源化有限公司 (China Hi-Ment Corporation, CHC)，
碳酸氫鈉	由台灣默克購得，化學式為 NaHCO_3 ，純度為 99%。
去離子水	由蔣本基實驗室製得，電離係數 $18.2\text{M}\Omega$ 。
液態二氧化碳	台北清豐氣體，高壓鋼瓶供應，純度 99.9% 以上

3-2-2 吸收劑試樣製備過程

試樣製備流程圖如圖 3-2 所示：

1. 敲碎並研磨：

將欲處理試樣用鐵鎚敲碎，敲至粒徑約小於 1cm，再置入磨粉機研磨，一次研磨重量約 500 克，將研磨過的礦石粉末在置入震盪篩分器篩取 Aperture width 範圍 88 ~ 125 μm 、53 ~ 62 μm 兩種試樣。

2. 再研磨：

為得到更小粒徑粉末，將 Aperture width 範圍 53 ~ 62 μm 再置入球磨機研磨，再將研磨後粉末在放入震盪篩分器中，進行篩分動作，得到 Aperture width 小於 44 μm 之粒徑。

3. 清洗：

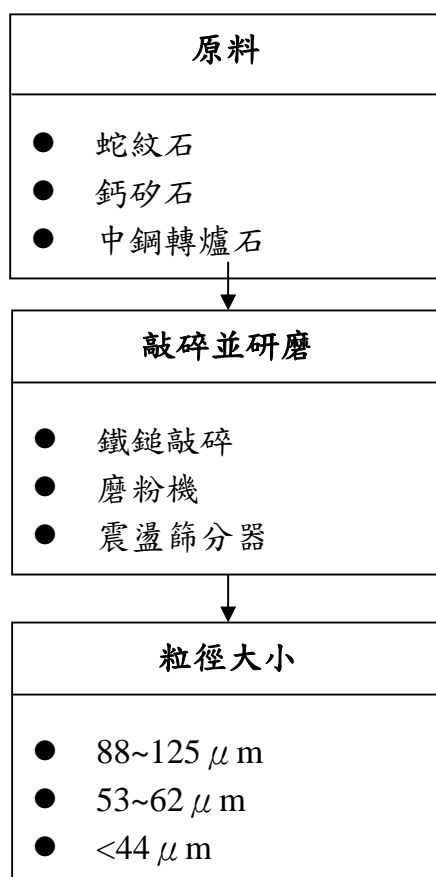
將篩選後之矽酸鹽礦石及中鋼轉爐石置於超音波清潔機中，使用無水酒精洗去附著於矽酸鹽礦石之微粒。

4. 乾燥：

將清洗過後之矽酸鹽礦石及中鋼爐石移入真空烘箱中，以真空抽氣幫浦在室溫下進行真空蒸發去除酒精的部份，再升溫至 80⁰ 待酒精完全去除之後，再將溫度升至 105⁰ 乾燥試樣，乾燥後儲存於密封袋中備用。

5. 分析、實驗

進行物性及成分分析、碳酸化實驗。



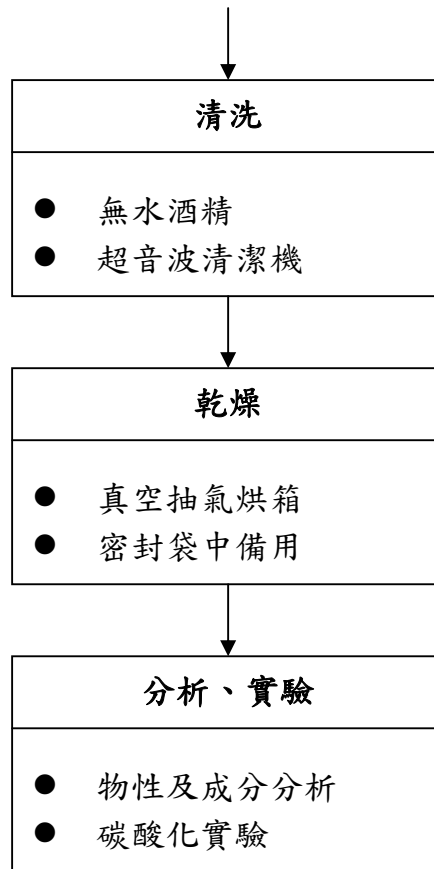


Figure 3-2 The flowchart of preparing absorbent

3-3 物性及成分分析

3-3-1 密度測量

本實驗是以固體密度測量儀(Micromeritics AccuPyc 1330)量測固體真實密度(True Density)，其原理利用氣體膨脹法可量得粉粒體體積，經粉體質量除以體積後，可求出粉體真實密度，所使用氣體為氬氣。真實密度計算出之後，再利用測量孔徑分布時所測得之孔隙體積，進而求得顆粒孔隙度(Porosity)及體密度(Bulk Density)。

(附註：孔隙率的計算： $\frac{\rho_A - \rho_B}{\rho_A}$ ； ρ_A ：Apparent density； ρ_B ：Bulk density)

3-3-2 粒徑分佈

試樣粒徑分析使用 Coulter LS-230 粒徑分析儀。此儀器乃利用平行雷射光入射懸浮於分散像中之粒子，大粒子繞射角度小，小粒子繞射角度大。其繞射現象經透鏡後聚焦於一特定點上，再由光電偵測器計策其強度，經數據處理換算成粒徑分布。雷射光對立子產生 Fraunhofer 繞射(假設粒子為圓球型不透明且散射效率相等)現象，量測 0.4~2000 μm 區間之粒徑大小分佈。在 0.04~2000 μm 範圍量測則使用 PIDS

理論。



Figure 3-3 Density measurement apparatus.

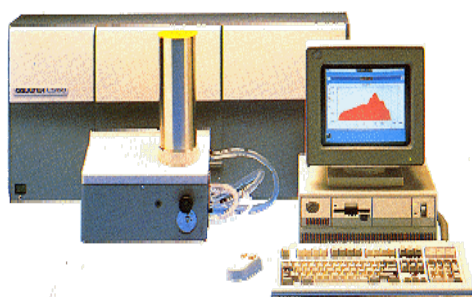


Figure 3-4 Particle size measurement apparatus.

3-3-3 比表面積測量

使用 Micromeritics ASAP 2010(Accelerated surface area and poroimetry system)來測定試樣之比表面積。其測定原理為以氮氣為吸附氣體，在液態氮的沸點下(77.3k)測得固體的氮氣吸脫附等溫線，利用 BET 計算出試樣之比表面積。BET 應用的方式為物理吸附之等溫線關係式，由 Brunauer、Emmett 及 Teller 三位導出：以固體表面吸附單層分子體積換算成樣品的比表面積。

3-3-4 孔徑測量

本實驗是使用 Micromeritics Autopore II 9220 孔徑測量儀量測 3nm~120 μm 之孔隙分布。其原理為在各個不同壓力下將非濡溼性液體(如水銀)壓入粉體孔隙，由其體積變化可得粉體孔隙之大小。本儀器利用水銀在 penetrometer 之毛細管內之汞柱長度變化所造成的電阻值改變而得其體積變化，據以得到孔徑分布。



Figure 3-5 Specific area measurement apparatus.

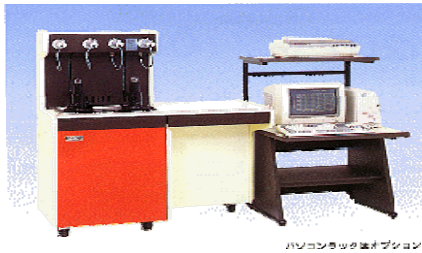


Figure 3-6 Pore size measurement apparatus

3-3-5 掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察

使用 HITACHI S-800 電子顯微鏡，用以觀察試樣之顆粒大小及表面結構，如孔隙、晶體的大小與特徵。試樣觀察前需先乾燥，固定於金屬(銅)圓柱上，使用離子鍍金器(Ion Coater)將試樣表面鍍金。再把鍍金後的試樣放入電子顯微鏡中，依試樣之狀況選擇適當的放大倍率觀察並照像。

3-3-6 X-Ray 繞射分析

X-ray 繞射分析儀為 M03XHF(Mac Science Co.Ltd，Material Analysis and Characterization)，以 Cu K α 產生 1.54Å 之 X-ray，由 X-ray 在晶體晶格之繞射現象，測定晶體各晶面的特徵長度所對應之 2θ 角以判定晶體物質。



Figure 3-7 SEM measurement apparatus



Figure 3-8 XRD measurement apparatus

3-3-7 成分分析

本實驗針對蛇紋石、鈣矽石中鋼轉爐石做成分分析。分析單位選定兩家，其一為中鋼公司所屬之化學分析實驗室所測得之吸收劑成分如第四章之表 4-2 所示。另外亦將分析試樣交付台灣工藝所分析，其結果為表 4-3 所示，針對此兩種方法以下作一簡述。

一、中鋼化學分析實驗室方法

用王水溶解分析式樣大部分物質，但二氧化矽無法溶解，故需要使用氫氟酸再次溶解。若仍未完全溶解，利用微波消化法進行加溫加壓使其溶解。所得之萃取液再經由 ICP 測定其金屬含量，進而換算出氧化物之重量百分比。

二、台灣工藝所之方法

取預分析試樣 0.15~0.16 克，加入助熔劑(硼酸：碳酸鋰=3:1)1.30±0.01 克，放入白金坩鍋後，加蓋升溫至 1000°C，使之完全熔融成透明玻璃，並冷卻至室溫。再以稀世 1/6 鹽酸(32%)120mL，將上述含熔樣品之白金坩鍋放至於廣口瓶中，以超音波震盪，並於 65°C 持溫 90 分鐘，使坩鍋中完全沒有殘留樣品。最後將洗出液稀釋至適當濃度，以 Thermal Jarrell Ash 之 AtomScan 16 光譜分析儀分析元素濃度。

3-4 碳酸化實驗

本研究使用耐高溫高壓不銹鋼高壓反應槽來作為碳酸化反應之反應器，利用以液態之二氧化碳通入反應器中，整體壓力控制由 ISCO syringe pump 來調節，溫度控制則是纏上加熱帶來控制。改變操作溫度、操作壓力、吸收劑粒徑大小、反應時間長短、漿液組成成分不同，比較出在何種操作條件配對下可以得到最佳二氧化碳轉換率，此即最佳化操作條件。

3-4-1 液相碳酸化實驗裝置

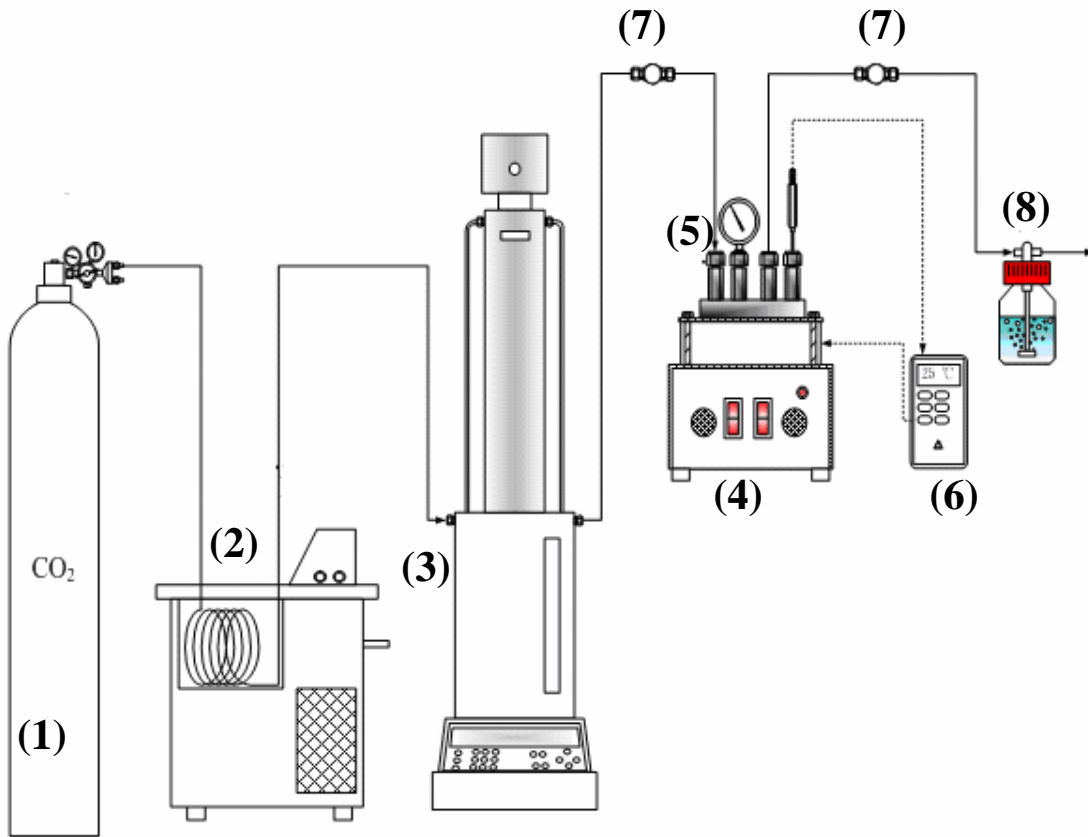


Figure 3-9 The experimental apparatus of the carbonation batch reactor.

- (1) CO₂ cylinder
- (2) Circulating bath
- (3) Syringe pump
- (4) Magnetic stirrer & heater
- (5) Reactor
- (6) Thermo couple
- (7) Needle valve
- (8) Vent to hood

3-4-2 碳酸化實驗操作步驟

本實驗所使用之步驟敘述如下：

1. 將已製備完成之礦石試樣及中鋼爐石取樣秤重，配成重量百分比為 10wt% 的礦石漿液。
2. 將配好的漿液置入反應器後，將反應器升溫，待溫度達到設定值（40 °C、60°C、90°C、120°C、150°C）。
3. 將 CO₂ 通入反應器並調整至設定之壓力(650psig、850psig、1250psig、1650psig)，開始計算反應時間。
4. 反應時間(1h、2h、4h、6h)到達後，將反應器溫度降至常溫。
5. 再將反應器壓力洩至常壓。
6. 將反應後漿液進行過濾，過濾後之固體部分置入烘箱乾燥一天(105°C)，乾燥完後之樣品再進行熱重分析(TGA)、XRD 繞射分析、SEM 照相。

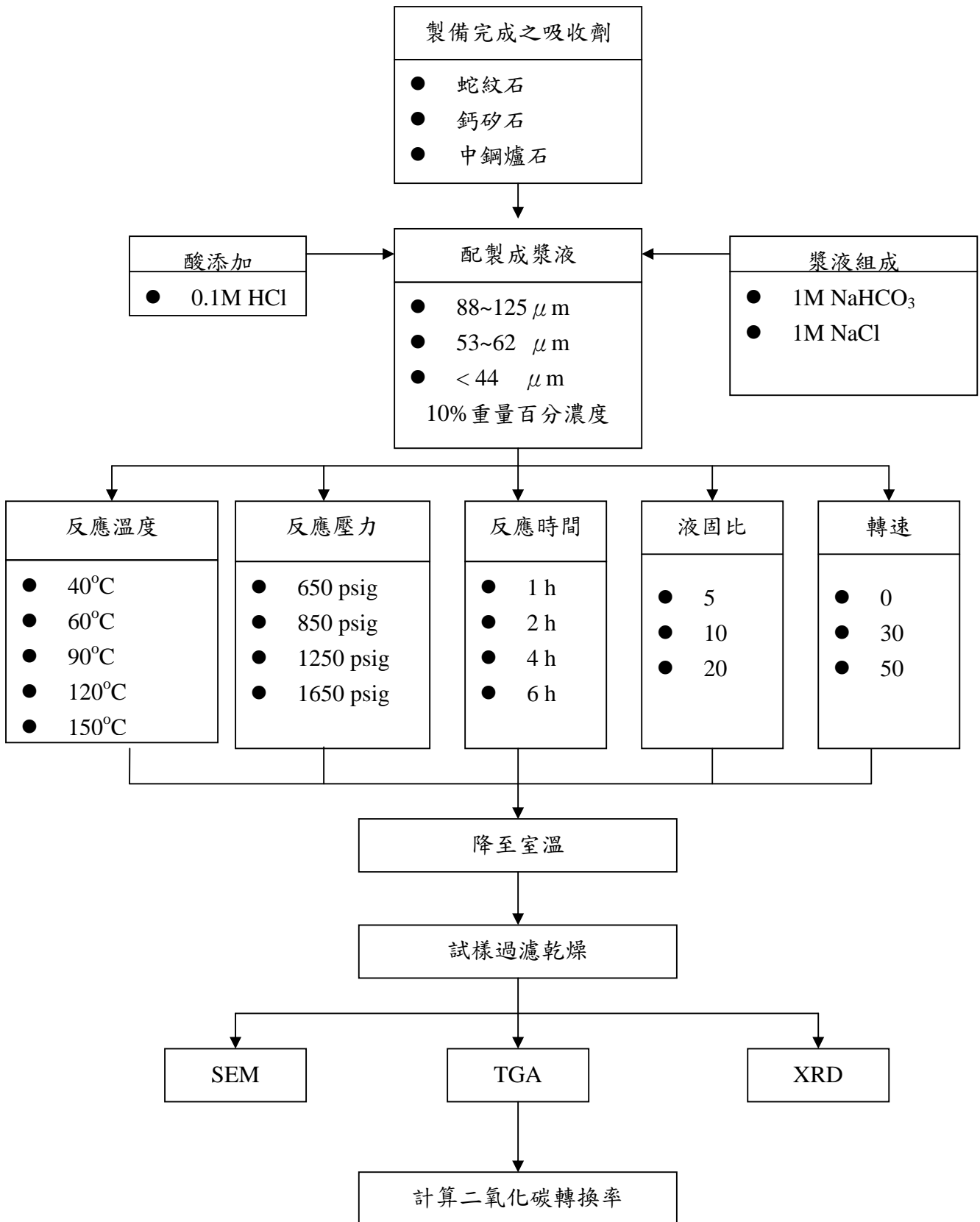


Figure 3-10 Flowchart of experiments to determine the best carbonation reaction conditions.

3-4-3 轉換率計算

含有碳酸化產物的樣品欲計算其轉換率可用 **Thermal Gravimetical Analysis system(TGA)**來計算。

TGA 的分析是利加熱之方式看樣品之重量損失。樣品重取 10~20mg，放在白金盤子中，通入氣體為氮氣。加熱區間分為三個階段：(1) 25 °C--105 °C(2)105 °C--500 °C(3)500 °C--850 °C。這些區間分別代表，(1)水份(2)有機物、元素碳、和碳酸鎂(3)碳酸鈣(無機碳)。加熱速率為：當室溫至 105°C 加熱速率為 20°C/min 停留 10 分鐘，105°C 至 500°C 加熱速率亦為 20°C/min 至 500°C 不停留。500°C 至 850°C 加熱速率為 10°C/min 至 850°C 停留 5 分鐘。其間重量的損失由 TGA 天平量秤可得。第三段重量損失通常當做二氧化碳所佔的百分比，以 105°C 的重量為基準。數學式為：

$$CO_2 (wt\%) = \frac{\Delta m_{500-1000^\circ c}}{m_{105^\circ c}} \times 100 \dots\dots\dots(eq\ 3-1)$$

碳酸化程度(δ_{Ca})可由初始樣品所含的 Ca 離子總量、Ca 分子量、CO₂ 分子量和 TGA-MS 所測量出來之形成碳酸鹽(由碳酸化造成)的比率，在公式 3-2 中，其假設：

- (1)在碳酸化過程只有 Ca 參與碳酸化反應
- (2)此過程初使碳酸化是忽略的
- (3)過程中並無將有意義之重量由於過濾此動作而造成損失

$$\delta_{Ca} (\%) = \frac{\frac{CO_2 (wt\%)}{100 - CO_2 (wt\%)} \times \frac{MW_{Ca} (kg / mol)}{MW_{CO_2} (kg / mol)}}{Ca_{total} (kg / kg)} \times 100 \dots\dots\dots(eq\ 3-2)$$

其中：

δ_{Ca} : CO₂ 轉換率 [%]

MW_{Ca} : 鈣分子量 [40kg/mol]

MW_{CO₂} : 二氧化碳分子量 [44kg/mol]

Ca_{total} : 試樣鈣總含量

第四章 結果與討論

4-1 物性與組成成分分析

4-1-1 預備實驗—矽酸鹽礦石及中鋼轉爐石碳酸化反應性比較

本研究中選取了蛇紋石、鈣矽石及中鋼轉爐石做為碳酸化反應之實驗試樣，蛇紋石為含鎂矽酸鹽礦石，鈣矽石為含鈣矽酸鹽礦石，並選擇其具洩力之試樣做最佳化反應條件之探討，中鋼轉爐石則為煉鋼之廢棄物，在此探討其資源化再應用之可行性。

圖 4-1 為碳酸化反應前後之蛇紋石 TGA 曲線比較圖。曲線 1 為未碳酸化反應前，曲線 2 為進行碳酸化反應後。由曲線 1 可看出在溫度區間於 600°C 至 800°C 有一重量損失，這是由於蛇紋石之化學式中含有羥基，造成其重量損失，若是礦石中未含羥基者則加熱至 850°C 則不會有此重量損失，且所含水分及可熱分解之不純物質佔重量百分率百分之一以內。曲線 2 之碳酸化反應條件為：壓力 1250psig、溫度 150°C 、顆粒粒徑小於 $44\mu\text{m}$ 、液固比 10g/g，反應時間 2 小時。理論上來說蛇紋石進行碳酸化作用時會有碳酸鎂的生成，由圖結果顯示曲線 1 與曲線 2 差異性不大，顯示蛇紋石進行碳酸化後幾乎沒有碳酸鎂形成。重量損失是由於蛇紋石本身含有羥基，造成此現象產生。

圖 4-2 為碳酸化反應前後之鈣矽石 TGA 曲線比較圖，曲線 1 為未碳酸化反應前，曲線 2 為碳酸化反應後。由曲線 1 可看出在溫度區間於 650°C 至 850°C 有一重量損失，這是由於鈣矽石原本含有之碳酸鹽結晶，造成其重量損失，若是礦石中未含碳酸鹽產物者則加熱至 850°C 則不會有此重量損失，且所含水分及可熱分解之不純物質佔重量百分率百分之一以內。曲線 2 之碳酸化條件為：壓力 1250psig、溫度 150°C 、顆粒粒徑小於 $44\mu\text{m}$ 、液固比 10 g/g，反應時間 2 小時。理論上來說鈣矽石進行碳酸化作用時會有碳酸鈣的生成，由圖結果顯示曲線 1 與曲線 2 差異極大，表示鈣矽石進行碳酸化反應效果佳，而其中重量損失是由於 CaO 和 CO_2 反應形成之碳酸鈣又受熱分解為 CaO 及 CO_2 。

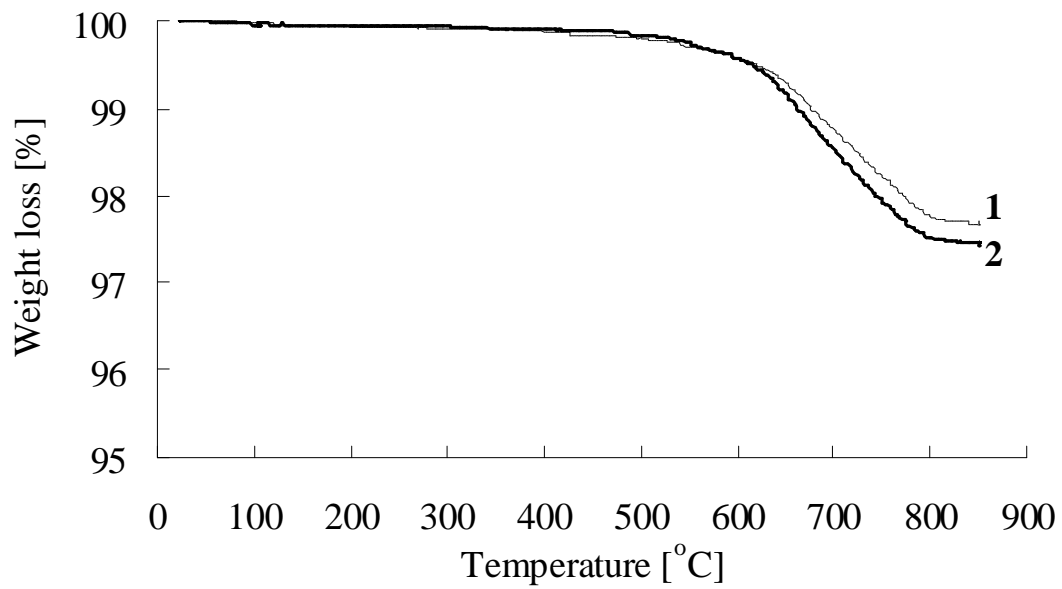


Figure 4-1. TGA curve of fresh and carbonated serpentine.
Carbonation conditions : P=1250psig ; T=150°C
t=2hours ; particle size<44μm ; L/S=10g/g
curve 1 : fresh serpentine
curve 2 : carbonated serpentine

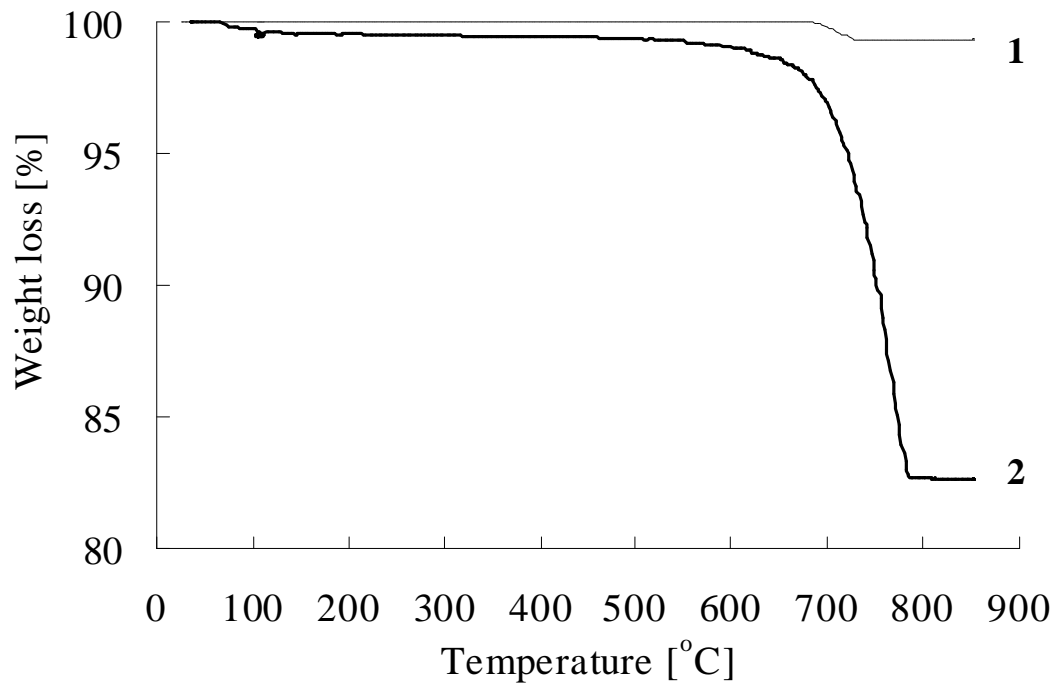


Figure 4-2. TGA curve of fresh and carbonated wollastonite.
Carbonation conditions : P=1250psig ; T=150°C
t=2hours ; particle size<44μm ; L/S=10g/g.
curve 1 : fresh wollastonite.
curve 2 : carbonated wollastonite.

圖 4-3 為碳酸化反應前後之中鋼轉爐石TGA曲線比較圖，曲線1為未進行碳酸化反應前，曲線2為已進行碳酸化反應後。由曲線1可看出在溫度區間於0^oC至850^oC皆無重量損失，這是由於中鋼爐石經過了高溫爐850^oC兩個小時之熱處理，轉爐石內之雜質及結晶皆因受熱而分解變為氧化態狀態。曲線2之碳酸化條件為：壓力1250psig、溫度150^oC、顆粒粒徑小於44 μ m、液固比10 g/g，反應時間2小時。爐石其組成成分有CaO、MgO及Fe₂O₃，上述氧化物皆會與二氧化碳進行碳酸化作用，但氧化鈣成分占多數(約37%)，故本研究只針對氧化鈣部分探討其CO₂轉換率，理論上中鋼爐石進行碳酸化作用時會有碳酸鈣的生成，由圖可知曲線1與曲線2差異極大，顯示中鋼爐石進行碳酸化反應效果佳，而其中重量損失是由於CaO和CO₂反應形成之CaCO₃受熱分解。

三種試樣(蛇紋石、鈣矽石、中鋼轉爐石)經過碳酸化反應測試後，發現鈣矽石及中鋼爐石在經TGA分析後，有較大之重量損失，代表其碳酸化反應效果佳，鈣矽石在地球上的分布廣且含量豐富同時亦有文獻指出鈣矽石碳酸化反應速率大於含鎂之矽酸鹽礦石。中鋼轉爐石則是煉鋼之廢棄物，若可多加利用爐石達到二氧化碳減量，同時亦達到資源化效果。故本研究選定鈣矽石及中鋼轉爐石進行碳酸化反應研究，試圖找出最佳化碳酸化反應途徑。

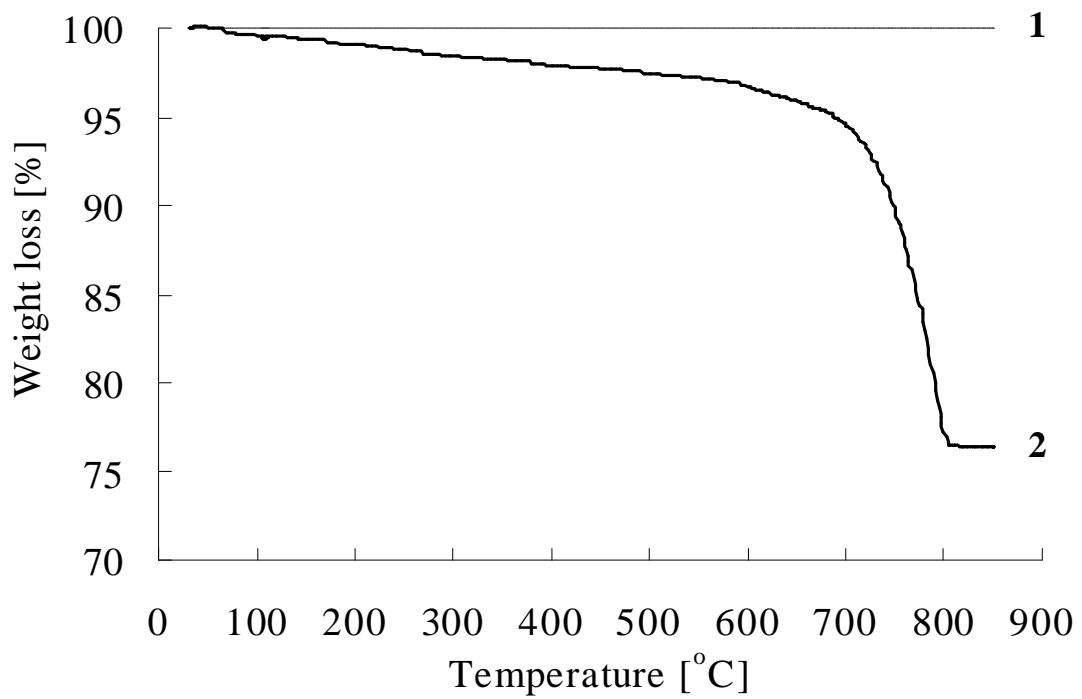


Figure 4-3. TGA curve of fresh and carbonated BOF slag.
Carbonation conditions : P=1250psig ; T=150°C
t=2hours ; particle size<44µm ; L/S=10g/g.
Curve 1 : fresh BOF slag.
Curve 2 : carbonated BOF slag.

4-1-2 粒徑分析

蛇紋石及中鋼轉爐石之粒徑分析值列於表 4-1，由表 4-1 結果顯示蛇紋石粒徑皆偏小，約13~20 μm ，蛇紋石之硬度約在3~5，硬度並不大，故做粒徑分析時，因為攪拌之緣故，使得原本之粒徑因攪拌研磨作用造成所測出之粒徑值偏小。中鋼爐石粒徑在88~105 μm 其粒徑分析值偏大，53~66 μm 及<43 μm 所測出之粒徑值偏小。比較劉 (2001)針對鈣矽石做粒徑分布，其大粒徑之粒徑分析值亦偏大，小粒徑之粒徑分析皆偏小，與中鋼爐石有相同之現象。

4-1-3 密度測量

本研究使用礦石及中鋼轉爐石經過研磨與篩分後，分為三種粒徑之礦石及轉爐石其粒徑分布由密度測量儀(Micromeritics Accu 113)測量其真實密度(true density)，其所測量之值列於 Table 4-1 中。從 Table 4-1 結果顯示蛇紋石真實密度約2.8 m^2/g ，中鋼爐石密度約3.65 m^2/g 。蕭 (2000)針對六種不同礦石分別為鈣矽石、橄欖石、滑石、蛇紋石、正長石，鈉長石，測量其真實密度及孔隙體積可推算出孔隙度(porosity)，發現矽酸鹽礦石顆粒的孔隙度都小於0.03，顯示矽酸鹽礦石結構緻密，幾乎無孔隙存在。

Table 4-1 Mean diameter and true density and BET surface areas of serpentine and BOF(basic oxygen furnace) slag.

Material	Mean diameter (μm)	True density (g/cm^3)	BET surface area (m^2/g)
Serpentine (88~125 μm)	20.29	2.8274 \pm 0.0016	12.55 \pm 0.013
Serpentine (53~62 μm)	14.63	2.8150 \pm 0.0031	12.75 \pm 0.014
Serpentine (<44 μm)	13.30	2.8814 \pm 0.0020	13.38 \pm 0.015
BOF slag (88~125 μm)	134.40	3.7709 \pm 0.0014	0.6114 \pm 0.001
BOF slag (53~62 μm)	39.94	3.6873 \pm 0.0021	1.451 \pm 0.0024
BOF slag (<44 μm)	14.98	3.5057 \pm 0.0014	2.788 \pm 0.0050

4-1-4 比表面積測定

本研究使用礦石及中鋼轉爐石經過研磨與篩分後，分為三種粒徑之礦石及轉爐石其粒徑分布由比表面積測定儀(Micromeritics ASAP 2010)測量其比表面積(BET surface areas)，其所測量之值列於Table 4-1 中。由其結果顯示矽酸鹽礦石及中鋼爐石之比表面積隨粒徑的縮減而增大，但總體來說其比表面積值皆不大，應證矽酸鹽礦

石及中鋼爐石皆為非多孔性物質。

4-1-5 成分分析

本研究使用礦石(蛇紋石、鈣矽石)及中鋼轉爐石經過研磨與篩分後，進行成分分析鑑定，分析結果如Table 4-2 及 Table 4-3 所示。由結果顯示，中鋼爐石主要成分為CaO、MgO、及Fe₂O₃，還有部份之SiO₂。蛇紋石之主要成分為MgO及SiO₂還有部份之Fe₂O₃。鈣矽石之主要成分為CaO及SiO₂。比較兩種分析方法，在鈣矽石方面，其分析值差異不大。蛇紋石方面氧化鎂的成分部分有些差異，約差8%左右。中鋼爐石部分兩種分析值差異不大。

Table 4-2 Composition (wt. %) of BOF slag and serpentine and wollastonite(China steel)

Sample Component	BOF slag	serpentine	wollastonite
SiO ₂	11.70%	39.58%	52.82%
Al ₂ O ₃	3.91%	0.82%	0.35%
Na ₂ O	0.02%	0.01%	0.00%
K ₂ O	0.08%	0.00%	0.28%
MgO	10.36%	38.90%	0.93%
CaO	38.84%	0.16%	45.56%
TiO ₂	0.47%	0.00%	0.00%
Fe ₂ O ₃	32.80%	8.59%	0.00%
Total	98.18%	88.06%	99.94%

Table 4-3 Composition (wt. %) of BOF slag and serpentine and wollastonite(NTCRI).

Sample Component	BOF slag	serpentine	wollastonite
SiO ₂	11.45%	39.92%	52.09%
Al ₂ O ₃	4.12%	0.82%	0.52%
Na ₂ O	0.00%	0.00%	0.00%
K ₂ O	0.08%	0.09%	0.28%
MgO	11.68%	46.36%	1.38%
CaO	36.65%	0.00%	45.50%
TiO ₂	0.43%	0.02%	0.02%
Fe ₂ O ₃	30.91%	8.36%	0.22%
Total	95.31%	95.56%	100.00%

4-2 鈣矽石與CO₂之碳酸化反應

4-2-1 反應時間效應 [Reaction Time Effect]

為探討使用粒徑小於44 μ m之鈣矽石於反應壓力1250psig的條件下，反應溫度150°C對CO₂吸收達平衡所需的時間。故對1、2、4、6小時之反應後之鈣矽石進行TGA分析其CO₂吸收量，其TGA分析曲線如圖 4-4 所示，由500°C至850°C之TGA分析重量損失可計算二氧化碳轉換率。而其，反應時間對CO₂轉換率圖如圖 4-5 所示。由圖 4-5可看出，隨著反應時間的增加，轉換率越高，在反應時間6小時其轉換率可達到99%。其結果亦顯示，反應時間4小時之後，其碳酸化速率變得較緩慢，這是由於在碳酸化過程中CO₂溶解所形成之碳酸根離子與Ca²⁺形成CaCO₃結晶會沉澱於鈣矽石表面，且時原本在鈣矽石之表面釋出Ca²⁺所形成之SiO₂層皆覆蓋於鈣矽石表面，抑制Ca²⁺之繼續釋出，此兩種因素皆會影響鈣離子之溶出速率，故造成碳酸化速率降低，而此結果顯示，反應6小時後CO₂之碳酸化到達平衡。

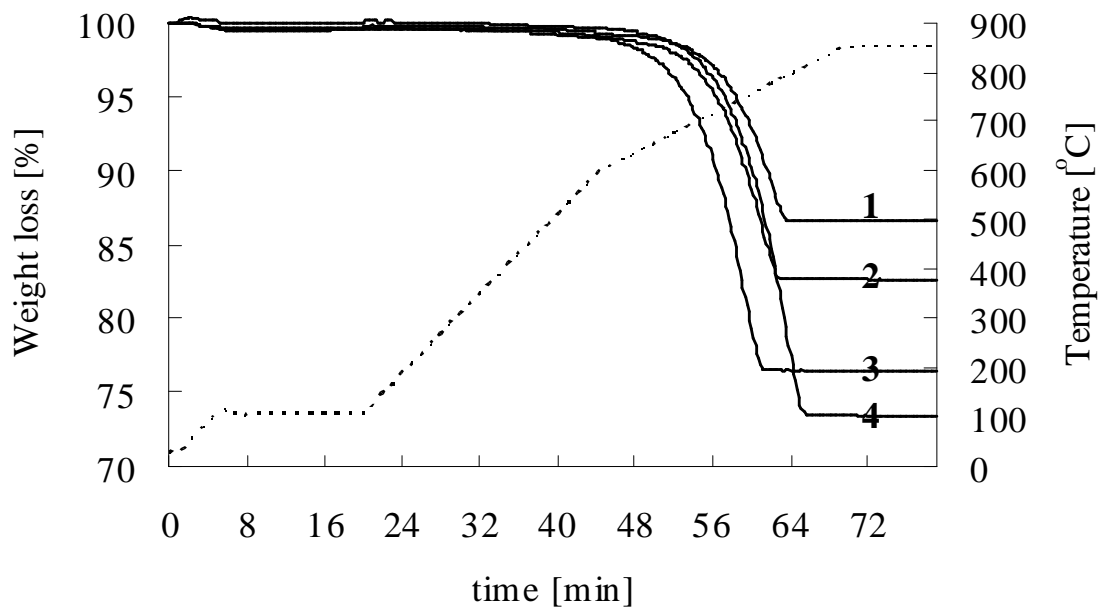


Figure 4-4. TGA curve of carbonated wollastonite at different reaction time.
 (Carbonation conditions : P=1250psig ; T=150°C ; particle size<44μm ; L/S=10g/g. Curve 1 : 1 h. Curve 2 : 2 h. Curve 3 : 4 h. Curve 4 : 6 h.)

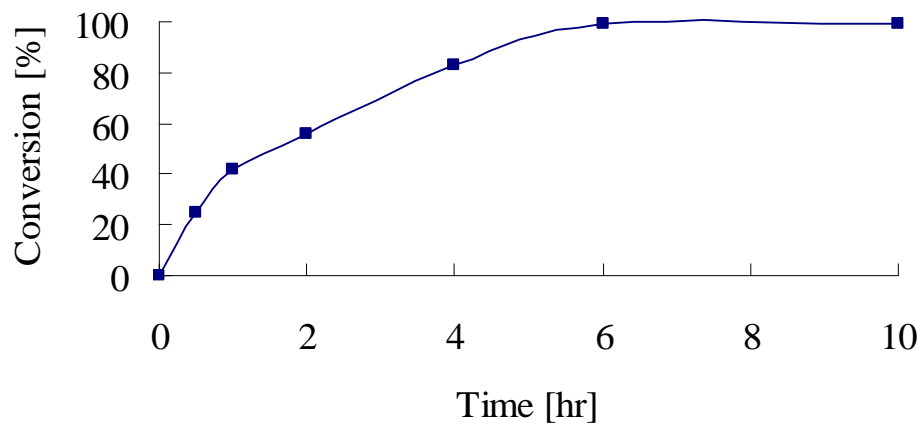


Figure 4-5. Influence of reaction time on the carbonation conversion of wollastonite.(Carbonation conditions : P=1250psig ; T=150°C ; particle size<44μm ; L/S=10g/g)

4-2-2 反應溫度效應 [Reaction Temperature Effect]

進一步探討反應之溫度與CO₂碳酸化之間關係，鈣矽石(<44 μm)，在反應壓力850 psig (未達超臨界狀態)之條件下，在反應溫度40 °C至150 °C區間，其反應後之TGA曲線如圖 4-6 所示，CO₂轉換率是隨著溫度上升而增加，其溫度對轉換率關係如圖 4-7 所示。溫度的升高雖會降低CO₂之溶解度，然於高壓狀態下此一影響較輕微，而提高溫度會增加鈣矽石中的鈣離子溶出速率，有效提升二氧化碳轉換率。溫度升高同時亦會增加碳酸化總體反應速率，故溫度越高，二氧化碳轉換率越高。

Gerdemann et al. (2002) 以橄欖石及蛇紋石為實驗試樣，在150atm壓力、室溫至250°C之溫度下、反應時間1小時進行碳酸化反應，其研究結果顯示，橄欖石在185 °C達到最高之CO₂轉換率，蛇紋石在155 °C達到最佳效果，但過了185 °C及155 °C之後其轉換率並不會因溫度升高而增加，而是降低，他們推論原因有二：一是溫度升高使得CO₂溶解度降低；二是高溫情況下達到thermodynamically而不利於碳酸化反應之進行。

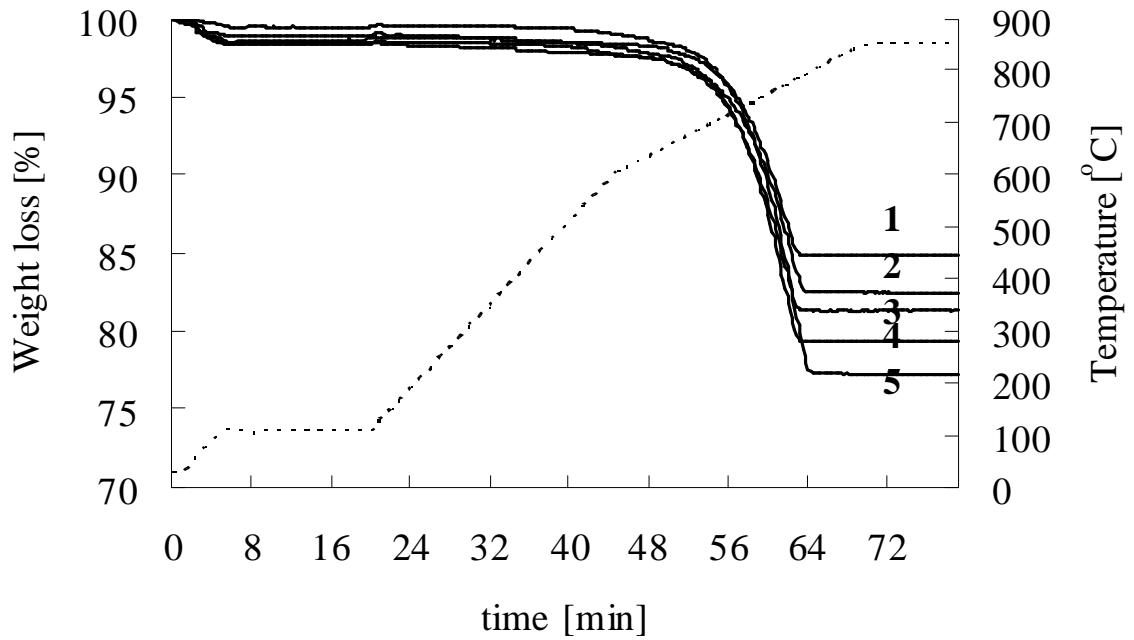


Figure 4-6. TGA curve of carbonated wollastonite at different reaction temperatures.(Carbonation conditions : P=850psig ; t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g)

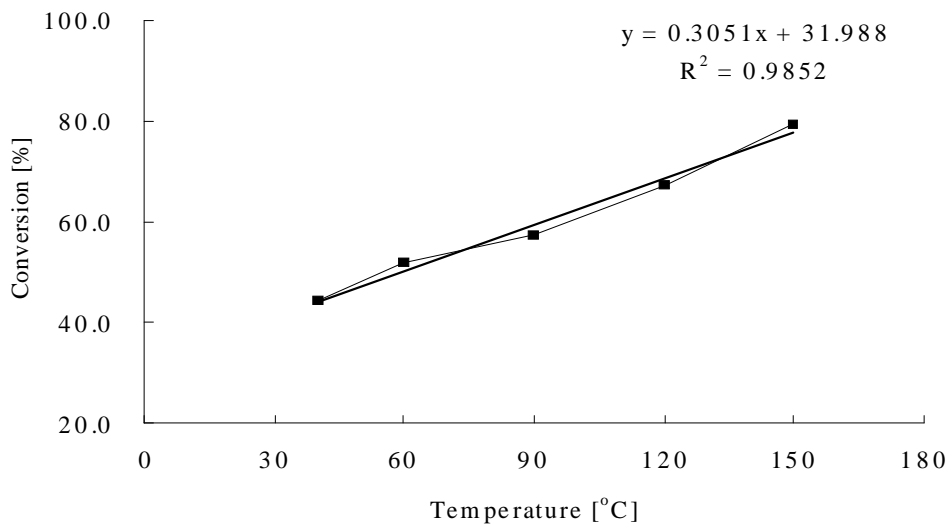


Figure 4-7. Influence of temperature on the carbonation conversion of wollastonite.(Carbonation conditions : P=850psig ; t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g.)

4-2-3 反應壓力效應 [Reaction Pressure Effect]

針對反應壓力之影響可分為未達超臨界狀態與超臨界狀態來討論

1. 未達超臨界狀態

鈣矽石($<44 \mu\text{m}$)，在反應壓力650psig及850psig條件下，在不同反應溫度 40°C 、 60°C 、 90°C 、 120°C 、 150°C 條件下進行探討，由TGA分析之 500°C 至 850°C 之重量損失可計算 CO_2 之轉換率。壓力650psig及壓力850psig之轉換率比較如圖 4-8所示。由圖 4-8 可看出，650psig及850psig其轉換率大小相差並不大，850psig在不同溫度下之轉換率皆比650psig來的高。

Zhenhao Duan et al. (2003) 研究不同溫度及不同壓力下二氧化碳在純水中之溶解度實驗結果加以探討壓力範圍從1bar至2000bar，溫度從 0°C 至 260°C 之 CO_2 溶解度，其所提供之數據經由內插法可得650psig及850psig之 40°C ~ 150°C 之各溶解度如表 4-5。在相同壓力下二氧化碳溶解度隨著溫度的增加而減小，亦即，然而因為溫度的效應而使 Ca^{2+} 之釋出速率大幅增加，使得轉換率是隨著溫度而升高的。

Table 4-4 Carbon dioxide solubility of 650 psig and 850 psig in water.

壓力 (psig)	T(K)				
	313.15	333.15	363.15	393.15	423.15
650	0.8530	0.6037	0.4452	0.372	0.3342
850	0.9968	0.7314	0.5517	0.4703	0.4336

2. 超臨界狀態

鈣矽石($<44 \mu\text{m}$)，在反應壓力1250psig及1650psig超臨界壓力狀態條件下，在不同反應溫度(40°C 、 60°C 、 90°C 、 120°C 、 150°C)條件下進行探討 CO_2 之碳酸化結果，由 500°C 至 850°C 之TGA分析之重量損失可計算 CO_2 轉換率。壓力1250psig及1650psig之轉換率比較如圖 4-9 所示。由結果發現反應溫度低於 90°C 時，反應壓力1650psig之轉換率皆大於反應壓力1250psig，但溫度大於 90°C 時反應壓力1250psig反應速率增加在溫度 120°C 時轉換率達到最高；反之，反應壓力1650psig在 90°C 轉換率達到最高，而後，轉換率隨溫度增高而下降。在礦石碳酸化法反應中，礦石溶出離子之速率為其轉化率控制步驟，根據林 (2001) 探討矽酸鹽類礦石之溶解，礦石溶解速率會隨溫度上升而增加，且固定溫度下，溶解度隨氫離子之濃度增加而變快。

比較未達超臨界狀態與超臨界狀態之 CO_2 之轉換率，結果顯示未達超臨界狀態

之轉換率是隨溫度升高而增加，達超臨界狀態在1250psig壓力下在90°C溫度達到最佳轉換率，但在增加其溫度其轉換率隨著下降。在1650psig壓力下，溫度為120°C達到最佳轉換率，但在增加其溫度其轉換率隨著下降。

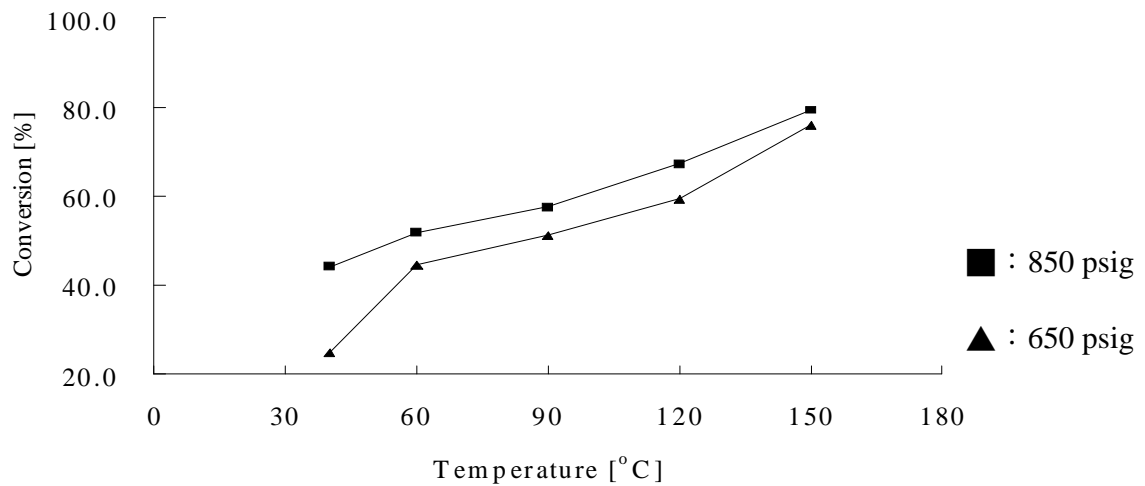


Figure 4-8. Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of wollastonite.

Carbonation conditions : t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g

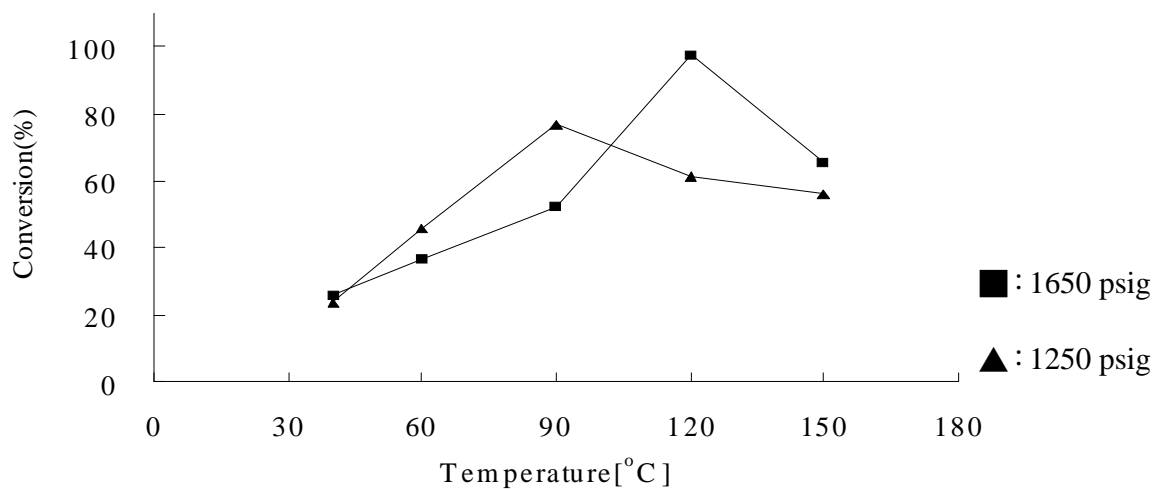


Figure 4-9. Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of wollastonite.

Carbonation conditions : t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g

4-2-4 粒徑大小效應 [Particle Size Effect]

鈣矽石(<44 μm 及88~125 μm)，在反應壓力850 psig、反應溫度40°C、60°C、90°C、120°C、150°C條件下進行探討，由500°C至850°C之TGA分析之重量損失可計算CO₂轉換率。粒徑小於44 μm 及粒徑介於88~125 μm 之轉換率其比較如圖 4-10 所示。由結果顯示粒徑小於44 μm 之各溫度之轉換率皆大於88~125 μm 粒徑範圍之轉換率。且發現在60°C~90°C轉換率增加趨勢較為平緩，90°C~150°C之轉換率趨勢有加快的現象。將鈣矽石經過研磨的動作，可使顆粒粒徑減小，同時增加了反應之比表面積，在反應動力學中，比表面積為影響總體反應之重要因素，粒徑越小代表可反應之比表面積越大，換言之所得到之轉換率也會更好。由4-1節物性與成分分析可知，88~125 μm 之比表面積為0.37m²/g，<44 μm 之比表面積0.52m²/g。卓(2000)進行矽酸鹽礦物溶解速率快慢之研究，發現礦石平均粒徑越大，其溶解速率越小，Ca²⁺溶出速率為碳酸化速率之決定步驟，應證粒徑越大轉換率越小。針對兩組實驗數據作回歸分析，88~125 μm 之轉換率曲線之斜率約為0.35，<44 μm 之轉換率曲線斜率為0.31顯示此二組轉換率增加趨勢相近。再將此兩組數據，發現低於90°C時其轉換率小粒徑約為大粒徑2倍，高於90°C之後約為1.45倍。

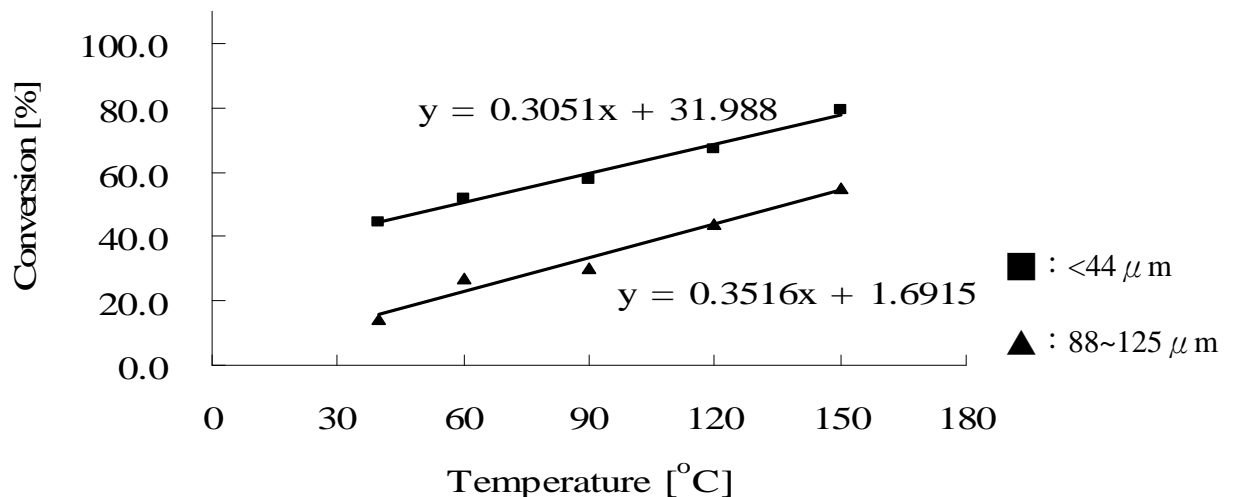


Figure 4-10. Influence of particle size on the carbonation conversion of wollastonite.(Carbonation conditions : P=850psig ; T=150°C ; t=2h ; L/S=10g/g.)

4-2-5 攪拌速率效應 [Stirring Rate Effect]

鈣矽石($<44\mu\text{m}$)，在反應壓力850psig、反應溫度 150°C 條件下，反應時間2小時，改變其攪拌速率分別為0[不轉]、35、50。由 500°C 至 850°C 之TGA重量損失可計算轉換率。不同攪拌速率下之轉換率比較如圖 4-11 所示。由結果顯示三者轉換率差異並不大，卓 (2000)研究發現攪拌速率矽酸鹽礦物溶解速率之影響很小。再發現轉速功率0與轉速功率35其轉換率相差有10%左右，但轉速功率35與轉速功率50轉換率約差5%，推測此反應系統在低攪拌速率下，不管是處於固液相或者是氣液相的邊界層 [boundary layer]變為決定反應速率的主要因子(例：鈣離子由鈣矽石溶出至純水中時)。

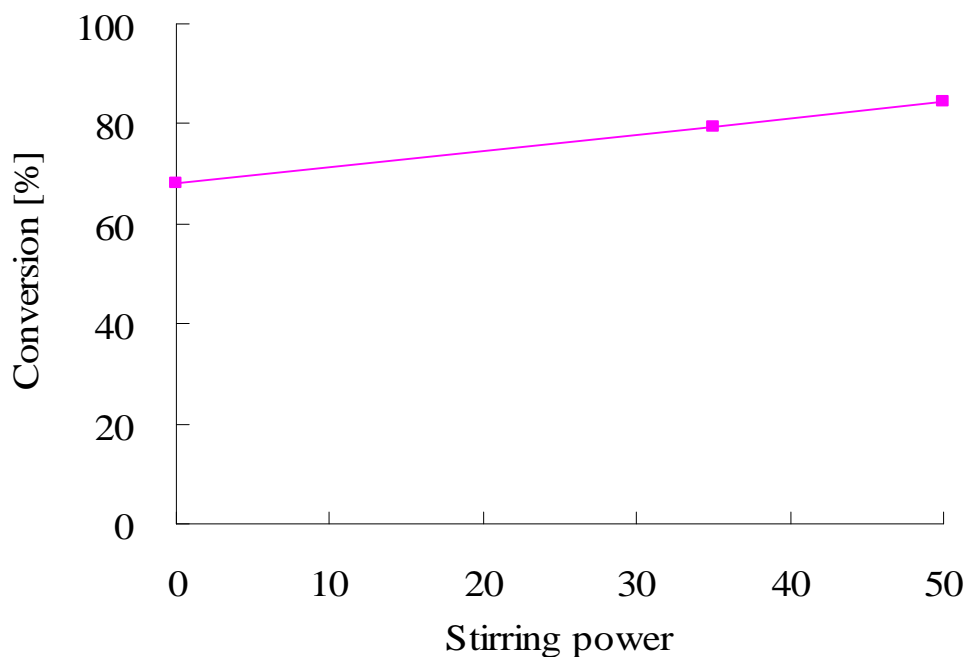


Figure 4-11. Influence of stirring power on the carbonation conversion of wollastonite.(Carbonation conditions : P=850psig ; T= 150°C ; t=2h ; particle size $<44\mu\text{m}$; L/S=10g/g.)

4-2-6 液固比大小效應 [Liquid to Solid Ratio Effect]

鈣矽石($<44\mu\text{m}$)，在反應壓力850 psig、反應溫度 150°C 條件下，反應時間2小時，改變其液固比分別為5 g/g、10 g/g、20 g/g。由 500°C 至 850°C 之TGA分析之重量損失可計算 CO_2 轉換率。不同液固比下之轉換率比較如圖 4-12 所示。由圖結果可顯示，液固比對於轉換率的影響甚低，並不會因為液固比的增加使的轉換率增加，推測增加超純水比例並不會增加鈣離子溶出速率，故轉換率也不會因此而升高，相同的情形亦出現在下列研究報告中(Huijgen et al. 2006)。

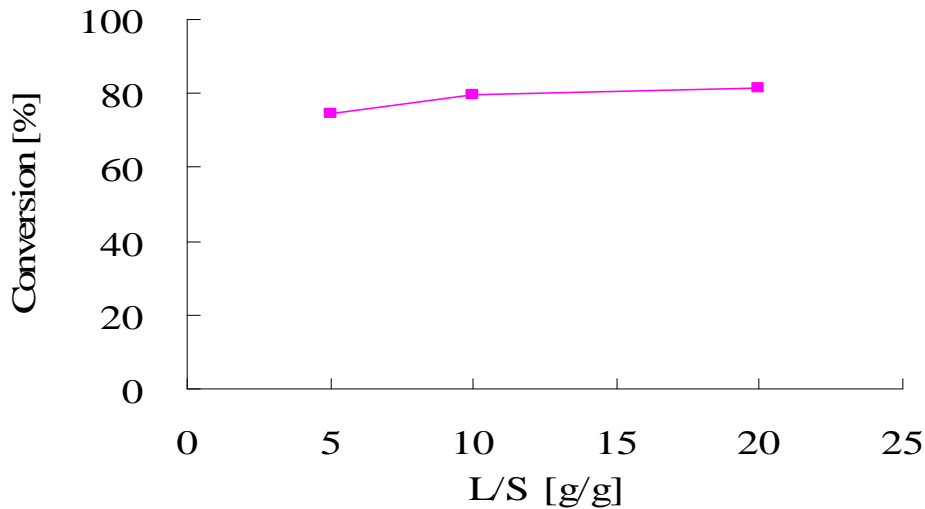
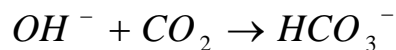
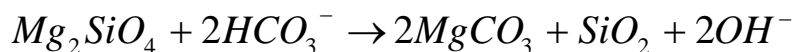


Figure 4-12. Influence of liquid to solid ratio on the carbonation conversion of wollastonite.(Carbonation conditions : P=850psig ; T=150°C ; t=2h ; particle size<44μm.)

4-2-7 漿液成份改變 [Slurry Composition Effect]

鈣矽石(<44 μm)，在反應壓力850 psig、反應時間2小時，改變其漿液成分，將原本使用之去離子水，改為NaHCO₃(1M)，並在不同溫度下進行碳酸化反應，由500°C至850°C之TGA分析之重量損失可計算CO₂轉換率，其CO₂轉換率由圖 4-13 所示。O`Conner et al. (2001) 以橄欖石及蛇紋石為實驗試樣，在不同組成之溶液(NaHCO₃/NaCl)在超臨界二氧化碳下進行碳酸化反應，反應方程式如下：



其研究結果顯示，使用改質漿液之碳酸化效果明顯優於使用去離子水為漿液之碳酸化效果。起因之NaHCO₃功能為緩衝溶液，可使反應環境pH值穩定且維持於鹼性環境(碳酸化效果：鹼性>酸性(O`Conner et al. (2000))，而NaCl可提供Cl⁻，可加速Mg²⁺由鎂矽酸鹽礦石溶出速率，離子溶出速率為碳酸化反應速率之決定步驟。由以上研究成果延伸，為探討漿液改質若應用於含鈣矽酸鹽礦石是否可改善其轉換率，這是吾人所必須了解，由圖 4-13 結果顯示，使用1M之NaHCO₃漿液組成其轉換率皆低於使用去離子水為漿液組成之轉換率，故含鈣矽酸鹽礦石使用改質漿液組成並不會改善其CO₂轉換率。

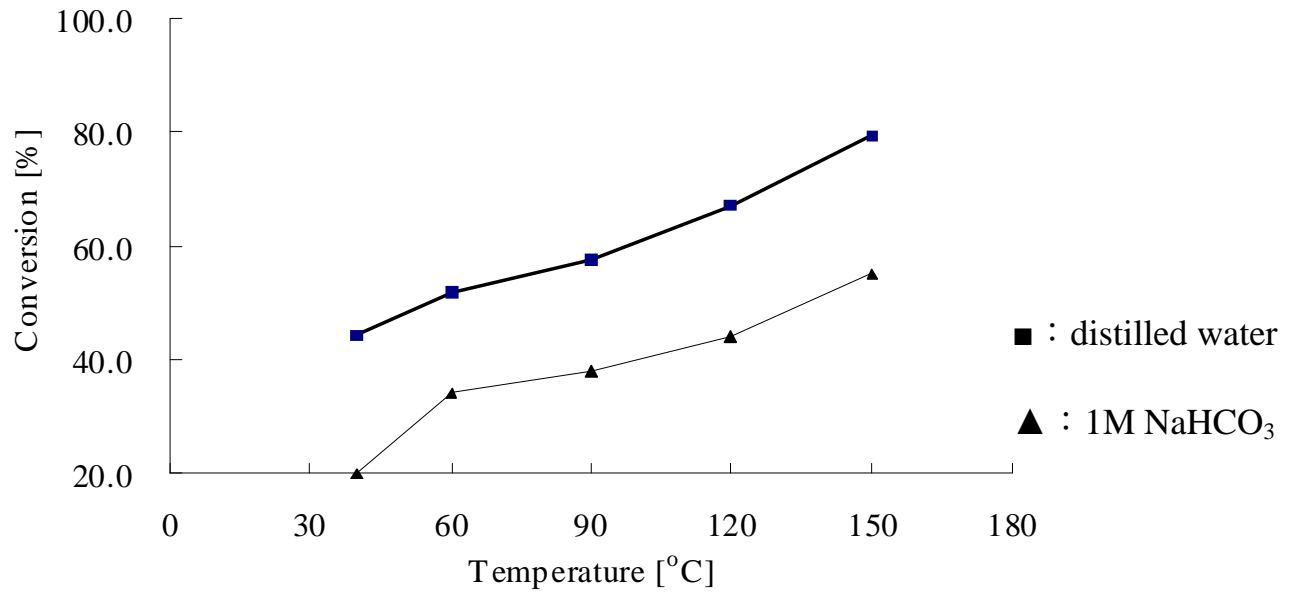
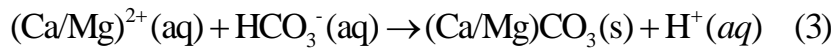
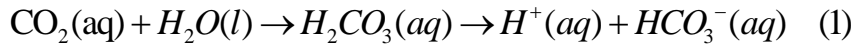


Figure 4-13. Influence of slurry composition on the carbonation conversion of wollastonite.(Carbonation conditions : P=850psig ; T=150°C ; t=2h ; particle size<44μm.)

4-2-8 鈣矽比與漿液組成效應[Ca/Si Ratio and Slurry Composition Effect]

根據先前的實驗發現改變漿液組成為 1M NaHCO₃ 並不能提升轉換率，反而抑制了 Ca²⁺ 溶出，可由反應機制來看：



在第(1)式中碳酸解離的碳酸氫根於第(3)式中，和(Ca/Mg)²⁺反應生成碳酸鈣/鎂；本來漿液組成改為 NaHCO₃ 的目的就是要增加 HCO₃⁻ 的量已達成更多的碳酸鈣/鎂沉澱，然而碳酸化反應的速率決定步驟卻是鈣鎂離子的溶出，即反應式(2)，因此光是加入更多的 HCO₃⁻ 是不夠的，根據勒薩特列原理，(1)式中的 HCO₃⁻ 越多反而使 H⁺ 不易形成而影響反應(2)的進行。因此，可藉由加入 H⁺ 來幫助鈣鎂溶出，或許可有效地提升轉換率，實驗結果如圖 4-14：

可發現鈣矽石漿液組成為NaHCO₃時確實降低了轉換率，經過加入0.1M HCl後似乎改善了此抑制現象，轉換率有回升的情形，但整體還是比用水的轉換率來的低。

由於此實驗是添加純氧化鈣調配不同鈣矽比再進行漿液組成改變之探討，可信度較高，且發現鈣矽比越高，轉換率自然越明顯提升。

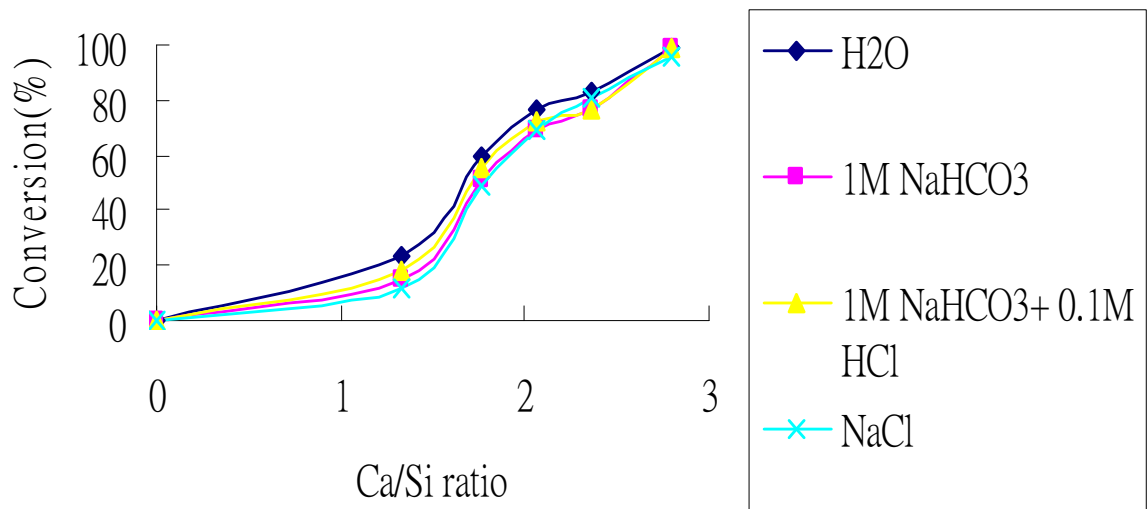


Figure 4-14 Influence of Ca/Si ratio and slurry composition on the carbonation conversion of wollastonite. (Carbonation conditions : P=650psig ; T=40°C ; t=2h ; particle size<44 μ m.)

4-2-9 酸添加效應[Acid Added Effect]

由於改變漿液組成時加入0.1M HCl可以改善轉換率，吾人想要了解酸的添加是否真的有助於轉換率的提昇。

針對鈣矽石($<44\ \mu\text{m}$)，反應壓力為650psig，反應時間2小時，漿液成分為去離子水，在不同溫度(40°C、60°C、90°C、120°C、150°C)加入0.1M HCl進行碳酸化實驗，實驗結果如圖4-15。

結果顯示，在較低溫下(40°C、60°C)時加入0.1M HCl對轉換率的影響較小，但仍有提升的趨勢，當溫度達90°C以上時，發現轉換率明顯提升，原因為酸的添加增加了 H^+ 離子濃度，而將鈣矽石中的 Ca^{2+} 溶出，由於 Ca^{2+} 溶出乃是碳酸化反應的速率決定步驟，因此在加入少量的酸不使pH劇烈下降，但又提高 Ca^{2+} 溶出機會，可以使轉換率有一定的提升。

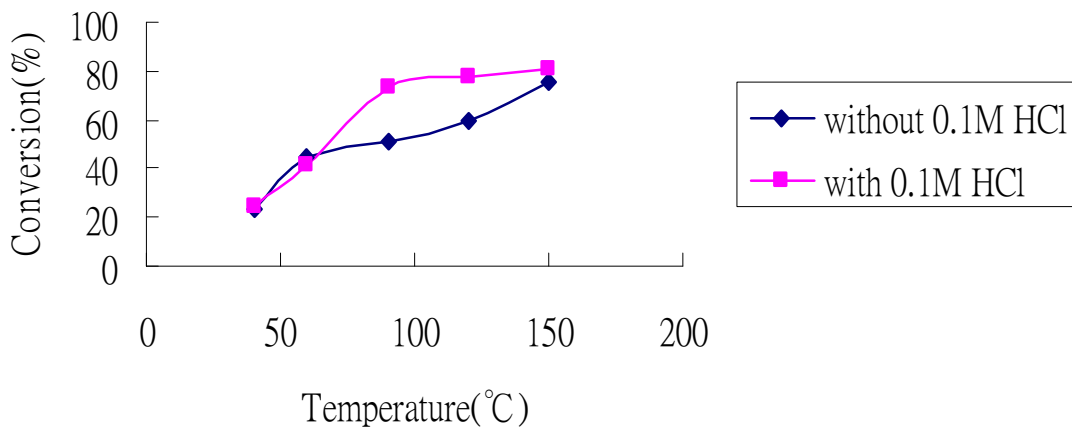


Figure 4-15 Influence of acid added on the carbonation conversion of wollastonite. (Carbonation conditions : P=650psig ; t=2h ; particle size $<44\ \mu\text{m}$.)

4-2-10 反應前後之SEM圖片

圖 4-16 (I).為粒徑小於44 μm 鈣矽石未進行碳酸化反應前的電子顯微鏡照片,可以發現未反應前大部分的鈣矽石都為層狀之長方條顆粒。圖 4-16 (II).為850psig、40 $^{\circ}\text{C}$ 、2小時進行碳酸化後之SEM圖,圖4-17(I)為850psig、90 $^{\circ}\text{C}$ 、2小時進行碳酸化後之SEM圖,圖4-17(II)為850psig, 150 $^{\circ}\text{C}$ 、2小時進行碳酸化後之SEM圖。比較可發現鈣矽石在經過碳酸化反應後,原有的長方條顆粒減少,而立方體形的顆粒卻明顯增加,推論鈣矽石溶於去離水中時,因 Ca^{2+} 溶出造成其晶形破壞故使的長方條顆粒減少,圖中立方體顆粒可判斷為碳酸化反應所產生之碳酸鈣,並且以方解石的型態生成,其他柱狀或長方條狀的顆粒,可能是反應後所產生之二氧化矽及未反應之鈣矽石。圖 4-18 (I).為粒徑範圍88~125 μm 鈣矽石未進行碳酸化反應前的電子顯微鏡照片,與圖 4-16 (I)作對比,發現其長條狀顆粒形狀較大,圖 4-18(II)是碳酸化反應過後之SEM圖。

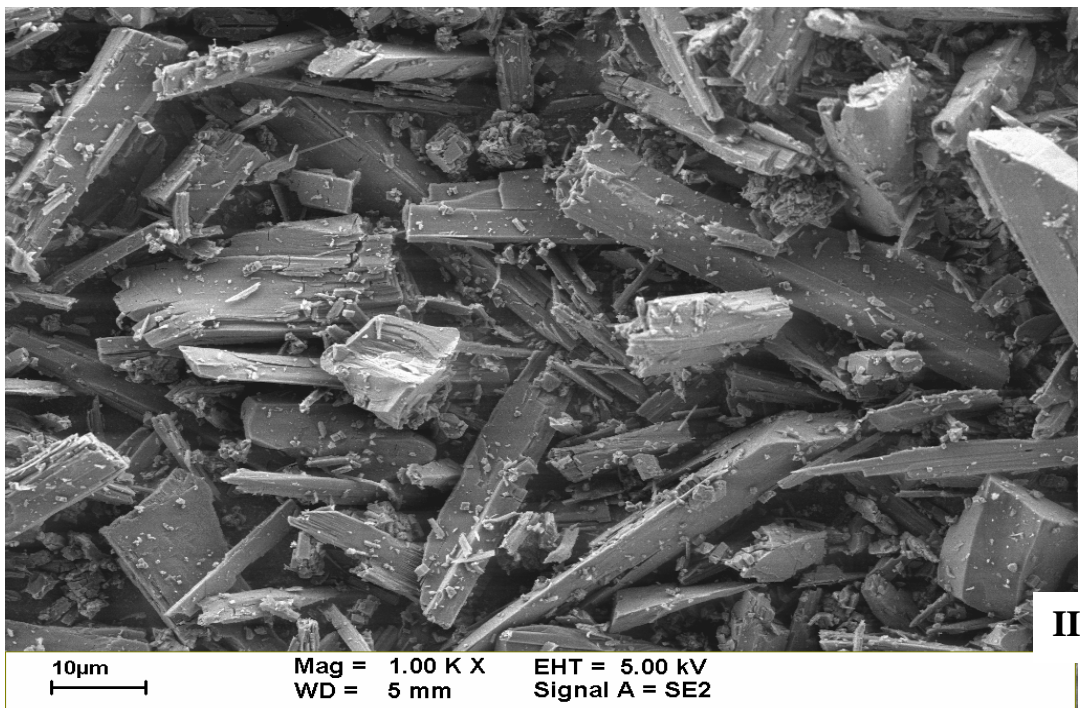
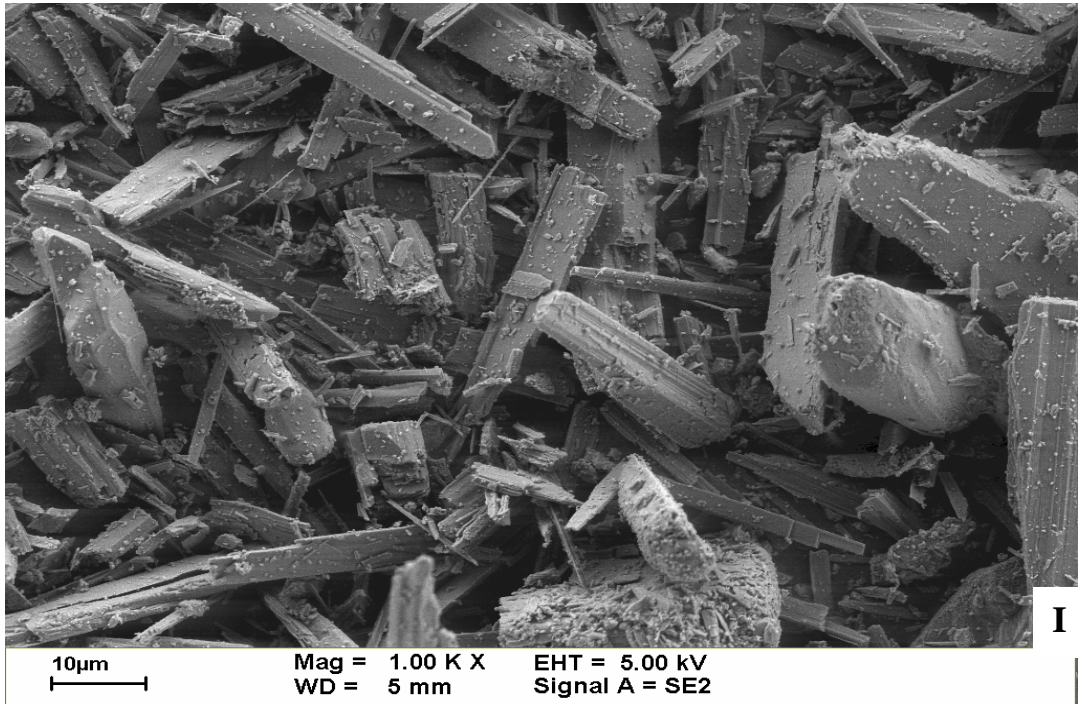


Figure 4-16. Scanning electron micrographs.

(I) untreated wollastonite (<44µm).

(II) Wollastonite (<44µm) reacted at P=850 psig, T=40°C, t=2h, L/S=10g/g.

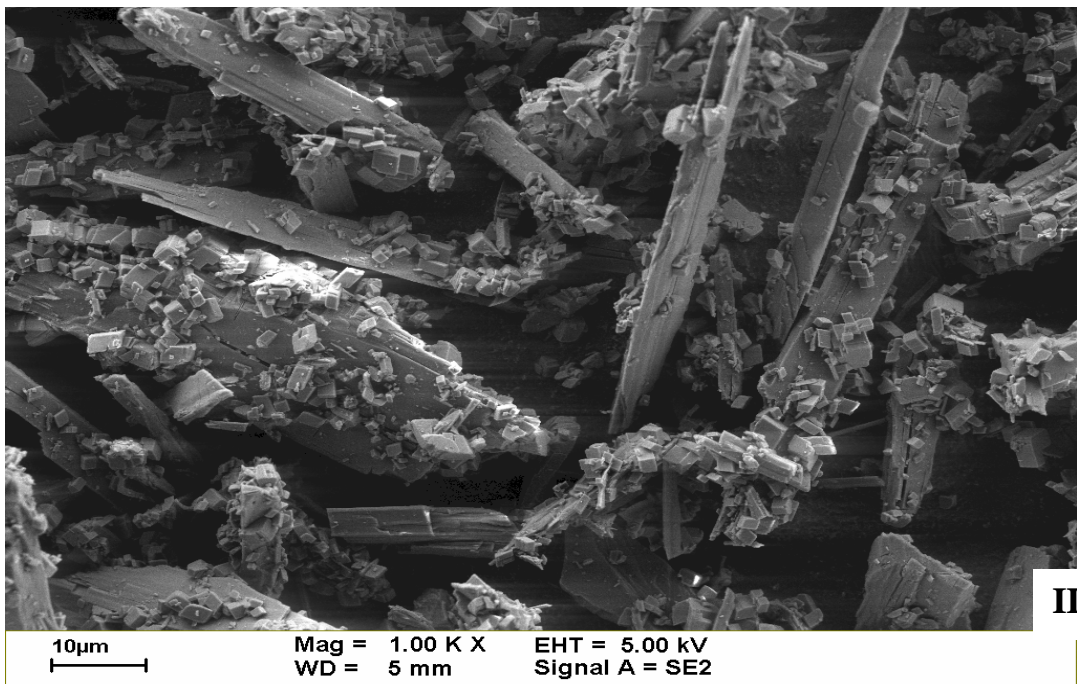
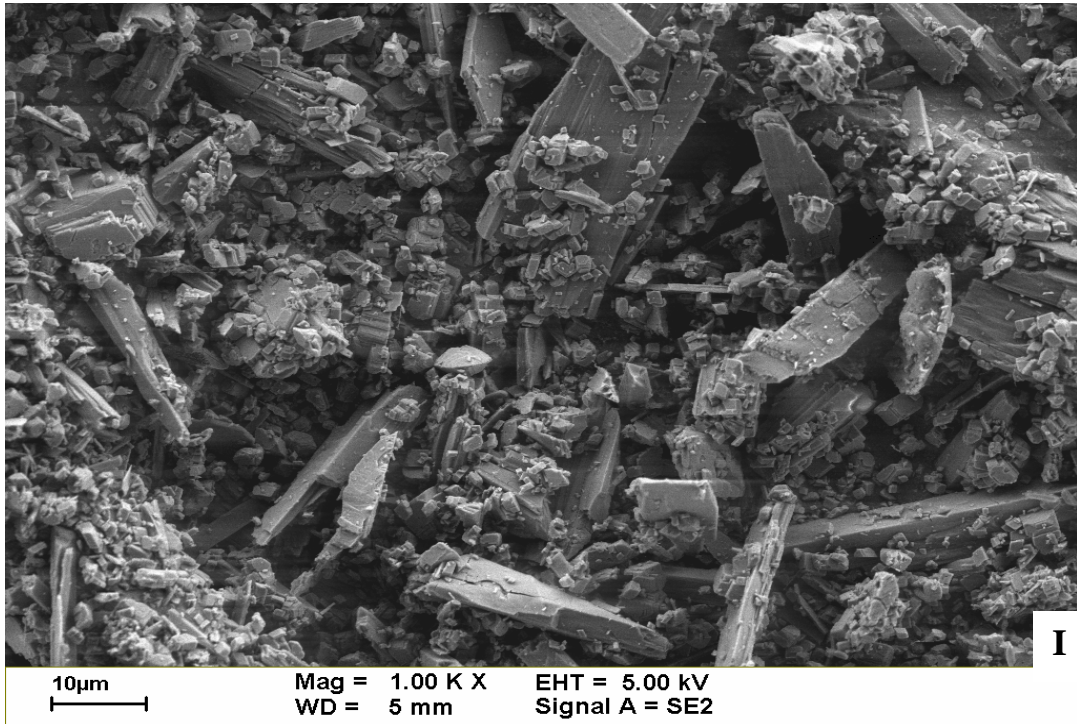


Figure 4-17. Scanning electron micrographs.

- (I) Wollastonite (<44μm) reacted at P=850 psig, T=90°C, t=2h, L/S=10g/g
- (II) Wollastonite (<44μm) reacted at P=850 psig, T=150°C, t=2h, L/S=10g/g

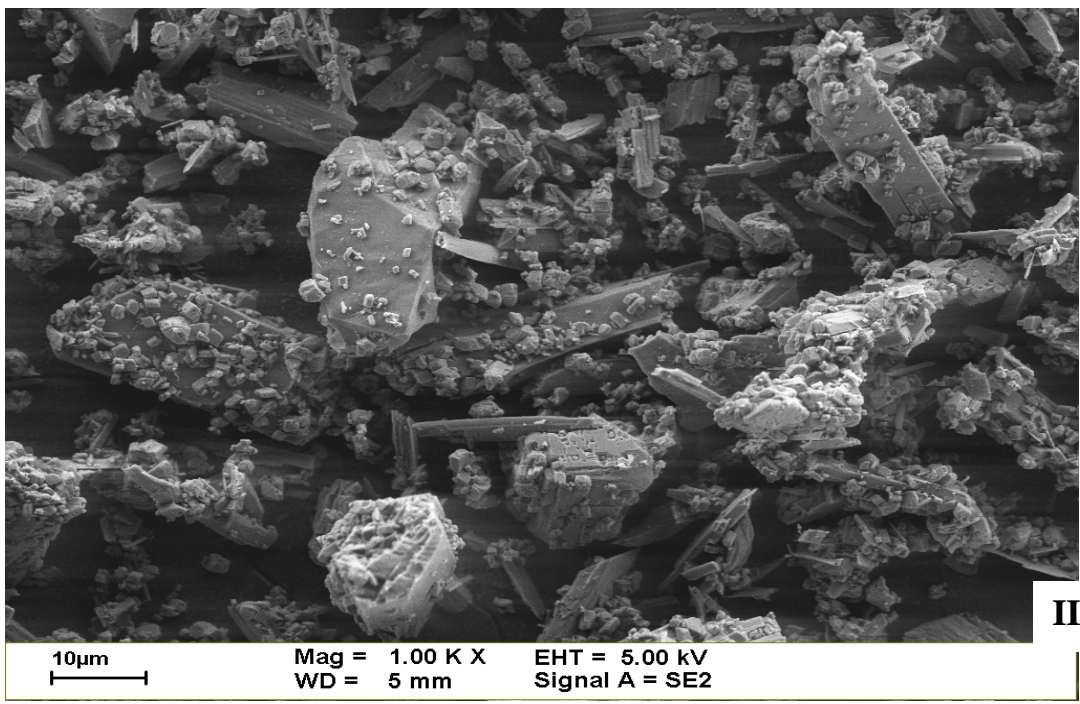
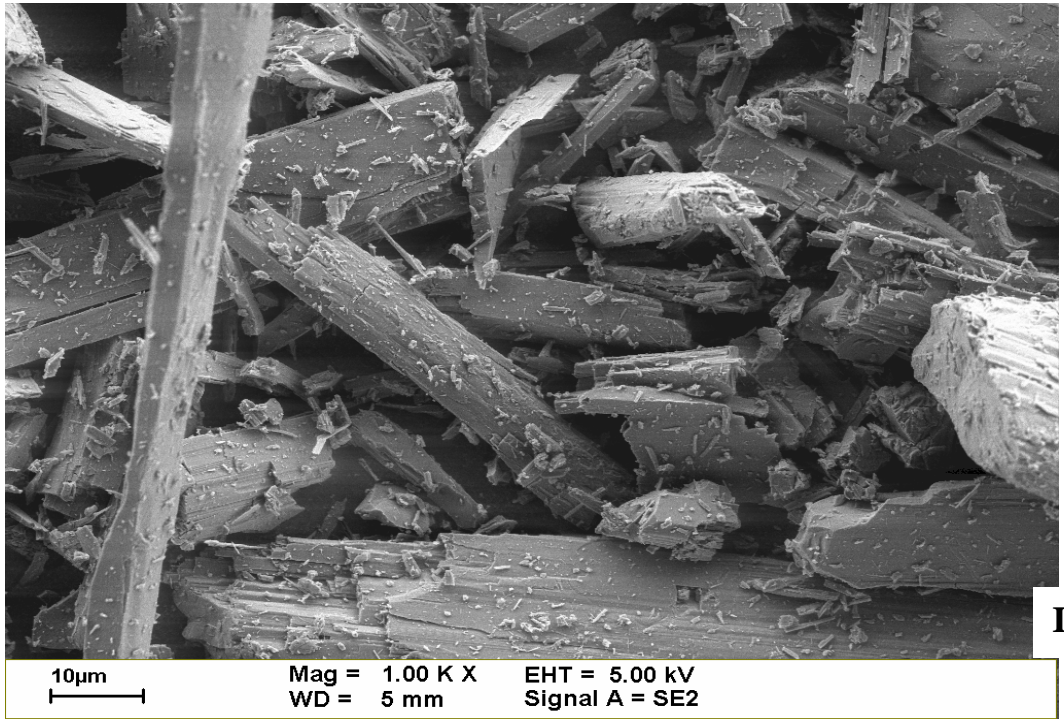


Figure 4-18. Scanning electron micrographs.

(I) Untreated wollastonite (88~125µm)

(II) Wollastonite (88~125µm) reacted at P=850 psig, T=150°C, t=2h, L/S=10g/g

4-2-11 反應前後之XRD繞射分析

為了更確定鈣矽石碳酸化反應形成之產物為 CaCO_3 ，分析其XRD繞射情況。圖 4-19 為鈣矽石(88~125 μm)反應前後之XRD曲線圖，紅色曲線為未反應前之試樣，黑色曲線為反應後之試樣。將曲線之尖峰值對照國際標準晶體繞射對照圖，鑑定其物種，發現 $2\theta=29.5^\circ$ 處對應之晶體 CaCO_3 ，明顯看出反應後其尖峰強度增加許多，故可確定形成之產物為 CaCO_3 。圖 4-20 為鈣矽石(<44 μm)反應前後之XRD曲線圖，紅色曲線為未反應前之試樣，黑色曲線為反應後之試樣。其結果與圖 4-19 大致相同，再比較兩圖之 29.5° 處之尖峰強度，發現小粒徑之鈣矽石強度大於粗粒徑之鈣矽石，這也驗證了小粒徑鈣矽石之轉換率優於粗粒徑鈣矽石之轉換率。

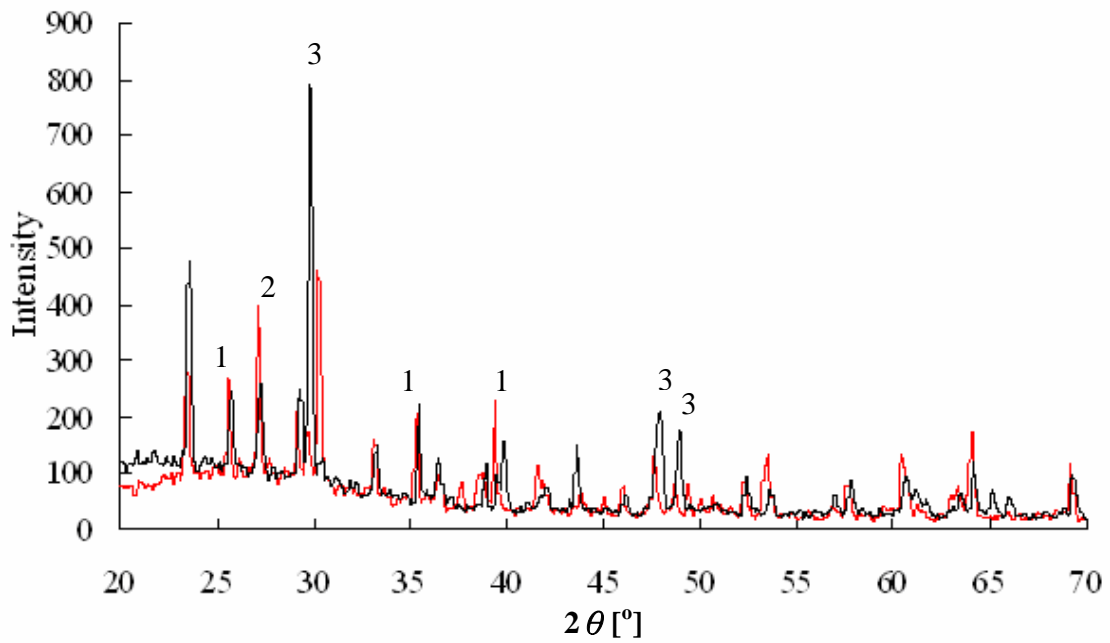


Figure 4-19. XRD spectra for both fresh and carbonated wollastonite with peak identifications.

Red line = fresh wollastonite(88~125 μ m)

Black line = carbonation wollastonite(850 psig, 150°C, 88~125 μ m, 2 hours, L/S=10g/g)

1 = CaSiO_3

2 = SiO_2

3 = CaCO_3

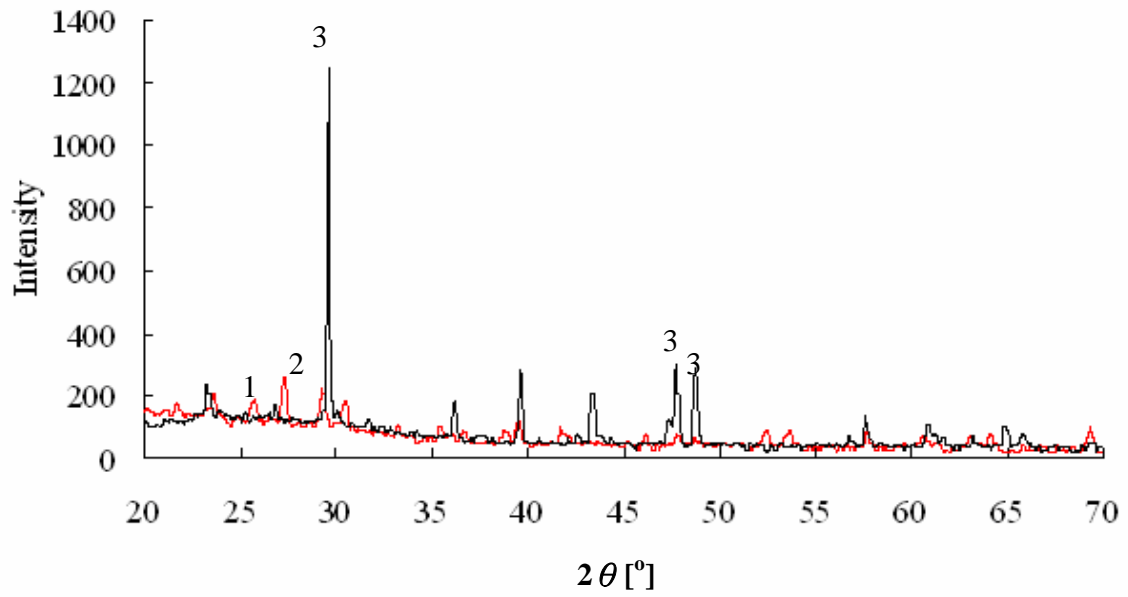


Figure 4-20. XRD spectra for both fresh and carbonated wollastonite with peak identifications.

Red line = fresh wollastonite(<44 μ m)

Black line = carbonation wollastonite(850 psig, 150°C, <44 μ m, 2 hours, L/S=10g/g)

1 = CaSiO₃

2 = SiO₂

3 = CaCO₃

4-3 中鋼轉爐石與CO₂之碳酸化反應

4-3-1 反應時間效應 [Reaction Time Effect]

為探討使用粒徑小於44 μm 之中鋼轉爐石於反應壓力1250psig的條件下，反應溫度150°C對CO₂吸收達平衡所需的時間。故對1、2、4、6小時之反應後之中鋼轉爐石進行TGA分析其CO₂吸收量，其TGA分析曲線如圖 4-21 所示，由500°C至850°C之TGA分析重量損失可計算二氧化碳轉換率。而其，鈣矽石及中鋼轉爐石反應時間對CO₂轉換率之比較如圖 4-22 所示。由圖 4-22 結果顯示，隨著反應時間的增加，轉換率越高，在兩者反應時間6小時其轉換率可達到99%。6小時後兩者之CO₂之碳酸化皆到達平衡。Huijgen et al. (2006)研究報告指出於進行碳酸化反應產生之碳酸鈣沉澱，其本身成為一沉澱主體供之後產生之碳酸鈣寄宿，故已沉澱之碳酸鈣會幫助碳酸化反應速率加快。

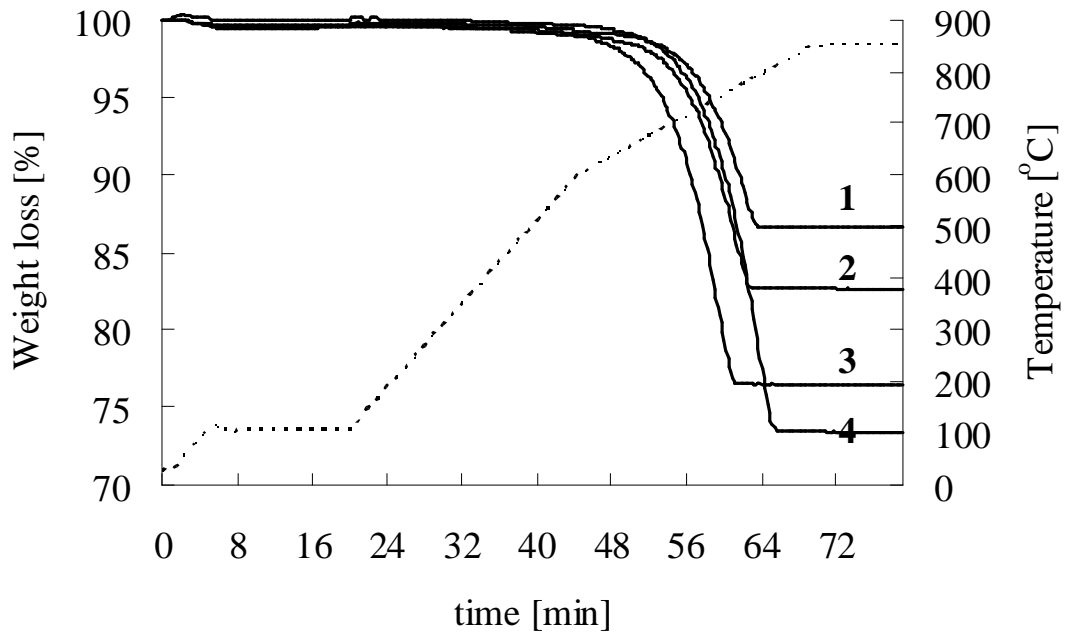


Figure 4-21. TGA curve of carbonated BOF slag at different reaction time.
 (Carbonation conditions : P=1250psig ; T=150°C ; particle size<44μm ; L/S=10g/g. Curve
 1 : 1 h. Curve 2 : 2 h. Curve 3 : 4 h. Curve 4 : 6 h.)

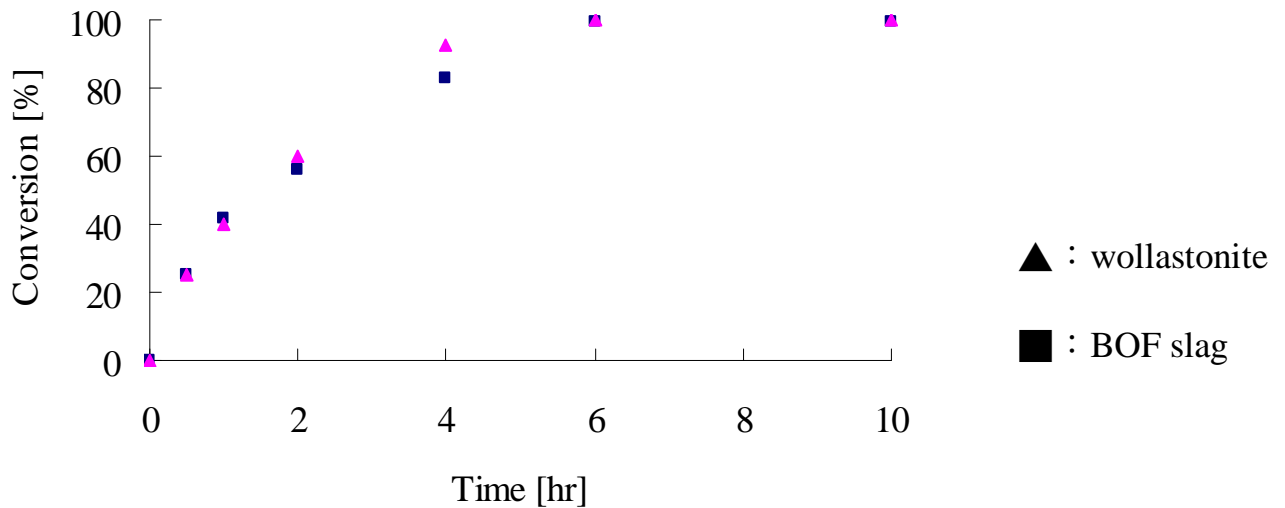


Figure 4-22. Influence of reaction time on the carbonation conversion of wollastonite
 and BOF slag.(Carbonation conditions : P=1250psig ; T=150°C ;
 particle size<44μm ; L/S=10g/g)

李 (2005)根據 first-order model (Slawomir et al., 1998)如式 4-3 所示，但此模式並沒有考慮到快慢反應之關係，於是將其修正建置出修正 model 如式 4-4 所示。其中，C 為在某反應時間所對應剩餘未反應之轉換率[%]；C₀ 為 100%；t 為反應時間；F 為快反應消耗因子；k_R 為一階快反應速率常數[min^{-1}]；k_S 為一階慢反應速率常數[min^{-1}]。

$$-r_C = \frac{dC}{dt} = k_D C \dots\dots\dots(\text{eq 4-3})$$

$$C = C_0 \cdot \{F \cdot e^{-k_R \cdot t} + (1-F) \cdot e^{-k_S \cdot t}\} \dots\dots\dots(\text{eq 4-4})$$

表 4-5 修正 model 計算出 k_R、k_S、F 值。圖 4-23 為鈣矽石及中鋼爐石實驗值與模式值之比較，其中點代表實驗值，實線代表模式值。由結果顯示，鈣矽石進行碳酸化在 6 小時內接近線性反應，過 6 小時後呈現反應達到平衡，因其為線性反應，故鈣矽石之 F 值為 1 代表無快慢反應之差別，換言之，無 k_R、k_S 值分別。中鋼爐石亦有同樣情形。兩者材料之 R² 值皆達 0.99 以上，顯示模式預測值與實驗值相去不遠。

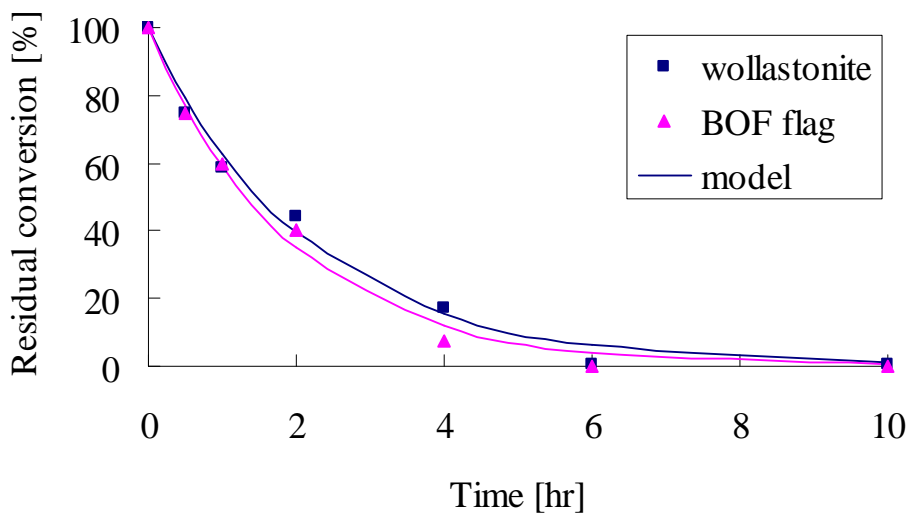


Figure 4-23 The predictive decay model at different reaction time.

Table 4-5 Carbonation constants for parallel first order reaction at different reaction time.

Material	F	k	R ²
Wollastonite	1.00	0.466	0.996
BOF slag	1.00	0.526	0.997

Model : $C = C_0 \cdot \{F \cdot e^{-k_R \cdot t} + (1-F) \cdot e^{-k_S \cdot t}\}$

4-3-2 反應溫度效應 [Reaction Temperature Effect]

進一步探討反應之溫度與CO₂碳酸化之間關係，中鋼爐石(<44 μm)，在反應壓力850 psig (未達超臨界狀態)的條件下，在反應溫度40 °C至150 °C區間，其反應後之TGA曲線如圖 4-24 所示，二氧化碳轉換率是隨著溫度上升而增加，而其，鈣矽石及中鋼轉爐石反應溫度對CO₂轉換率之比較如圖 4-25。溫度的升高雖然會降低CO₂之溶解度，然於高壓狀態下此一影響較輕微，而提高溫度會增加鈣矽石中的鈣離子溶出速率，有效提升二氧化碳轉換率。溫度升高同時亦會增加碳酸化總體反應速率，故溫度越高，二氧化碳轉換率越高。由結果顯示，中鋼爐石之各溫度轉換率亦皆大於鈣矽石，Huijgen et al.(2006)研究報告指出，溫度升高雖然可增加CO₂轉換率，但是超過最佳反應溫度，其轉換率隨溫度升高而降低。並不會因溫度持續升高，而使得轉換率越好。

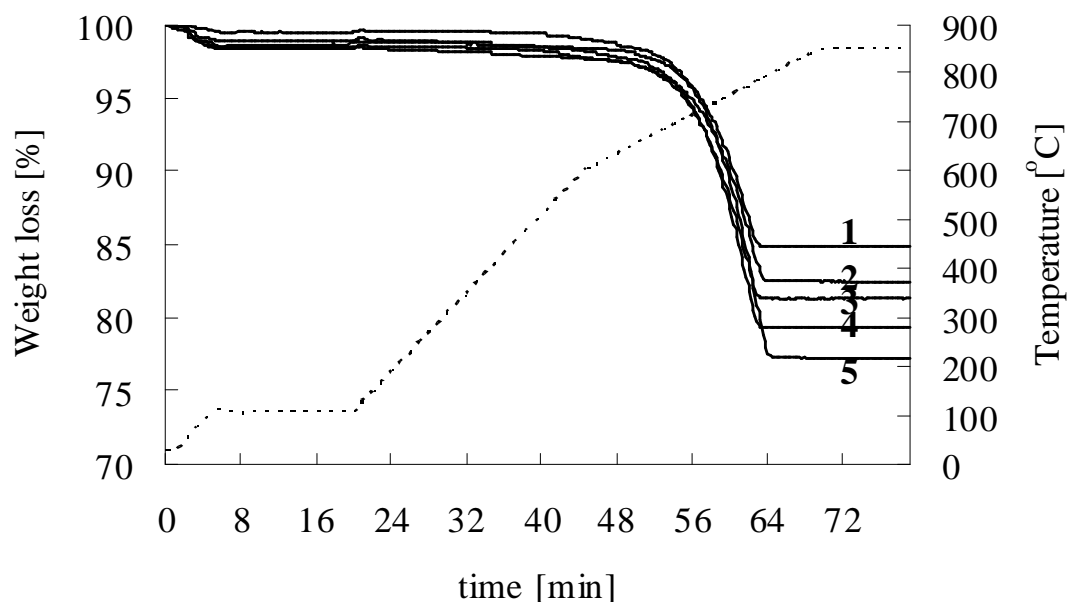


Figure 4-24. TGA curve of carbonated BOF slag at different reaction temperatures.(Carbonation conditions : P=850psig ; t=2h ; particle size<44μm ; L/S=10g/g)

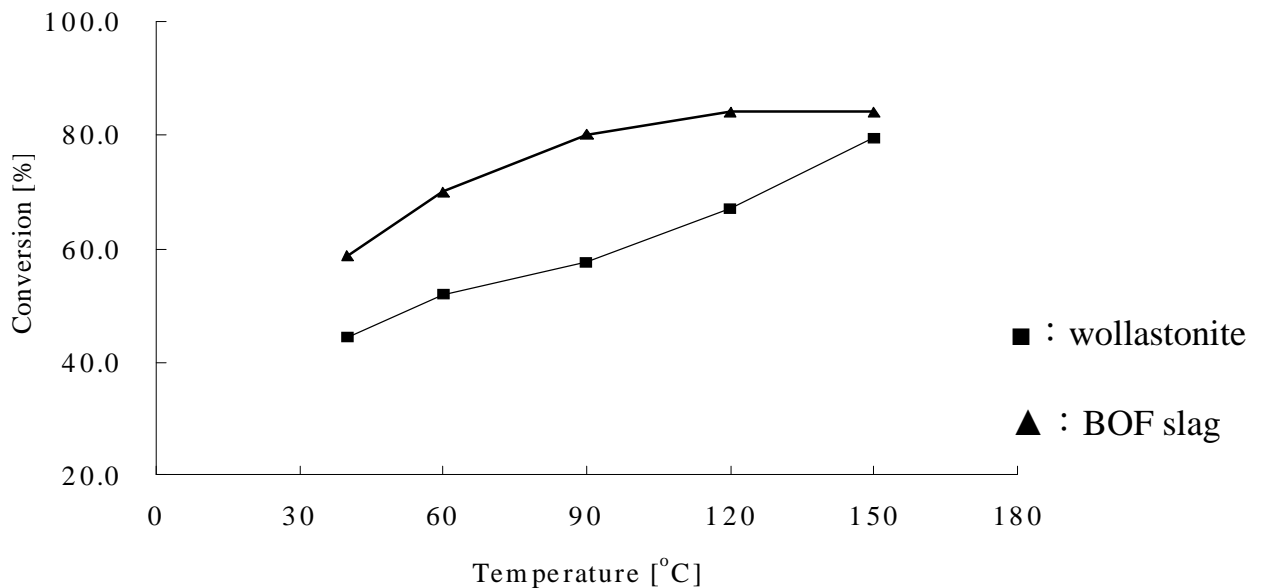


Figure 4-25. Influence of temperature on the carbonation conversion of BOF slag and wollastonite.(Carbonation conditions : P=850psig ; t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g.)

4-3-3 反應壓力效應 [Reaction Pressure Effect]

針對反應壓力之影響可分為未達超臨界狀態與超臨界狀態來討論

1. 未達超臨界狀態

中鋼爐石(<44 μ m)，在反應壓力 650psig 及 850psig 條件下，在不同反應溫度 40°C、60°C、90°C、120°C、150°C 條件下進行探討，由 TGA 分析之 500°C 至 850°C 之重量損失可計算 CO₂ 之轉換率。壓力 650psig 及 850psig 之轉換率比較如圖 4-26 所示。由圖 4-26 結果顯示，650psig 及 850psig 其轉換率大小相差並不大，不過 850psig 在不同溫度下之轉換率皆比 650psig 來的高。陳 (2003) 指出，壓力對於 CO₂ 轉換率影響甚低，溫度為主要之影響因子。

2. 超臨界狀態

中鋼爐石(<44 μ m)，在反應壓力 1250psig 及 1650psig 超臨界壓力狀態條件下，在不同反應溫度(40°C、60°C、90°C、120°C、150°C)條件下進行探討 CO₂ 之碳酸化結果，由 500°C 至 850°C 之 TGA 分析之重量損失可計算 CO₂ 轉換率。壓力 1250psig 及 1650psig 之轉換率比較如圖 4-27 所示。由結果發現溫度低於 90°C 時，反應壓力 1650psig 之轉換率皆大於反應壓力 1250psig，高於 90°C 時反應壓力 1250psig 反應速率增加在溫度 120°C 時轉換率達到最高；反之，反應壓力 1650psig 在 90°C 轉換率達到最高，而後，轉換率隨溫度增高而下降。此結果與鈣矽石情形相同，但兩者壓力之轉換率差異亦不大，驗證壓力對於碳酸化影響甚小。

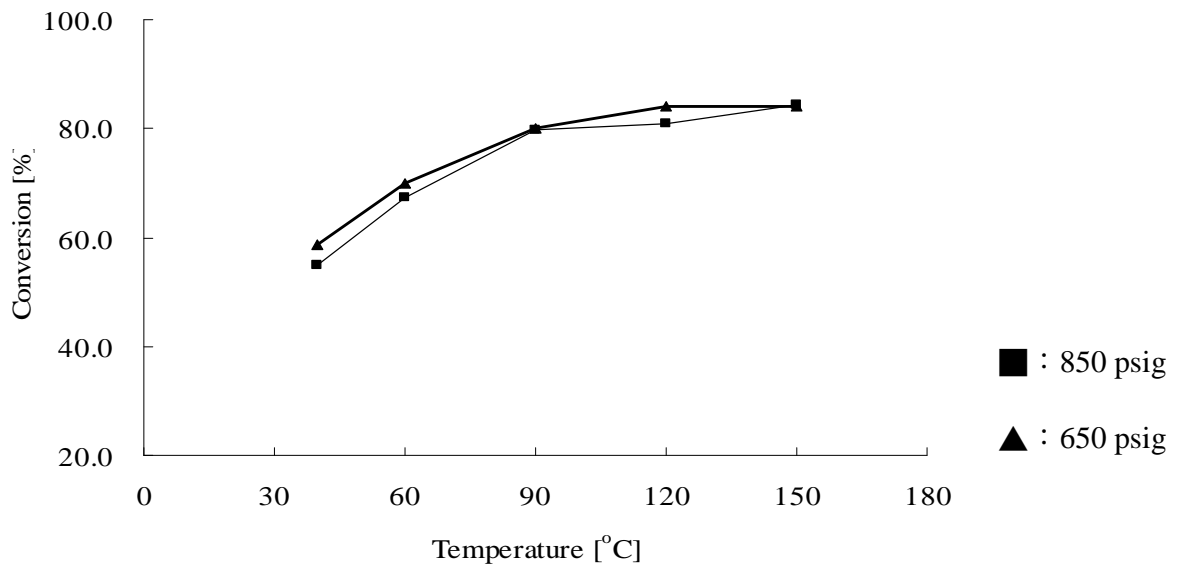


Figure 4-26. Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of BOF slag.

Carbonation conditions : t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g

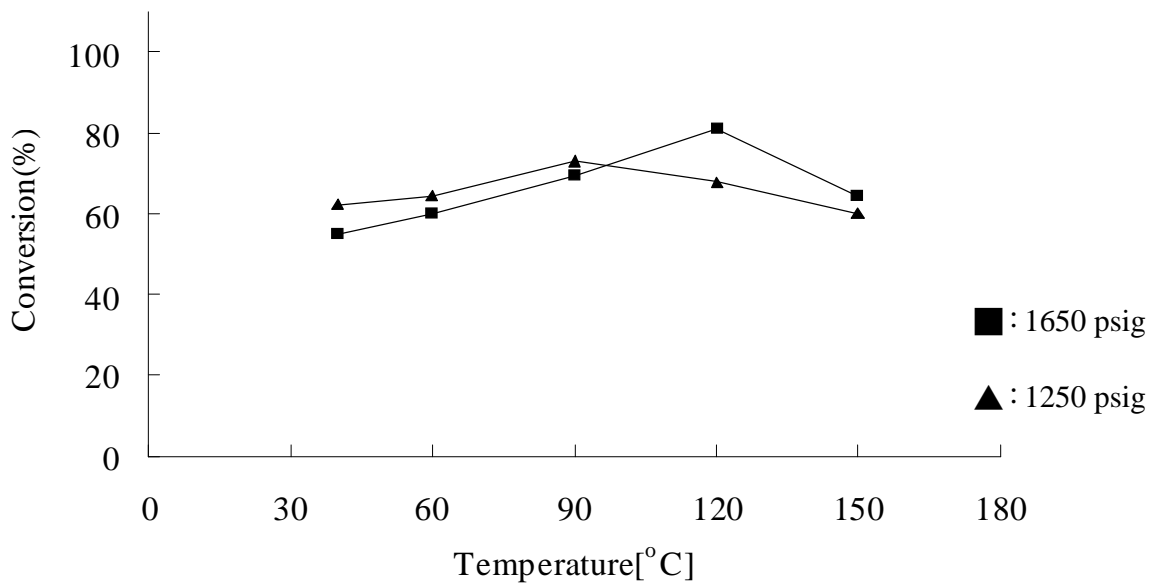


Figure 4-27. Influence of pressure and temperature on the carbonation conversion of BOF slag.

Carbonation conditions : t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g

4-3-4 粒徑大小效應 [Particle Size Effect]

中鋼爐石(<44 μm 及53~62 μm)，在反應壓力850 psig、反應溫度40°C、60°C、90°C、120°C、150°C條件下進行探討，由500°C至850°C之TGA分析之重量損失可計算CO₂轉換率。粒徑小於44 μm 及粒徑53~62 μm 之轉換率其比較如圖 4-28 所示。由結果顯示粒徑小於44 μm 之各溫度之轉換率與53~62 μm 相差不多。將中鋼爐石經過研磨的動作，可使顆粒粒徑減小，同時增加了反應之比表面積，在反應動力學中，比表面積為影響總體反應之重要因素，粒徑越小代表可反應之比表面積越大，換言之所得到之轉換率也會更好。由於中鋼爐石屬於非多孔性物質經過BET測量後53~62 μm 之比表面積為1.45 m²/g，<44 μm 之比表面積為2.78m²/g，再者由於兩粒徑間大小差異不大，使得碳酸化結果並無明顯差異。

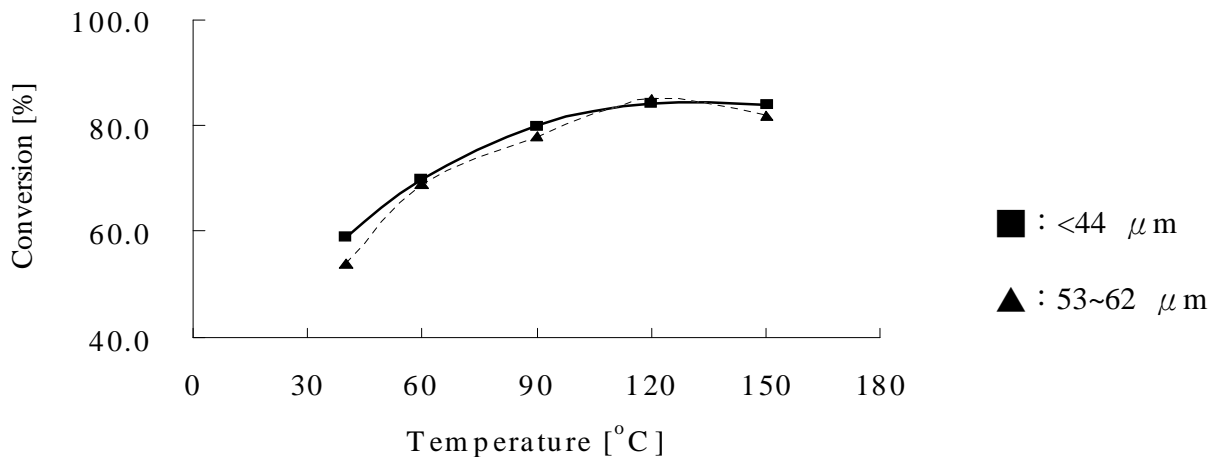


Figure 4-28. Influence of particle size on the carbonation conversion of BOF slag.(Carbonation conditions : P=850psig ; T=150°C ; t=2h ; L/S=10g/g.)

4-3-5 攪拌速率效應 [Stirring Rate Effect]

中鋼爐石(<44 μm)，反應壓力850psig、反應溫度150°C條件下，反應時間2小時，改變其攪拌速率分別為0[不轉]、35、50。由500°C至850°C之TGA重量損失可計算轉換率。不同轉速功率下之轉換率比較如圖 4-29 所示。由結果顯示，轉速功率越高，其轉換率越大，這是因為攪拌速率增大會使Ca²⁺溶出速率增加，故攪拌效果亦是影響轉換率原因之一。卓 (2000)針對攪拌速率對於矽酸鹽礦石溶解速率做探討，發現攪拌速率增大會些微增加溶解速率，但總體來說矽酸鹽礦石溶解速率差異

不大，可用來解釋為何CO₂轉換率接近之原因。

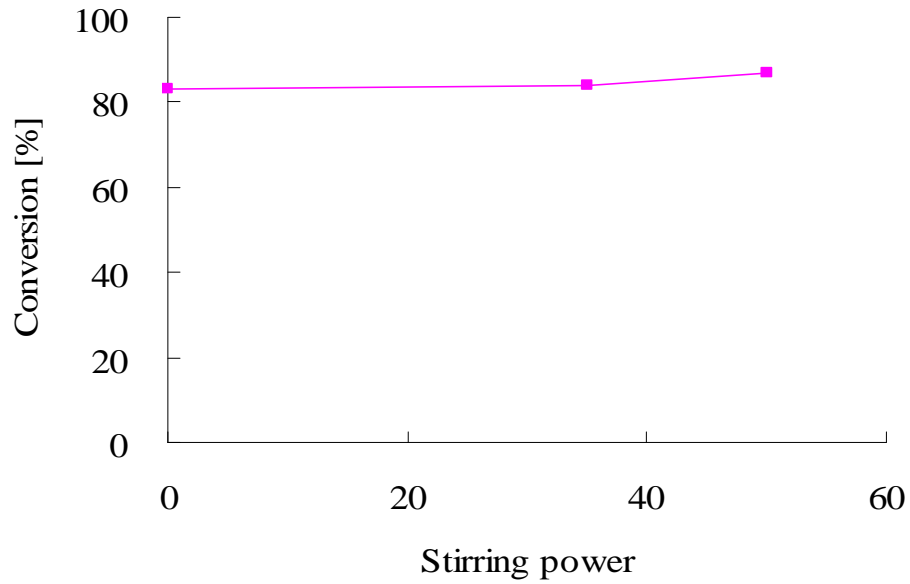


Figure 4-29. Influence of stirring power on the carbonation conversion of BOF slag.(Carbonation conditions : P=850psig ; T=150°C ; t=2h ; particle size<44 μ m ; L/S=10g/g.)

4-3-6 液固比大小效應 [Liquid to Solid Ratio Effect]

中鋼爐石($<44\ \mu\text{m}$)，在反應壓力850 psig、反應溫度 150°C 條件下，反應時間2小時，改變其液固比分別為5 g/g、10 g/g、20 g/g。由 500°C 至 850°C 之TGA分析之重量損失可計算 CO_2 轉換率。不同液固比下之轉換率比較如圖 4-30 所示。由圖結果可顯示，液固比對於轉換率的影響甚低，並不會因為液固比的增加而使的轉換率增加，推測增加超純水比例並不會增加鈣離子溶出速率，故轉換率也不會因此而升高，相同的情形亦出現在所下列之研究報告中(Huijgen et al. 2006)。

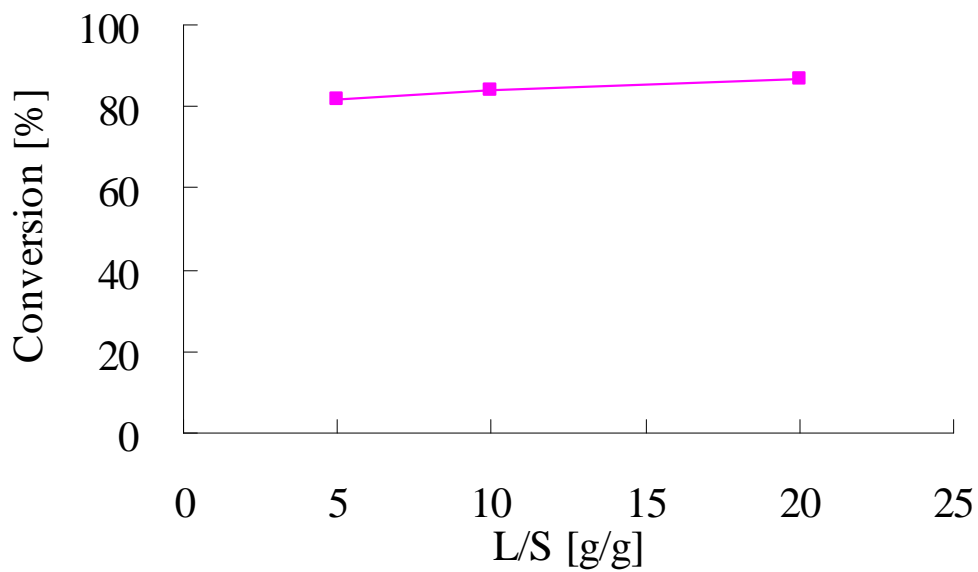


Figure 4-30. Influence of liquid to solid ratio on the carbonation conversion of BOF slag.(Carbonation conditions : P=850psig ; T= 150°C ; t=2h ; particle size $<44\ \mu\text{m}$.)

4-3-7 漿液成份改變 [Slurry Composition Effect]

中鋼爐石($<44\mu\text{m}$)，在反應壓力850 psig、反應時間2小時，改變其漿液成分，將原本使用之去離子水，改為 $\text{NaHCO}_3(1\text{M})$ ，並在不同溫度下進行碳酸化反應，由 500°C 至 850°C 之TGA分析之重量損失可計算 CO_2 轉換率，其 CO_2 轉換率由圖 4-31 所示。在4-2-7節提到鈣矽石使用 1M NaHCO_3 為漿液組成時反而會降低其轉換率，若以中鋼爐石為測試試樣是否有相同情況，此為吾人所必須了解。由圖 4-31 結果顯示，使用 1M 之 NaHCO_3 漿液組成其轉換率皆低於使用去離子水為漿液組成之轉換率，故中鋼爐石使用改質漿液組成並不會改善其 CO_2 轉換率，反而抑制其效率。

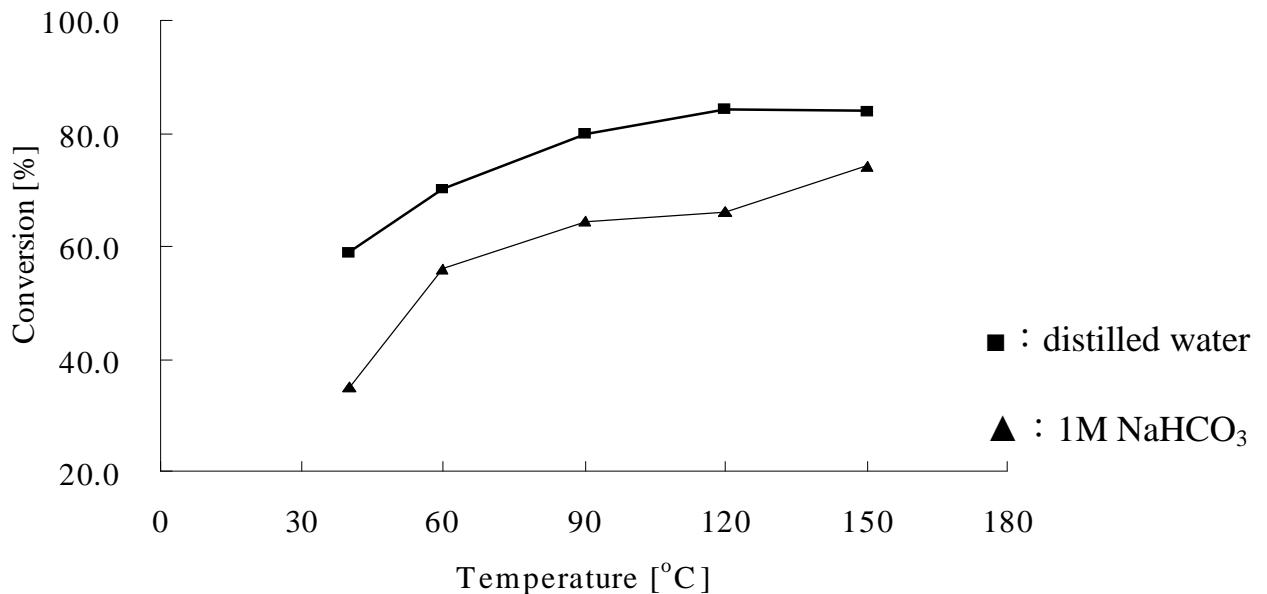


Figure 4-31. Influence of slurry composition on the carbonation conversion of BOF slag.(Carbonation conditions : P=850psig ; T=150°C ; t=2h ; particle size $<44\mu\text{m}$.)

4-3-8 鈣矽比與漿液組成效應[Ca/Si Ratio and Slurry Composition Effect]

由4-2-8節提到鈣矽石的轉換率會隨著鈣矽比的升高而升高，且加入 0.1M HCl 使可以改善漿液組成改變所造成的抑制情形，因此針對中鋼轉爐石是否有類似情形是吾人所需要了解的。

實驗結果如圖4-32，圖4-32顯示當鈣矽比提高時，中鋼轉爐石的轉換率也隨之提高，且改變漿液組成為 1M NaHCO_3 是不能提高轉換率反而抑制了鈣離子的溶出，原因如同先前所解釋，過多的 HCO_3^- 離子使得 H^+ 離子減少，因此無法將反應性物質 Ca^{2+} 溶出來進行碳酸化反應，因此是對整體轉換率有抑制的情形。但在加入了 0.1M HCl 之後是可以增加 H^+ 濃度，因此可以使較多的 Ca^{2+} 溶出進行碳酸化反應，改善了漿液組成為 1M NaHCO_3 的抑制情形。

另外由圖中可發現加入0.1M HCl不但改善了轉換率，甚至有提高到比原來漿液組成為去離子水時還要高一點，這也顯示了中鋼轉爐石在本質上的反應性似乎比鈣矽石還要好，加入0.1M HCl可以有效地將中鋼轉爐石內的Ca²⁺溶出較多，也造成了其轉換率的提昇。

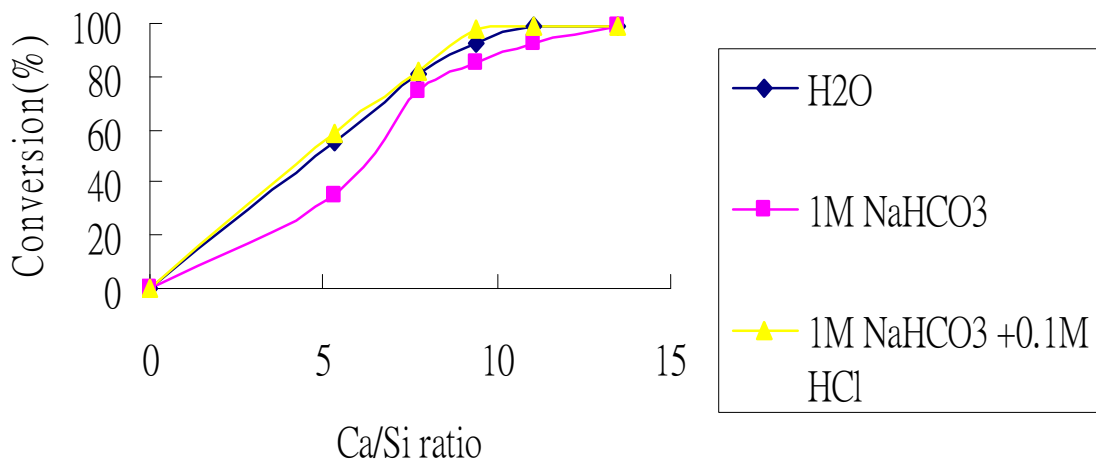


Figure 4-32 Influence of Ca/Si ratio and slurry composition on the carbonation conversion of BOF slag. (Carbonation conditions : P=650psig ; T=40 °C ; t=2h ; particle size<44 μ m.)

4-3-9 酸添加效應[Acid Added Effect]

已知道鈣矽石的碳酸化反應中添加H⁺有助於Ca²⁺的溶出而增加其轉換率，因此針對中鋼轉爐石也必須了解此現象的發生是否類似可作為比較的依據，確定酸的添加是否真的有助於轉換率的提昇。

針對中鋼轉爐石(53~62 μ m)，反應壓力為850psig，反應時間2小時，漿液成分為去離子水，在不同溫度(40°C、60°C、90°C、120°C、150°C)加入0.1M HCl進行碳酸化實驗，實驗結果如圖4-33。

結果圖4-33顯示，在任何溫度下，加入0.1M HCl皆可以提昇轉換率，原因為酸的添加增加了H⁺離子濃度，而將鈣矽石中的Ca²⁺溶出，由於Ca²⁺溶出乃是碳酸化反應的速率決定步驟，因此在加入少量的酸不使pH劇烈下降，但又提高Ca²⁺溶出機會，可以使轉換率有一定的提升。然而中鋼轉爐石本身反應性較佳，在沒有加入0.1M HCl時的轉換率本來就已經有一定的效果，因此再加入0.1M HCl雖然可以提昇轉換率但效果就沒有非常明顯，大致增加3~10%左右。

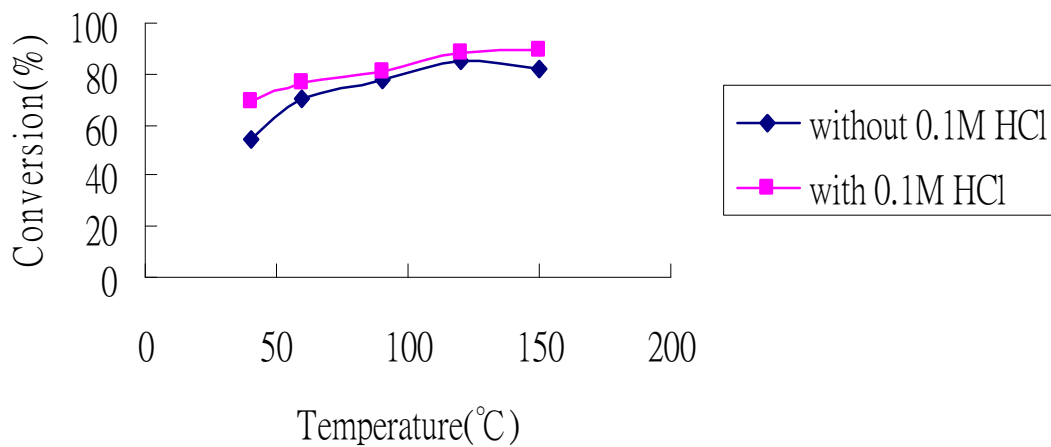


Figure 4-33 Influence of acid added on the carbonation conversion of BOF slag. (Carbonation conditions : P=850psig ; t=2h ; particle size=53~62 μ m.)

表 4-6 為各研究單位之成果比較

Table 4-6 Comparison of carbonate conversion for wollastonite and BOF slag under various operating conditions.

Raw Material	Carbonation conditions					Conversion [%]	Reference
	Particle size [μ m]	Time [hr]	Temp. [°C]	Pressure [psig]	Solution chemistry		
Wollastonite	88~105	2h	150	850	Distilled water	55	本研究
Wollastonite	88~105	6h	140	1240	Distilled water	75	陳(2003)
Wollastonite	<106	15 min	200	580	Distilled water	45	Huijgen et al. (2006)
Wollastonite	<44	6h	150	1250	Distilled water	99	本研究
Wollastonite	53~66	6h	80	1240	Distilled water	81.6	陳(2003)
Wollastonite	<44	6h	80	1240	Distilled water	80	陳(2003)
Wollastonite	<38	15 min	200	290	Distilled water	70	Huijgen et al. (2006)
Wollastonite	<44	2h	150	1250	1M NaHCO ₃	55	本研究
Wollastonite	<44	6h	11	1240	1M NaHCO ₃	90.2	陳(2003)
BOF slag	<44	6h	150	1250	Distilled water	99	本研究
Steel slag	<38	30 min	100	275	Distilled water	70	陳(2003)

4-3-10 反應前後之XRD繞射分析

為了更確定鈣矽石碳酸化反應形成之產物為 CaCO_3 ，分析其XRD繞射情況。圖 4-34 為中鋼爐石(53~62 μm)反應前後之XRD曲線圖，紅色曲線為未反應前之試樣，黑色曲線為反應後之試樣。將曲線之尖峰值對照國際標準晶體繞射對照圖，鑑定其物種，發現 $2\theta=29.5^\circ$ 處對應之晶體 CaCO_3 ，明顯看出反應後其尖峰強度增加許多，故可確定形成之產物為 CaCO_3 。圖 4-35 為中鋼爐石(<44 μm)反應前後之XRD曲線圖，紅色曲線為未反應前之試樣，黑色曲線為反應後之試樣。其結果與圖 4-29 些許不同，看出粗粒徑之爐石可能含有雜質較多，故尖峰值出現較多。再比較兩圖之 29.5° 處之尖峰強度，發現小粒徑之中鋼爐石強度大於粗粒徑之中鋼爐石，這也驗證了小粒徑中鋼爐石之轉換率優於粗粒徑中鋼爐石之轉換率。

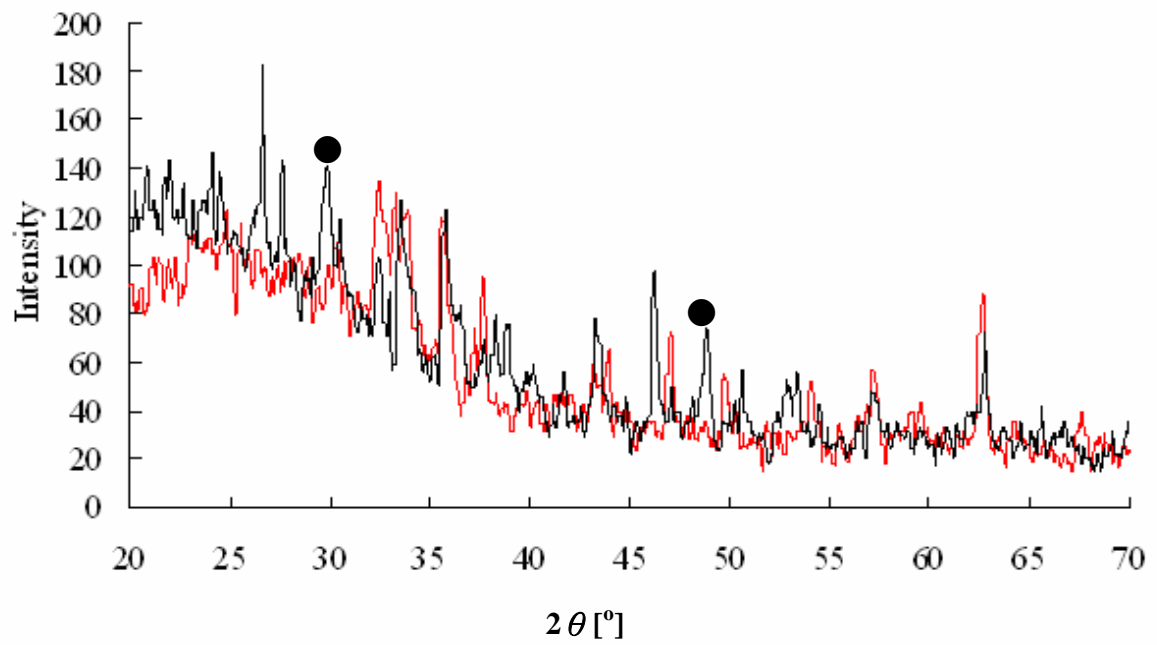


Figure 4-34. XRD spectra for both fresh and carbonated BOF slag with peak identifications.

Red line = fresh BOF slag(53~62μm)

Black line = carbonated BOF slag(850 psig, 150°C, 53~62μm, 2 hours, L/S=10g/g)

● = CaCO₃

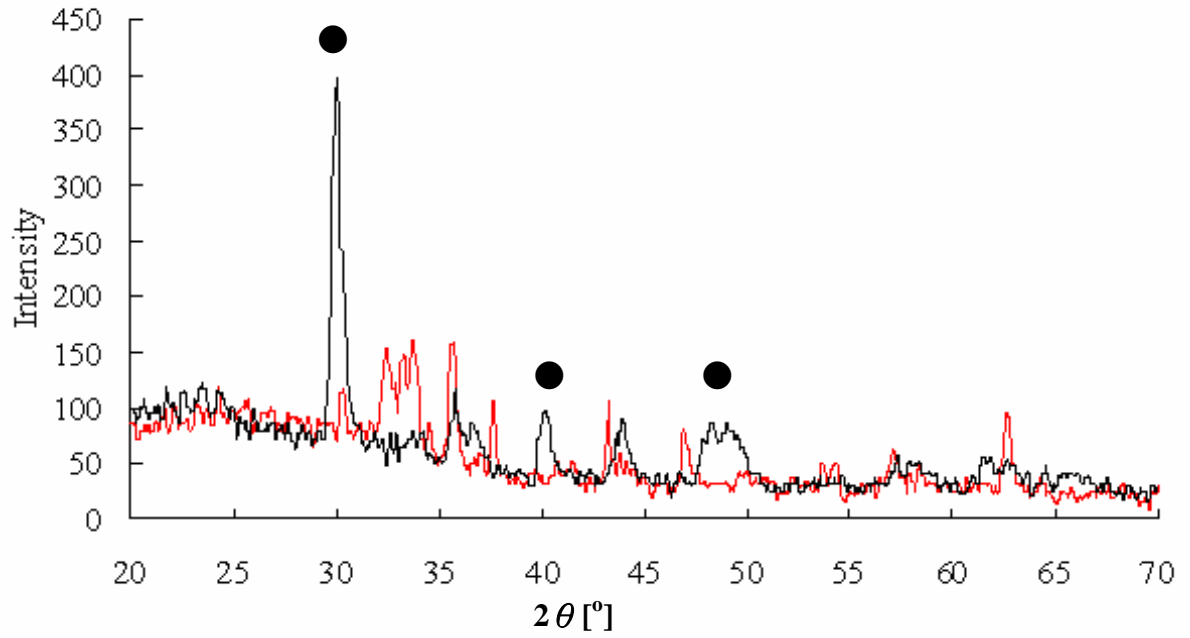


Figure 4-35. XRD spectra for both fresh and carbonated BOF slag with peak identifications.

Red line = fresh BOF slag(<44μm)

Black line = carbonated BOF slag(850 psig, 150°C, <44μm, 2 hours, L/S=10g/g)

● = CaCO₃

4-3 鈣矽石、中鋼轉爐石碳酸化反應之最佳化操作

4-3-1 鈣矽石的最佳化操作

根據所有實驗數據，將具代表性的實驗因子，包括溫度、壓力、粒徑大小、及酸添加之轉換率作綜合比較，希望能找出最佳化操作實驗因子。比較如圖 4-36，圖中顯示，鈣矽石欲達到70%以上的轉換率，溫度至少需要達90°C以上；另外由於經濟及能源的考量，超臨界1650psig不予考慮至最佳化操作條件，這樣我們可以發現，以3E考量下為前提，我們可以選擇650psig，溫度90°C，且碳酸化過程中添加0.1M HCl為最佳操作條件，其轉換率可達73.6%，再提高溫度或壓力所增加的效果有限，只是浪費更多的能源。

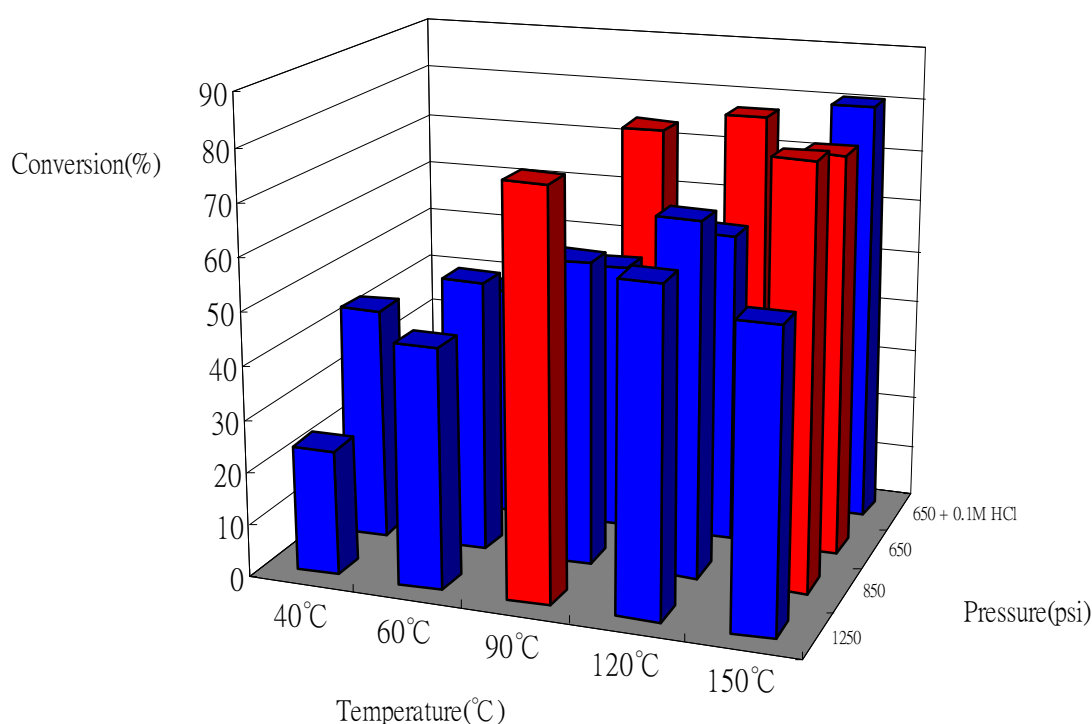


Figure 4-36 Comparison of different operating factors on carbonation conversion of wollastonite.

4-3-2 中鋼轉爐石的最佳化操作

同理，將中鋼轉爐石的各種實驗因子做比較，可發現轉換率比起鈣矽石都來的高，也再次證實中鋼轉爐石的確有較高的反應性，且十分合用於封存 CO₂，比較如圖 4-37：

圖 4-37 顯示，中鋼轉爐石的轉換率大部分都在 50% 以上，且在 90°C 以下就可以達到 70% 以上的轉換率，更不用說繼續加高溫度可以在提昇轉換率；如同鈣矽石不考慮超臨界 1650psig 的情形來看，決定中鋼轉爐石的最佳化操作條件有

兩種選擇，一為壓力 850psig、溫度 60°C、粒徑大小 53~62 μm 、且添加 0.1M HCl，轉換率約 76.3%，

選擇此組的理由為粒徑大小不用 $<44 \mu\text{m}$ ，可節省粒徑縮減所消耗的能源，另外溫度也只須 60°C。二為壓力 650psig，溫度 90°C，粒徑 $<44 \mu\text{m}$ ，雖然溫度較高，但不需添加 HCl 可節省封存成本，轉換率約 79.7%。

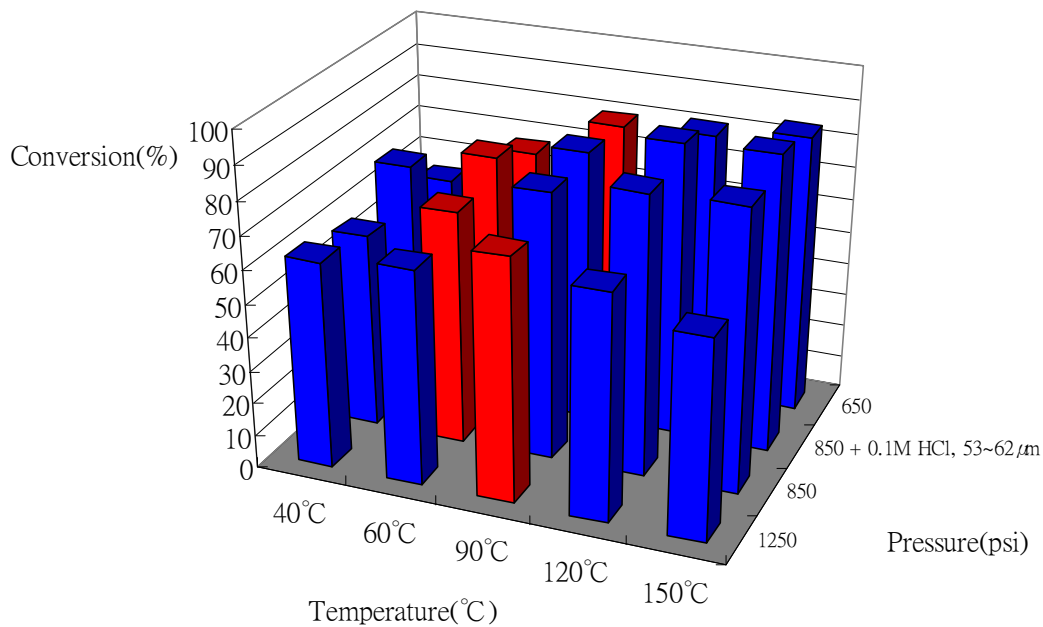


Figure 4-37 Comparison of different operating factors on carbonation conversion of BOF slag.

第五章 結論與建議

5-1 結論

本研究以二氧化碳與天然矽酸鹽礦石及中鋼爐石進行碳酸化封存作用，其中針對反應之溫度、壓力、時間、試樣粒徑大小、液固比、鈣矽比、攪拌速率、漿液組成成分、酸添加作一系列之探討研究，所得結論如下所示：

1. 針對鈣矽石、蛇紋石、中鋼爐石進行碳酸化預備實驗，以鈣矽石及中鋼爐石反應較果較佳。性能鑑定結果顯示蛇紋石及中鋼爐石之比表面積不大，為非多孔性物質。
2. 反應時間越久則有效提升 CO₂ 轉換率，在 6 小時反應時間內，鈣矽石及中鋼爐石之轉換率在超臨界狀態下(1250psig)，反應溫度為 150°C，皆可達到 99% 之轉換率。
3. 在未達超臨界狀態時轉換率隨溫度增加而上升(鈣矽石及中鋼爐石皆同)。達超臨界狀態時，反應壓力 1250psig 於 90°C 達到最佳轉換率，反應壓力 1650psig 條件下，於 120°C 達到最佳轉換率(鈣矽石及中鋼爐石皆同)。
4. 粒徑縮減有效增加 CO₂ 轉換率，因粒徑縮減增加反應之比表面積，鈣矽石 (<44µm) 在 850psig、150°C、2 小時轉換率為 79.4%，相同反應條件下使用 88~125µm 鈣矽石進行反應，其轉換率為 55.1%，爐石亦有相同情形。
5. 改變液固比對 CO₂ 轉換率並無明顯影響。改變攪拌速率亦無明顯影響因 Ca²⁺ 溶出速率與攪拌速率相關性不大，提高鈣矽比可有效提升轉換率，中鋼爐石亦同。
6. 將漿液成分改為 1M 之 NaHCO₃ 反而會降低 CO₂ 轉換率，故鈣矽石不需額外添加 NaHCO₃ 用來改善其轉換率，而添加 0.1M HCl 可提升轉換率，中鋼爐石亦有相同情形。

5-2 建議

1. 本實驗之反應溫度最高設定為 150°C，日後可繼續增加反應溫度上限，觀察其轉換率變化為何。溫度為本實驗重要影響因子，在整體實驗控溫設備可做更精細之改良，以便清楚呈現壓力鍋內進行碳酸化反應時之實際情況。
2. 近期研究報告指出，以醋酸萃取鈣矽石進行間接碳酸化有不錯之反應效果，未來可朝此方向繼續深入探討研究。
3. 本實驗使用之反應條件皆高溫高壓情況下可達到最佳反應效果，日後應針對其 3E(工程面、環境面、經濟面)做技術總體評估，並導入生命週期評估觀念(Life cycle assessment)釐清以礦物進行碳酸化反應封存 CO₂ 是否具有可行性。

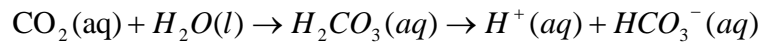
群體計畫之整合成果

子計畫一：以礦物碳酸化法封存 CO₂

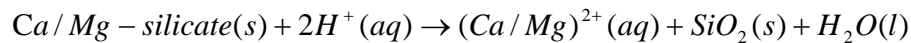
一、原理及理論

自然界礦物會與大氣中的二氧化碳進行碳酸化，最後形成安定的產物如碳酸鈣或碳酸鎂，本研究利用壓力釜的裝置，提供高溫高壓的環境加速此碳酸化的反應，可達到削減二氧化碳的目的。反應方程式如下：

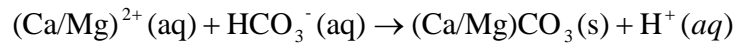
第 1 步：CO₂ 先溶於水中形成碳酸而後解離成氫離子及碳酸氫根離子。



第 2 步，Ca/Mg 由礦物本體溶出形成 Ca²⁺/Mg²⁺



第 3 步，形成碳酸鈣或碳酸鎂沉澱。



二、研究成果

本研究以二氧化碳與天然矽酸鹽礦石及中鋼爐石進行碳酸化封存作用，其中針對反應之溫度、壓力、時間、試樣粒徑大小、液固比、鈣矽比、攪拌速率、漿液組成成分、酸添加作一系列之探討研究，所得結論如下所示：

1. 針對鈣矽石、蛇紋石、中鋼爐石進行碳酸化預備實驗，以鈣矽石及中鋼爐石反應較果較佳。性能鑑定結果顯示蛇紋石及中鋼爐石之比表面積不大，為非多孔性物質。
2. 反應時間越久則有效提升 CO₂ 轉換率，在 6 小時反應時間內，鈣矽石及中鋼爐石之轉換率在超臨界狀態下(1250psig)，反應溫度為 150°C，皆可達到 99% 之轉換率。
3. 在未達超臨界狀態時轉換率隨溫度增加而上升(鈣矽石及中鋼爐石皆同)。達超臨界狀態時，反應壓力 1250psig 於 90°C 達到最佳轉換率，反應壓力 1650psig 條件下，於 120°C 達到最佳轉換率(鈣矽石及中鋼爐石皆同)。
4. 粒徑縮減有效增加 CO₂ 轉換率，因粒徑縮減增加反應之比表面積，鈣矽石 (<44μm) 在 850psig、150°C、2 小時轉換率為 79.4%，相同反應條件下使用 88~125μm 鈣矽石進行反應，其轉換率為 55.1%，爐石亦有相同情形。
5. 改變液固比對 CO₂ 轉換率並無明顯影響。改變攪拌速率亦無明顯影響因 Ca²⁺ 溶出速率與攪拌速率相關性不大，提高鈣矽比可有效提升轉換率，中鋼爐石亦同。
6. 將漿液成分改為 1M 之 NaHCO₃ 反而會降低 CO₂ 轉換率，故鈣矽石不需額外添加 NaHCO₃ 用來改善其轉換率，而添加 0.1M HCl 可提升轉換率，中鋼爐石亦有相同情形。

三、技術應用

經過一年的研究討論，探討了許多碳酸化過程中的影響因子，可提供未來實

廠應用時的操作參考，而其中最有潛力的是提供此技術給煉鋼業者，例如中鋼可利用煉鋼的轉爐石來進行二氧化碳封存，不僅可減少二氧化碳的排放，亦是廢棄物資源化的方式。另外此碳酸化技術所產生的產物 CaCO_3 、 MgCO_3 等，亦可用於適當用途例如營建、造路等行業，具經濟效益。

四、學術貢獻

本研究過程中曾發表過一篇碩士論文、及 2 篇 paper，項目如下：

1. 徐啟龍，”以礦物碳酸化法封存 CO_2 ”，碩士論文，國立台灣大學，台北，台灣(2006)。
2. 徐啟龍、朱孝文、張怡怡、蔣本基，”以礦物碳酸化法封存 CO_2 ”，2006 年海峽兩岸綠色科技研討會。
3. 徐啟龍、朱孝文、張怡怡、蔣本基，”以礦物碳酸化法封存 CO_2 ”，2006 年永續會研討會。

五、結論與建議

1. 此技術最大的不足之處在於尚需較長的反應時間，故如何能縮短其停留時間，卻仍有較高的轉換率為未來努力的趨勢。
2. 朝固體廢棄物的再利用作為吸附材質，並且於反應器做進一步改進，包括溫度及壓力的穩定性，反應攪拌劇烈程度，或是考慮流體化床設置。
3. 本實驗使用之反應條件皆高溫高壓情況下可達到最佳反應效果，日後應針對其 3E(工程面、環境面、經濟面)做技術總體評估，並導入生命週期評估觀念(Life cycle assessment)釐清以礦物進行碳酸化反應封存 CO_2 是否具有可行性。

子計畫二：新穎二氧化碳吸收劑配方開發—吸收二氧化碳之反應動力及熱物性質量測及評估研究

一、 CO_2 吸收熱物性質量測原理技術

(a)密度、黏度量測、物理溶解度(亨利常數)量測：氣體吸收液與離子液體之溶液密度、黏度之量測將由密黏度儀(Anton Paar, model SVM 3000, Stabinger Viscometer)來量測。本實驗由物理溶解度量測裝置來量測亨利常數。原理是使用一已知體積的氣體吸收溶液與一已知體積的溶質氣體，在定溫、定壓下接觸，經由攪拌達到平衡，測量被吸收氣體的體積變化推算出氣體溶於溶液之物理溶解度。(b)二氧化碳在吸收液中之擴散係數量測：本研究中所使用短圓柱形濕壁柱來量測氣體在吸收液中之擴散係數。氣液兩相係皆在連續流動下進行。吸收溶液在濕壁柱上形成穩定的層流。氣體吸收速率可由連接進出口的兩支泡沫流量計的流速差計算推得。(c)吸收液吸收二氧化碳之比吸收速率量測：二氧化碳吸收速率(單位時間，單位面積)量測所使用的氣液接觸設備是如同量測擴散係數的濕壁柱裝置。二氧化碳的吸收速率可對醇胺水溶液取樣，滴定分析其反應前後吸收負載(每莫爾醇胺吸收二氧化碳的莫爾數)的差值，並與醇胺水溶液的體積流率、醇胺濃度的乘積得知，或是直接由連

接進出口的兩支泡沫流量計的流速差而得。

二、研究成果

為探討摻和醇胺二胺基二甲基丙醇(AMP)/對二氮己環(PZ)水溶液吸收二氧化碳之熱物性質及反應動力學數據量測研究。所探討之系統為 2.0 及 3.0 kmol/m³ 之 AMP 水溶液系統中分別加入 0.1, 0.2, 0.3 及 0.4 kmol/m³ 之 PZ，以評估 AMP 水溶液系統中加入促進劑 PZ，對於捕捉二氧化碳之吸收速率影響。溫度範圍為 30, 35 及 40°C。所量測之吸收反應動力學數據將由反應動力學由二氧化碳擬一級反應結合 AMP 複合離子模式來表示，以模擬決定二氧化碳與醇胺 AMP/PZ 之反應速率常數。本計畫之主要工作項目為(1) PZ/H₂O 及 PZ/AMP/H₂O 之吸收二氧化碳熱物性質量測，包括密度、黏度、亨利常數(N₂O)及擴散係數(N₂O)量測，(2) PZ/H₂O 及 PZ/AMP/H₂O 之吸收二氧化碳之反應動力學數據量測，主要為二氧化碳之比吸收速率量測，(3) 由所量測之熱物性質及反應動力學數據推出二氧化碳與醇胺 AMP/PZ 之反應機構及反應速率常數，(4) 離子液體吸收二氧化碳之熱物性質，包括密度、黏度及二氧化碳之平衡溶解度。本計畫之工作已依原訂進度順利進行，醇胺之熱物性質及反應動力學已如期完成，離子液體在常壓下之密度、黏度也完成，二氧化碳在離子液體之平衡溶解度由微量天平來量測，微量天平配合中原大學薄膜中心擴建完成已于十二月初(95/12)架設裝置及試車，有初步之量測結果。

二氧化碳與醇胺水溶液之比吸收速率由短溼壁柱來測量，醇胺水溶液之物性數據，如密度、黏度以及氧化亞氮在混合醇胺水溶液之亨利常數、擴散係數等也同時量測，而二氧化碳在混合醇胺水溶液之亨利常數、擴散係數將由氧化亞氮相似定律估算。所量測之吸收反應動力學數據由擬一級反應結合 AMP 複合離子模式來表示，以模擬決定二氧化碳與醇胺 AMP/PZ 之反應速率常數，所得之二氧化碳與醇胺 PZ、AMP 之反應速率常數將適用於 CO₂/AMP/H₂O、CO₂/PZ/H₂O、CO₂/AMP/PZ/H₂O，此模式應可完整描述摻和醇胺及單一醇胺水溶液吸收二氧化碳之反應機構。本研究之成果可提供 CO₂/AMP/PZ/H₂O 之反應動力學基礎數據及相關之反應速率常數等，可作為設計吸收設備之依據。

三、技術應用(可應用之產業,產品)

本計畫量測建立之資料，可做為設計二氧化碳吸收設備所需之 CO₂ 與 PZ/AMP/H₂O 之基礎熱物性質及反應動力學數據。而應用產生 CO₂ 之產業如電廠、鋼鐵廠、水泥廠等產業。

四、學術貢獻

本計畫成果目前已部份發表2006年海峽兩岸綠色科技與污染控制技術學術研討會。其它計畫執行成果亦已積極整理預計投稿於國外期刊中。

五、結論與建議

1. 本實驗已完成的系統包括：

- (1).PZ + H₂O, AMP + H₂O, AMP + PZ + H₂O吸收二氧化碳之熱物性質量測，包括密度、黏度、亨利常數與擴散係數的量測，並由N₂O Analogy推算CO₂在PZ + H₂O, AMP + H₂O, AMP + PZ + H₂O系統之亨利常數與擴散係數。
 - (2).PZ + H₂O, AMP + H₂O, AMP + PZ + H₂O吸收CO₂的化學吸收相關數據，包括速率常數及比吸收速率等。
 - (3).擴散-反應之聯立偏微分-代數方程式之電腦計算模式的完整建立及擬一級反應速率常數模擬計算
 - (4).部分離子液體之熱物性質量測，包括[Bmim][PF₆], [Bmim][BF₄]個別之密度、黏度量測，溫度分別為為30-60 °C，壓力為常壓。
2. 本研究之成果可提供CO₂/AMP/PZ/H₂O之反應動力學基礎數據及相關之反應速率常數等，可作為設計吸收設備之依據。由實驗的結果可得知，在吸收效果方面，PZ為相當良好的促進劑，可有效促進醇胺對於CO₂的吸收速率。所以建議，亦可使用PZ/MDEA, PZ/DEA等摻和醇胺，作為吸收設備之吸收劑。
3. 離子熔液捕捉二氧化碳為未來使用綠色溶劑之最佳配方，本研究之初步結果已驗證本子計畫研究人員足以量測正確之離子熔液吸收二氧化碳之熱物性質及平衡溶解度數據，未來將以此計畫之成果為起點，本子計畫研究人員將繼續合作，建立群體研究之基礎，培養國內之研究人才，期望能為國內二氧化碳減量作出具體貢獻。

子計畫三：高效能二氧化碳回收用薄膜接觸式氣液反應技術之評估及開發

一、理論及原理

本計畫為薄膜 CO₂ 氣體吸收程序之探討。以具有高的疏水性、化學穩定性及熱穩定性之 PTFE 為主要探討應用之薄膜，利用電漿進行改質及臭氧氧化接枝之研究探討。實驗中改變不同之電漿功率及工作氣體（氫氣、氮氣等）與時間，探討其對薄膜之表面電位與接觸角之影響，建立操作參數與接枝度（Degree of grafting, DG）之關係。並以薄膜配合醇胺類吸收劑及子計畫二所發展之新穎吸收劑於之薄膜接觸式氣液反應器中進行吸收 CO₂ 效率探討，其中除探討反應動力學外，並分析其質傳模式及阻力，以及建立增效流動理論模式（Facilitated flow model）。

二、研究成果

1. 操作變數對薄膜改質之影響

主要探討電漿功率、氣體種類、電漿操作時間等變數對薄膜改質的影響，實驗以 0.2 m PTFE(Polytetrafluoroethylene)薄膜為改質對象，以丙烯酸胺為反應單體，實驗發現當控制電漿腔體內壓力在 6.5×10^{-2} Torr，電漿反應時間小於 2 分鐘，單體溶液溫度小於 80°C、單體溶液反應時間小於 20 小時皆不能反應接枝成功。當條件為通入工作氣體電漿處理並且操作 3 分鐘後，接著以 6 L/min 濃度為 28 g/m³ 臭氧處理 30 分鐘，經過真空乾燥後置入 20wt% 丙烯酸胺（Acrylamide）溶液中於 80°C 反應 24 小時，可將 -NH-C=O 接枝在薄膜表面。實驗發現電漿去 F 薄膜過程中，使用工作氣體為氫氣（200 sccm），處理時間為 3 分鐘時，接枝度隨著電漿功率從 300W 上升至 600W 時，DG（%）從 5.9% 增加至 6.4% 而後又下降，在 600W 有一最佳之

值，而工作氣體為氫氣/氮氣混合氣體（150sccm/50sccm）時，接枝度隨著電漿功率從 300W 上升至 900W 時，DG（%）從 3.8% 增加至 9.2%，且其接枝之效果較單獨氫氣處理高。以 H₂ plasma 在 600W 下操作接枝度略隨著時間增加而增加並以 15 分鐘最佳，反觀以 H₂/N₂ (150sccm/50 sccm) plasma 在高功率 900W 下則以操作 5 分鐘都有最好的接枝表現。

2 薄膜膨潤特性探討

薄膜氣液吸收程序是否能長時間操作與吸收液和薄膜產生膨潤現象息息相關，實驗以不同 AMP（2-Amino-2-methyl-propanol）及活化劑 PZ（Piperazine）濃度溶液對 PTFE 及 PVDF（Polyvinylidene fluoride）薄膜浸泡 20 小時作膨潤測試。發現 PTFE 之膨潤度皆小於 0.1%，遠小於 PVDF 之膨潤度 0.7-0.8%，所以可以確認 PTFE 材質是適合長期操作的。

3 不同醇胺對薄膜接觸式氣液反應器 CO₂ 去除效率之影響

當 CO₂ 入口濃度在 5000ppm 時以一級醇胺 MEA 及 TEA 吸收 CO₂ 之回收效率，由圖中可以發現 MEA 之回收率大約 93% 而 TEA 之回收率僅有 18%，主要是由於 MEA 之反應速率常數於 25⁰C 為 8400 m³/kmol.s，而三級醇胺反應速率常數為 3.5 m³/kmol.s [李夢輝，2006 年]。除此之外，由實驗發現添加 PZ 促進劑可以大大提升對 CO₂ 之吸收速率，觀察出添加 0.1M PZ 可將回收率提升至 85%，而添加 0.3M PZ 回收率則與一級醇胺 MEA 相當。由於一級醇胺對 CO₂ 之吸收容量只有三級醇胺之一半，所以許多文獻皆嘗試利用三級醇胺有較大之吸附容量並添加促進劑 PZ 來增加反應速率。

3 液體及氣體流量對薄膜接觸式氣液反應器 CO₂ 回收效率之影響

不同氣液流速對醇胺吸收 CO₂ 回收效率之影響，發現不論是以一級醇胺或三級醇胺為吸收劑，回收效率皆隨著液體流速增加而增加，但此效應在低吸收劑濃度 (<0.1 kmol/m³) 或使用吸收速率較低之吸收劑 (TEA) 時較顯著，由此可知在此操作條件下液相質傳阻力很重要。然而氣相流速對 CO₂ 吸收速率之影響較小，一般而言，氣相靜止層之質傳阻力通常比液相靜止層之擴散質傳係數小很多，在本研究中亦得到相同之趨勢。吸收效率皆隨著吸收劑濃度增加而上升。Yang 和 Cussler (1986) 曾經報導氣相靜止層之擴散阻力和液相靜止層之擴散阻力相比可以忽略。Rangwala (1996) 亦曾報導發現有相類似之行為，當液相流速增加時總質傳係數增加。此外 Kim 和 Yang (2000) 使用 AMP、MEA、MDEA、PTFE 水溶液於中空纖維膜進行吸收 CO₂ 實驗也發現相同之趨勢。

4、CO₂ 濃度對薄膜接觸式氣液反應器 CO₂ 回收效率之影響

不同 CO₂ 進料濃度對 CO₂ 之回收效率之影響，實驗中發現 CO₂ 之回收效率隨著進料濃度增加而降低，雖然回收百分比下降但其 CO₂ 吸收通量還是增加的，主要是由於氣相及液相中 CO₂ 濃度之驅動力隨 CO₂ 進口濃度增加而增加。

5、BminPF₆ 離子液體對 CO₂ 回收率之初探

以 BminPF₆ 離子液體當吸收劑時對 CO₂ 回收率為 5%，主要原因為在常壓下短時間接觸 CO₂ 在 BminPF₆ 離子液體之溶解量不高所致。

三、技術應用

本研究之成果除建立本土化之 CO₂ 回收用中空纖維薄膜分離技術程序外，評估結合子計畫一篩選之本土礦物溶液添加於薄膜分離技術程序中吸收液的可行性；另

與子計畫二之新穎吸收劑或離子液體相結合，發展更具效能之 CO₂ 回收用中空纖維薄膜濃縮分離系統；而薄膜濃縮後高濃度之 CO₂ 擬經由子計畫四之觸媒技術轉換成更具效益之原料。

四、學術貢獻

本計畫成果目前已部份發表 2006 年海峽兩岸綠色科技與污染控制技術學術研討會。其它計畫執行成果亦已積極整理預計投稿於國外期刊中。

五、結論與建議

1. 實驗發現以新穎吸收劑（三乙醇胺摻對二氮己環（PZ））回收速率可提升至一級醇胺單乙醇胺（MEA）之吸收速率且保有較高之吸附容量。
2. 以薄膜氣液反應器吸收 CO₂ 時液相質傳阻力在吸收劑濃度較低及吸收反應速率慢時較為重要，氣相質傳阻力很小可以忽略，而膜材以疏水性高之 PTFE 較佳。而以離子液體短時間常壓接觸吸收速率很慢。
3. 由此研究之初步結果認為薄膜接觸器 CO₂ 吸收技術是一項節省能源及空間之綠色科技，但若以純離子液體當吸收劑需操作在較高之壓力下或進行改質及添加促進劑；此外，若改以中空纖維式接觸器取代板框模組，以提高單位體積內之有效過濾面積，將更具產業化的可行性。

子計畫四：創新型 TiO₂ 光觸媒轉化還原 CO₂ 之研究

一、理論及原理

本研究以光觸媒的製備為起點，合成含有 TiO₂ 奈米級微粒於基材上，利用光合法於光觸媒表面進行金屬改質，使用 SEM/EDX、BET、ICP、XRD... 等分析儀器對改質前後之光觸媒複合材料進行物化特性分析，以亞甲基藍降解實驗鑑定光催化性能。於架設好之反應器進行二氧化碳光催化還原實驗，以去離子水為溶劑，加入含氮源之反應起始物(硝酸鈉)，異丙醇為犧牲劑，自行製備且鑑定後之複合材料作為光觸媒，通氮氣 30 分鐘趕走水中溶氧，再通入二氧化碳 30 分鐘，確定反應器為密閉系統後，以 UV 或游離輻射作為激發能源，反應生成尿素，使用 HPLC 和比色法來分析尿素，並分定量氮氮成份，探討反應物、犧牲劑... 等操作變因，藉由產物種類分佈與濃度結果來評估催化反應的效能，最後由尿素生成的量子效率與熱力動力參數，建立本研究的最適實驗條件。

二、研究成果

1. 複合材料特性分析與性能鑑定

(a) 成份組成元素分析(ICP-AES)：

將金屬改質複合材料以 ICP-AES(每個樣品均重複分析三次)。ICP-AES 數據顯示，經計算後金屬的含量都在 2% 以下，推測是 TiO₂ 的活性位置有限，TiO₂/陶瓷粉觸媒產生的量子產率固定，使得可以合成上的金屬含量有限，造成每一種金屬在 TiO₂ 上的含量呈現不高的結果。

(b) 比表面積與孔隙大小分析(BET)：

BET 檢測分析結果顯示合成過程中奈米級 TiO₂ 顆粒沉積在基材表面，大幅增加比表面積，將有助於光催化反應的進行。另外，金屬改質前後觸媒的比表面積與孔

隙大小沒有太大的改變，對應 ICP-AES 的分析結果，金屬在觸媒所佔的比例皆小於 2%，因此推論經過金屬改質的奈米 TiO₂ 觸媒，僅有少量的金屬沉積在 TiO₂ 的表面，並不會造成嚴重的遮蔽現象與影響光催化反應的進行。

(c) 表面形態分析及元素分析(SEM/EDX)

陶瓷基材的 SEM 影像，可觀察到陶瓷基材呈現不規則形狀，約在 5 μm 左右。TiO₂ 合成在陶瓷基材上的奈米光觸媒，放大 10 萬倍觀察基材表面，可發現已滿佈圓球狀 TiO₂ 奈米顆粒，可證實製備的光觸媒為奈米尺度。另外，改質觸媒之 SEM 影像無法以更大倍率觀察金屬形貌，判斷改質金屬是否附著於 TiO₂ 表面，因此利用 EDX 能譜儀進行微區成分分析，觀察是否有改質金屬訊號，判斷是否已藉由光催化合成法將金屬沈積在 TiO₂/陶瓷粉上。

Pt、Ce、Sr、Ba 金屬改質觸媒之 SEM 圖以及方框區域之 EDX 能譜圖。由各 EDX 譜圖中可以看出均有出現 Si、Al、Zr、Ti 與 O 等元素的波峰訊號，研判 Si、Al、Zr 等訊號來自基材本身。Ti 的訊號峰可知比例不低的 TiO₂ 已確實被合成在基材上。此外，譜圖中均可以觀察到特定金屬的波峰，但因選取的區域小，金屬含量不高，比例也不盡相同。由 ICP-AES 的數據結果顯示各金屬在觸媒上的比例皆不超過 2%，可解釋 EDX 圖譜中金屬訊號微弱的現象。由於 EDX 屬於一種半定量的分析方式，在討論觸媒樣品中金屬與 TiO₂ 的實際含量與比例時，仍建議以 ICP-AES 的數據為主。

(d) 晶相型分析(XRD)

TiO₂/陶瓷粉複合光觸媒的 XRD 譜圖，在 $2\theta = 25.28^\circ$ 處有銳鈦礦 TiO₂ 的特性吸收峰，顯示已成功地合成 TiO₂，且在 450°C 的燒結溫度下形成銳鈦礦晶型。由圖中亦可發現有許多 Gahnite (ZnAlO₄，含鋅的尖晶石，在礦石中可發現) 的特性吸收峰，由於使用陶瓷粉末為基材，研判 Gahnite 來自於基材本身，因此使用 Degussa P-25 (85% 銳鈦礦) 的 TiO₂ 粉末替代自行合成的 TiO₂/陶瓷粉觸媒，以同樣的光催化合成條件來製備試樣，進行 XRD 之測量，期能克服金屬訊號微小與基材干擾的問題。

Pt、Ce、Sr 改質 Degussa P-25 TiO₂ 的 XRD 譜圖，圖中可以看到主要的銳鈦礦的吸收峰，亦有部份的金紅石。在經過 450°C 的鍛燒後，Pt 改質後的金屬形成晶型為元素態 Pt；以 Ce 改質後則為 CeO₂；以 Sr 改質後則發生 Sr 與 TiO₂ 交互反應而重排形成 SrTiO₃。

(e) 光催化降解亞甲基藍實驗

UV 光和 ⁶⁰Co 輻射下，使用 0.3 g 金屬改質觸媒分解 10 ppm 亞甲基藍 50 mL 所得的 C/C₀ 圖。除了 Ce 改質的複合光觸媒分解亞甲基藍的表現比未經改質的觸媒差之外，其他三種金屬改質的光觸媒分解亞甲基藍的效果都比未經改質的光觸媒好，但不同金屬增強的效果不一，推測造成此一現象之結果可能為金屬改質的效果、遮蔽效應、金屬的鍵結形式，以及氧化還原電位等影響。純輻射及未經改質觸媒對於分解亞甲基藍的效果並不明顯，經金屬改質觸媒效果大幅提升，但不同金屬增強

的效果不一，可能的原因是：Ce 為稀土金屬，屬於重元素，本身對輻射敏感，此複合材料屬於 CeO₂-TiO₂ 複合半導體，利用半導體觸媒間不同能隙之大小及氧化還原能階之差異，使激發出之電子電洞因電位差之緣故而達到有效分離，以延長電子電洞再結合時間並加強電子電洞之氧化還原反應的進行。

2. CO₂ 光催化還原實驗

本研究使用 Degussa P-25 TiO₂ 作為觸媒，無法順利測得尿素的存在，但使用自行合成之 TiO₂/陶瓷粉，經過 15 小時的 UV 光照，使用比色法分析結果，約有 50 μmol (ca. 3ppm) 的連素生成，但由於比色法的偵測極限不佳，需要進一步使用液相層析儀做更精準之定性定量分析，而犧牲劑的存在，對於層析分析產生影響，產物與副產物不易分離。另外經由氨氮測試結果，發現經過光催化反應後，溶液的氨濃度大幅度增加，證明光觸媒具有還原效果，將反應起始物中的硝酸根離子還原成氨。

三、技術應用

近年來陸續發現到台灣本土化礦物在光觸媒催化的研究領域裡具有相當大的潛力，研究瞭解其性質，可以做為日後開發應用之評估與參考。由於焚化廠與傳統燃煤電廠所產生的飛灰廢棄物中存在大量的鹼土與稀土金屬氧化物，如果能夠經由適當的處理改質，或可應用作為產業結合的媒介，以強化本研究的應用價值。

四、學術貢獻

本計畫成果目前已部份發表 2006 年海峽兩岸綠色科技與污染控制技術學術研討會。其它計畫執行成果亦已積極整理預計投稿於國外期刊中。

五、結論與建議

1. 將奈米級 TiO₂ 合成於基材上，解決奈米級 TiO₂ 在溶液中分散與回收奈米粉末再利用的問題。使用光催化合成法將不同金屬沈積在 TiO₂/陶瓷粉上，經由分析儀器鑑定物化特性及光催化性能，由亞甲基藍分解實驗發現金屬改質複合材料有不同的增進效果，UV 光催化分解的效果為 Pt > Sr > Ba，Ce 則變差，但 Ce 對於增進 ⁶⁰Co 輻射催化分解效果卻是最佳。
2. 文獻研究顯示光觸媒催化還原 CO₂ 的效率不高，尤其是尿素的生成更是特別困難，在本研究中發現到溶液狀態是一個很重要的影響因素。另外，使用 TiO₂/陶瓷粉進行還原反應，其效果較 Degussa P-25 佳，相信改質複合材料有其潛力及可行性。
3. 選擇適當的改質金屬，促進催化效果、增加光源利用範圍和使用效率，以及增加材料對於 CO₂ 吸附的能力；調整溶液狀態：增加 CO₂ 的溶解度，並降低水中溶氧量。

參考文獻

英文文獻

1. Blencoe, J.G., L.M. Anovitz, D.A. Palmer, and J.S. Beard ., Carbonation of calcium silicates for long-term CO₂ sequestration; *2nd Annual Conference on Carbon Sequestration, Alexandria, VA, USA. 2003*
2. Blencoe, J.G., D.A. Palmer, L.M. Anovitz, and J.S. Beard., Carbonation of metal silicates for long-term CO₂ sequestration; *Patent WO200409043. 2004*
3. Butt, D.P., K.S. Lackner, and C.H. Wendt: The kinetics of binding carbon dioxide in magnesium carbonate; *23th international conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA. 1998*
4. Butt, D.P., K.S. Lackner, C.H. Wendt, Y.S. Park, A. Bejamin, D.M. Harradine, T. Holesinger, M. Rising, and K. Nomura: A method for permanent disposal of CO₂ in solid form; *World Resource Review. 1997.*, 9 (3): 324-336.
5. Carey, J.W., E.P. Rosen, D. Bergfeld, S.J. Chipera, D.A. Counce, M.G. Snow, H.-J. Ziock, and G.D. Guthrie., Experimental studies of the serpentine carbonation reaction; *28th international technical conference on coal utilization & fuel systems1, Clearwater, FL, USA. 2003*, 331-340.
6. Chizmeshya, A.V.G., M.J. McKelvy, D. Gormley, M. Kocher, R. Nunez, Y.-C. Kim, and R. Carpenter ., CO₂ mineral carbonation processes in olivine feedstock:insights from the atomic scale simulation; *29th international technical conference on coal utilization & fuel systems, Clearwater, FL, USA. 2004*
7. Chizmeshya, A.V.G., M.J. McKelvy, G. Wolf, R. Sharma, O.F. Sankey, H. Bearat, J. Diefenbacher, and R.W. Carpenter., Quantum simulation studies of olivine mineral carbonation; *28th international technical conference on coal utilization & fuel systems, Clearwater, FL, USA. 2003*
8. Chizmeshya, A.V.G., O.F. Sankey, M.J. McKelvy, R. Sharma, R.W. Carpenter, G.H. Wolf,H. Bearat, and J. Diefenbacher ., Atomic-level understanding of CO₂ mineral carbonation mechanisms from advanced computational modelling; *27th international technical conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA. 2002*
9. Dahlin, D.C., W.K. O'Connor, D.N. Nilsen, G.E. Rush, R.P. Walters, and P.C. Turner., A method for permanent CO₂ sequestration: supercritical CO₂ mineral carbonation; *17th annual international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, PA, USA. 2002*
10. Devoldere, K., H. Weyten, K. Vrancken, and L. Ginneken van., accelerated weathering of MSWI bottom ash by means of liquid and supercritical CO₂; *7th meeting on supercritical fluids, Antibes, France. 2002*
11. Fauth, D.J., J.P. Baltrus, J.P. Knoer, Y. Soong, B.H. Howard, W.J. Graham, M.M. Maroto-Valer, and J.M. Andresen., Conversion of silicate minerals with carbon dioxide producing environmentally benign and stable carbonates; *Preprints of papers, Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society. 2001* 46 (1): 278-279.
12. Fauth, D.J., P.M. Goldberg, J.P. Knoer, Y. Soong, W.K. O'Connor, D.C. Dahlin, D.N. Nilsen, R.P. Walters , K.S. Lackner, H.-J. Ziock, M.J. McKelvy, and Z.-Y. Chen., Carbon dioxide storage as mineral carbonates; *Preprints of symposia -American Chemical Society, Division Fuel Chemistry , 2000.*45 (4), 708-712.
13. Fauth, D.J., Y. Soong, and C.M. White., Carbon sequestration utilizing industrial solid residues; *Preprints Symposium. 2002* 47 (1), 37-38.
14. Fujii, M., A. Yamasaki, M. Kakizawa, and Y. Yanagisawa., Reduction of

- CO₂ emission by treatment of waste concrete via an artificial process; *Symposium -American Chemical Society, Division Fuel Chemistry*. **2001**, 46 (1): 75-77.
15. Gerdemann, S.J., D.C. Dahlin, and W.K. O'Connor., Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals; *6th international conference on greenhouse gas control technologies, Kyoto, Japan*. **2002**
 16. Gerdemann, S.J., D.C. Dahlin, W.K. O'Connor, L.R. Penner, and G.E. Rush., Factors affecting ex-situ aqueous mineral carbonation using calcium and magnesium silicate minerals; *29th international technical conference on coal utilization & fuel systems, Clearwater, FL, USA*. **2004**
 17. Goff, F., G. Guthrie, and K.S. Lackner., Carbon dioxide sequestering potential of ultramafic rocks; *23rd annual technical conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA*. **1998**
 18. Goldberg, P., C. Zhong-Ying, W.K. O'Connor, and R.P. Walters., CO₂ mineral sequestration studies in US; *1st national conference on carbon sequestration, Washington DC, USA*. **2001**
 19. Huijgen, W.J.J., R.N.J. Comans., Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, literature review; *Energy research Centre of the Netherlands*, **2003** ECN-C--03-016, Petten, The Netherlands.
 20. Huijgen, W.J.J. and R.N.J. Comans., Mineral CO₂ sequestration in alkaline solid residues; *7th international conference on greenhouse gas control technologies, Vancouver, BC, Canada*. **2004**
 21. Huijgen, W.J.J., R.N.J. Comans., Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process, *Chemical Engineering Science*. **2006**, 61. 4242-4251.
 22. Jones, J.R., J. Knoer, Y. Soong, D.K. Harrison, and D. Fauth., Low temperature – low pressure experimental design to form carbonate minerals under saturated CO₂ conditions; *17th annual international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, PA, USA*. **2000**
 23. Kakizawa, M., A. Yamasaki, and Y. Yanagisawa., A new CO₂ disposal process using artificial rock weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid; *Energy*. **2001**, (26): 341-354.
 24. Kohlmann, J., Removal of CO₂ from flue gases using magnesium silicates in Finland; *Helsinki University of Technology, TKK-ENY-3, Espoo, Finland*. **2001**
 25. Kojima, T., A. Nagamine, N. Ueno, and S. Uemiya., Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering; *Energy Conversion and Management*. **1997**. 38: S461-466.
 26. Koljonen, T., H. Siikavirta, and R. Zevenhoven., CO₂ capture, storage and utilization in Finland, *Technology and Climate Change CLIMTECH 1999-2002*, **2002**. Tekes, Finland.
 27. Koljonen, T., H. Siikavirta, R. Zevenhoven, and I. Savolainen., CO₂ capture, storage and reuse potential in Finland; *Energy*., **2004** 29: 1521-1527.
 28. Lackner, K.S., Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon; *Annual Review of Energy and the Environment*. 27: 193-232.
 29. Lackner, K.S., D.P. Butt, and C.H. Wendt., Magnesite disposal of carbon dioxide; *22th international conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA*. **1997**

30. Lackner, K.S., D.P. Butt, and C.H. Wendt ., Progress on binding CO₂ in mineral substrates; *Energy Conversion and Management*. **1997**. 38: S259-264.
31. Lackner, K.S., D.P. Butt, C.H. Wendt, F. Goff, and G. Guthrie., Carbon dioxide disposal in mineral form, *Keeping coal competitive.; Los Alamos National Laboratory, LA-UR-97-2094, Los Alamos, NM, USA. 1997*
32. Lackner, K.S., D.P. Butt, C.H. Wendt, and D.H. Sharp., Carbon dioxide disposal in solid form; *21st international conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA. 1996*
33. Lackner, K.S., C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce, and D.H. Sharp., Carbon dioxide disposal in carbonate minerals; *Energy*, **1995**. 20 (11): 1153-1170.
34. Lackner, K.S. and H.J. Ziock., *From low to no emissions; Modern Power Systems*, **2000** 20(3): 31-32.
35. Maroto-Valer, M.M., J.M. Andresen, Y. Zhang, and M.E. Kuchta., Integrated carbonation: a novel concept to develop a CO₂ sequestration module for vision 21 power plants; *Pennsylvania State University, Final report DOE DE-FG26-01NT41286, University Park, PA, USA. 2003*
36. Maroto-Valer, M.M., D.J. Fauth, M.E. Kuchta, Y. Zhang, J.M. Andresen, and Y. Soong., Study of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration; *18th annual international Pittsburgh coal conference, Newcastle, Australia. 2001*
37. Maroto-Valer, M.M., M.E. Kuchta, Y. Zhang, and J.M. Andrésen., Integrated carbonation: a novel concept to develop a CO₂ sequestration module for power plants; *6th international conference on greenhouse gas control technologies, Kyoto, Japan. 2002*
38. Maroto-Valer, M.M., Y. Zhang, M.E. Kuchta, J.M. Andresen, and D.J. Fauth., Process for sequestering carbon dioxide and sulfur oxide; *Patent. 2004* WO2004098740.
39. McKelvy, M.J., A.V.G. Chizmeshya, J. Diefenbacher, H. Bearat, and G. Wolf., Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions; *Environmental Science and Technology*, **2004**.38 (24): 6897-6903.
40. McKelvy, M.J., R. Sharma, R.W. Carpenter, G. Wolf, A.V.G. Chizmeshya, H. Bearat, and J. Diefenbacher., Developing a mechanistic understanding of serpentine CO₂ mineral carbonation reaction processes; *27th international conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA. 2002*
41. Mesters, C.M.A., J.J.C. Geerlings, and H. Oosterbeek., Process for mineral carbonation with carbon dioxide; *Patent, 2002*. WO02085788.
42. Nelson, M.G., Carbon dioxide sequestration by mechanochemical carbonation of mineral silicates; *University of Utah, Final report DOE FG26-02NT41547, Salt Lake City, UT, USA. 2004*
43. O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, S.J. Gerdemann, G.E. Rush, and L.R. Penner., Energy and economic considerations for ex-situ aqueous mineral carbonation; *29th international technical conference on coal utilization & fuel systems, Clearwater, FL, USA. 2004*
44. O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, D.N. Nilsen, S.J. Gerdemann, G.E. Rush, R.P. Walters, and P.C. Turner., Research status on the sequestration of carbon dioxide by direct

- aqueous mineral carbonation; *18th annual international Pittsburgh coal conference, Newcastle, Australia. 2001*
45. O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, D.N. Nilsen, G.E. Rush, R.P. Walters, and P.C. Turner., CO₂ storage in solid form: a study of direct mineral carbonation; *5th international conference on greenhouse gas technologies, Cairns, Australia. 2000.*
 46. O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, D.N. Nilsen, G.E. Rush, R.P. Walters, and P.C. Turner., Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status; *1st national Conference on Carbon sequestration, Alexandria, VA, USA. 2001*
 47. O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, G.E. Rush, C.L. Dahlin, and W.K. Collins., Continuous dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products; *SME Annual Meeting & Exhibit, Denver, CO, USA. 2001*
 48. Park, A.-H.A., R. Jadhav, and L.-S. Fan., CO₂ mineral sequestration in a highpressure,high temperature three-phase fluidised bed reactor; *20th annual international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, PA, USA. 2003*
 49. Park, A.-H.A., R. Jadhav, and L.-S. Fan., CO₂ mineral sequestration: chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine; *Canadian journal of chemical engineering. 2003. 81 (3): 885 -890.*
 50. Penner, L.R., W.K. O'Connor, D.C. Dahlin, S.J. Gerdemann, and G.E. Rush., Mineral carbonation: Energy costs of pretreatment options and insights gained from flow loop reaction studies; *3rd annual conference on carbon sequestration, Alexandria, VA, USA. 2004*
 51. Schulze, R.K., M.A. Hill, R.D. Field, P.A. Papin, R.J. Hanrahan, and D.D. Byler., Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM; *Energy Conversion and Management, 2004. 45 (20): 3169-3179.*
 52. Slawomir, W.H., William D. B., and Leo C. F., Variability of ozone reaction kinetics in batch and continuous flow reactor. *Water Research. 1999, 33. 2130-2318.*
 52. Stolaroff, J.K., G. Lowry, and D. Keith., Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration; *2nd annual conference on carbon sequestration, Alexandria, VA, USA. 2003.*
 53. Stolaroff, J.K., G.V. Lowry, and D.W. Keith., Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration; *Energy Conversion and Management. 2004, 46(5): 687-699.*
 54. Summers, C., D.C. Dahlin, and T. Ochs., The effect of SO₂ on mineral carbonation in batch tests; *29th international technical conference on coal utilization & fuel systems, Clearwater, FL, USA. 2004*
 55. Wendt, C.H., D.P. Butt, K.S. Lackner, R. Vaidya, and H.-J. Ziock., Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl₂ melts III; *Los Alamos National Laboratory, LA-UR-98-5633, Los Alamos, NM, USA. 1998*
 56. Wendt, C.H., D.P. Butt, K.S. Lackner, and H.-J. Ziock., Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl₂ melts I; *Los Alamos National Laboratory, LA-UR-98-4528, Los Alamos, NM, USA. 1998*
 57. Wu, J.C.S., J.-D. Sheen, S.-Y. Chen, and Y.-C. Fan., Feasibility of CO₂ fixation via artificial rock weathering; *Industrial and engineering chemistry research. 2001, 40 (18):3902-3905.*
 58. Zevenhoven, R., J. Kohlmann, and A. Mukherjee., Direct dry mineral carbonation for

- CO₂ emissions reduction in Finland; *27th international conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA. 2002*
59. Zevenhoven, R. and S. Teir., Long-term storage of CO₂ as magnesium carbonate in Finland; *3rd annual conference on carbon capture and sequestration, Alexandria, VA, USA. 2004*
60. Zhang, Q., K. Sugiyama, and F. Saito., Enhancement of acid extraction of magnesium and silicon from serpentine by mechanochemical treatment; *Hydrometallurgy. 1996, 45: 323-331.*
61. Zhenhao, D., Rui, S., An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 k and from 0 to 2000 bar, *chemical geology. 2003, 193: 257-271.*

中文文獻

1. 李易書, "臭氧化小分子有機前質對消毒副產物生成的影響", 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, 台灣(2005)
2. 林俊佑, "矽酸鹽礦石於水溶液中吸收二氧化碳之研究-矽酸鹽礦石之溶解", 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, 台灣(2001)
3. 卓啟正, "矽酸鹽礦物泥漿吸收二氧化碳之研究-矽酸鹽礦物溶解之研究", 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, 台灣(2000)
4. 陳威仁, "超臨界二氧化碳轉化為碳酸鹽之探討", 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, 台灣(2003)
5. 陳培源, 劉德慶, 黃怡禎, 臺灣之礦物, 經濟部中央地質調查所. (2004)
6. 劉韻萍, "矽酸鹽礦物溶解之研究", 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, 台灣(2001)
7. 蕭國源, "固體吸收劑二氧化碳吸收能力之評估", 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, 台灣(2000)

附 錄

Table A.1 Experiment conditions and results of wollastonite.

Sample Name	Temp.[^o C]	P[psig]	Time[hours]	Size[μ m]	L/S[g/g]	Δ m500~850[mg]	m _{105^oC} [mg]	CO ₂ [wt%]	Conversion[%]
WB1	fresh	frech	fresh	fresh	frech	0.17	18.34	0.93	0
WB2	fresh	frech	fresh	fresh	frech	0.19	18.9	1.01	0
W1H	150	1250	1	<44	10	1.81	13.9	13.0	41.5
W2H	150	1250	2	<44	10	2.28	13.57	16.8	55.9
W4H	150	1250	4	<44	10	3.9	16.91	23.1	83.0
W6H	150	1250	6	<44	10	4.82	18.24	26.4	99.5
T40 P2500	150	1650	2	<44	10	0.99	11.66	8.5	25.7
T60 P2500	40	1650	2	<44	10	2.42	20.75	11.7	36.6
T90 P2500	60	1650	2	<44	10	2.84	17.96	15.8	52.0
T120 P2500	90	1650	2	<44	10	4.28	16.45	26.0	97.4
T150 P2500	120	1650	2	<44	10	3.18	16.65	19.1	65.4
T40 P2100	150	1250	2	<44	10	1.53	19.44	7.9	23.7
T60 P2100	120	1250	2	<44	10	2.36	16.7	14.1	45.6
T90 P2100	90	1250	2	<44	10	3.09	14.26	21.7	76.6
T120 P2100	60	1250	2	<44	10	2.91	16.05	18.1	61.3
T150 P2100	40	1250	2	<44	10	2.28	13.57	16.8	55.9
T40 P1700	40	850	2	<44	10	2.03	14.7	13.8	44.4
T60 P1700	60	850	2	<44	10	3.05	19.35	15.8	51.8
T90 P1700	90	850	2	<44	10	2.66	15.47	17.2	57.5

T120	P1700	120	850	2	<44	10	2.78	14.25	19.5	67.1
T150	P1700	150	850	2	<44	10	3.36	15.08	22.3	79.4
T40	P1500	40	850	2	<44	10	1.59	20.14	7.9	23.7
T60	P1500	60	650	2	<44	10	1.58	11.44	13.8	44.4
T90	P1500	90	650	2	<44	10	1.71	10.98	15.6	51.1
T120	P1500	120	650	2	<44	10	1.79	10.14	17.7	59.4
T150	P1500	150	650	2	<44	10	3.17	14.72	21.5	76.0
Stirring rate = 0		150	850	2	<44	10	3.67	18.57	19.8	68.2
Stirring rate = 35		150	850	2	<44	10	3.28	14.72	22.3	79.4
Stirring rate = 50		150	850	2	<44	10	4.03	17.28	23.3	84.3
L/S = 5		150	850	2	<44	5	3.43	16.15	21.2	74.7
L/S = 10		150	850	2	<44	10	3.28	14.72	22.3	79.4
L/S = 20		150	850	2	<44	20	4.13	18.23	22.7	81.1
1M NaHCO ₃		40	850	2	<44	10	1.39	20.5	6.8	20.1
1M NaHCO ₃		60	850	2	<44	10	1.21	11.07	10.9	34.0
1M NaHCO ₃		90	850	2	<44	10	2.01	16.65	12.1	38.0
1M NaHCO ₃		120	850	2	<44	10	2.47	18.05	13.7	43.9
1M NaHCO ₃		150	850	2	<44	10	1.79	10.81	16.6	55.0
T40	P1700	40	850	2	88~125 μ m	10	0.71	14.63	4.9	14.1
T60	P1700	60	850	2	88~125 μ m	10	1.33	15.05	8.8	26.9
T90	P1700	90	850	2	88~125 μ m	10	2.25	16.47	13.7	43.8
T120	P1700	120	850	2	88~125 μ m	10	1.62	11.84	13.7	43.9

T150 P1700	150	850	2	88~125 μ m	10	2.3	13.84	16.6	55.2
------------	-----	-----	---	----------------	----	-----	-------	------	------

Table A.2 Experiment conditions and results of BOF slag.

Sample Name	Temp.[°C]	P[psig]	Time[hours]	Size[μm]	L/S[g/g]	Δm500~850[mg]	m_{105° C}[mg]	CO₂[wt%]	Conversion[%]
FB1	fresh	frech	fresh	fresh	frech	0	0	0	0
FB2	fresh	frech	fresh	fresh	frech	0	0	0	0
F1H	150	1250	1	<44	10	2.6	20.11	12.9	50.1
F2H	150	1250	2	<44	10	2.9	19.18	15.1	60.1
F4H	150	1250	4	<44	10	2.69	12.5	21.5	92.5
F6H	150	1250	6	<44	10	4.49	19.64	22.9	99.9
T40 P2500	40	1650	2	<44	10	2.47	17.61	14	55
T60 P2500	60	1650	2	<44	10	2.03	13.45	15.1	59.9
T90 P2500	90	1650	2	<44	10	1.89	11.09	17	69.3
T120 P2500	120	1650	2	<44	10	2.4	12.37	19.4	81.2
T150 P2500	150	1650	2	<44	10	2.14	13.4	16	64.1
T40 P2100	40	1250	2	<44	10	2.88	18.51	15.6	62.1
T60 P2100	60	1250	2	<44	10	1.63	10.14	16.1	64.6
T90 P2100	90	1250	2	<44	10	3.03	17.03	17.8	73
T120 P2100	120	1250	2	<44	10	2.6	15.52	16.8	67.9
T150 P2100	150	1250	2	<44	10	2.9	19.18	15.1	60.1
T40 P1700	40	850	2	<44	10	2.23	15.01	14.9	58.8
T60 P1700	60	850	2	<44	10	2.92	16.95	17.2	70.2
T90 P1700	90	850	2	<44	10	2.82	14.69	19.2	80.1
T120 P1700	120	850	2	<44	10	2.43	12.17	20	84.1

T150 P1700	150	850	2	<44	10	2.3	11.45	20.1	84.8
T40 P1500	40	650	2	<44	10	1.82	13	14	54.9
T60 P1500	60	650	2	<44	10	2.46	14.75	16.7	67.5
T90 P1500	90	650	2	<44	10	3.67	19.2	19.1	79.7
T120 P1500	120	650	2	<44	10	3.51	18.11	19.4	81.1
T150 P1500	150	650	2	<44	10	2.78	13.89	20	84.4
Stirring rate = 0	150	850	2	<44	10	2.55	12.88	19.8	83.2
Stirring rate = 35	150	850	2	<44	10	2.87	14.39	19.9	84
Stirring rate = 50	150	850	2	<44	10	2.84	13.82	20.5	87.2
L/S = 5	150	850	2	<44	5	3.13	16.01	19.6	81.9
L/S = 10	150	850	2	<44	10	3.13	15.72	19.9	83.8
L/S = 20	150	850	2	<44	20	2.68	13.12	20.4	86.6
1M NaHCO3	40	850	2	<44	10	1.56	16.65	9.4	34.9
1M NaHCO3	60	850	2	<44	10	1.86	13.07	14.2	55.9
1M NaHCO3	90	850	2	<44	10	3.26	20.37	16	64.2
1M NaHCO3	120	850	2	<44	10	2.9	17.7	16.4	66.1
1M NaHCO3	150	850	2	<44	10	2.11	11.72	18	74
T40 P1700	40	850	2	53~62	10	1.76	12.76	13.8	54
T60 P1700	60	850	2	53~62	10	3.54	20.66	17.1	69.7
T90 P1700	90	850	2	53~62	10	3.26	17.33	18.8	78.1
T120 P1700	120	850	2	53~62	10	3.07	15.24	20.1	85.1
T150 P1700	150	850	2	53~62	10	3.77	19.27	19.6	82

