(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101331084 B
(45)授权公告日 2012.08.29

(21)申请号 200680047549.X

(22)申请日 2006.12.18

(30)优先权数据
05112531.8 2005.12.20 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.06.17

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2006/069796 2006.12.18

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/071633 EN 2007.06.28

(73)专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙

(72)发明人 J·J·C·吉林斯 G·A·F·范莫塞 B·C·M·因特芬

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 王长青

(51)Int.Cl.
C01F 11/18(2006.01)
C01F 11/02(2006.01)
C01B 31/24(2006.01)
B01D 53/62(2006.01)

(56)对比文件
US 5792440 A,1998.08.11, 第2栏第31-46行,附图3.
CN 1291248 A,2001.04.11, 说明书第6页第8段-第7页第1段, 说明书第8页第6段.
US 2005/0036932 A1,2005.02.17, 说明书92-99段.

审查员 易方

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54)发明名称

二氧化碳的隔离方法

(57)摘要

二氧化碳的隔离方法,包括以下步骤:(a)将包含氧化钙和含钙混合氧化物的固体废料分散在水中,以使至少部分氧化钙溶解,并在氢氧化钙溶液中形成贫含氧化钙的固体废料;(b)将氢氧化钙溶液与贫含氧化钙的固体废料分离;(c)将分离的氢氧化钙溶液中的氢氧化钙转化为沉淀碳酸钙;和(d)将贫含氧化钙的固体废料的含水浆液与二氧化碳接触用于二氧化碳的矿物碳酸盐化,以形成碳酸盐化的固体废料。

CN 101331084 B

1. 二氧化碳的隔离方法，包括以下步骤：

(a) 将包含氧化钙和硅酸钙的固体废料分散在水中，以使至少部分氧化钙溶解，并在氢氧化钙溶液中形成贫含氧化钙的固体废料；

(b) 将氢氧化钙溶液与贫含氧化钙的固体废料分离；

(c) 将分离的氢氧化钙溶液中的氢氧化钙转化为沉淀碳酸钙；

(d) 将贫含氧化钙的固体废料的含水浆液与二氧化碳接触，使硅酸钙被二氧化碳矿物碳酸盐化，以形成碳酸盐化的固体废料，和其中所述接触进行的时间足以形成碳酸氢钙水溶液；

(e) 将部分或全部碳酸氢钙水溶液与碳酸盐化固体废料分离；

(f) 将碳酸钙从分离的碳酸氢钙水溶液中沉淀出来；和

(g) 回收沉淀的碳酸钙作为产品；

在该方法中，在步骤 (f) 中将碳酸钙从分离的碳酸氢钙水溶液中沉淀出来：

(i) 通过将步骤 (b) 中得到的溶液中的氢氧化钙添加到分离的碳酸氢钙水溶液中；或

(ii) 通过从碳酸氢钙溶液中除去二氧化碳，和其中在步骤 (f) 中除去的二氧化碳在步骤 (c) 加入到氢氧化钙溶液中。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述固体废料是钢渣。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 (d) 是在 0-200℃范围内的温度下进行的。

4. 权利要求 3 的方法，其中步骤 (d) 是在 0-100℃范围内的温度下进行的。

5. 权利要求 3 的方法，其中步骤 (d) 是在 10-60℃范围内的温度下进行的。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤 (d) 过程中的操作压力在 1-150 巴绝对压力范围内。

7. 权利要求 6 的方法，其中在步骤 (d) 过程中的操作压力在 1-40 巴绝对压力范围内。

8. 权利要求 6 的方法，其中在步骤 (d) 过程中的操作压力在 1-10 巴绝对压力范围内。

9. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤 (d) 中将贫含氧化钙的固体废料与含二氧化碳的工业废气相接触。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述含二氧化碳的工业废气为工业烟道气。

二氧化碳的隔离方法

技术领域

[0001] 本发明提供了通过包含氧化钙和含钙混合氧化物的固体废料（特别是钢渣）的矿物碳酸盐化隔离二氧化碳的方法。

[0002] 背景技术

[0003] 已知可以通过矿物碳酸盐化隔离二氧化碳。在自然界中，通过二氧化碳和天然硅酸盐矿物的以下反应形成稳定的碳酸盐矿物和二氧化硅：

[0004] $(Mg,Ca)_xSi_yO_{x+2y}+xCO_2 \rightarrow x(Mg,Ca)CO_3+ySiO_2$

[0005] 然而，该反应在本质上以非常慢的反应速率进行。这种反应在工艺装置中的可行性已有研究。这些研究的目的主要在于提高反应速率。

[0006] 例如，在美国能源部的互联网址 http://www.fetc.doe.gov/publications/factsheets/program/-prog006.pdf 上公开了细磨蛇纹石 ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) 或橄榄石 (Mg_2SiO_4) 在超临界二氧化碳和水的溶液中生成碳酸镁的反应。

[0007] 在 WO02/085788 中，公开了矿物碳酸盐化方法，其中选自正硅酸盐、二硅酸盐、环状硅酸盐和链状硅酸盐的硅酸盐颗粒分散在含水的电解质溶液中并与二氧化碳反应。

[0008] 使用天然矿物作为用于二氧化碳隔离的原料的替代方案是使用包含含钙混合氧化物（例如硅酸钙或钙铁氧化物）的工业废料。已经提出了工业废料例如钢渣的矿物碳酸盐化。例如，在 D.C.Johnson 的 'Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials'(ISSN 1353-114X) 中，公开了不锈钢渣、脱墨灰、粉碎燃料灰都是适用于二氧化碳隔离方法的原料。

[0009] 然而，如果可以从碳酸盐化方法中回收有用的产物流，则钢渣用于矿物碳酸盐化的用途将是更具吸引力的。

[0010] 发明内容

[0011] 一些类型的钢渣包含相当大量的氧化钙 (CaO)。现在已经发现这些钢渣或其它包含氧化钙和含钙混合氧化物的固体废料可以用于二氧化碳隔离，同时从该方法中回收纯碳酸钙。碳酸钙是有价值的产品，其在造纸、涂料或化学工业中用作填料、增白剂或聚合物添加剂。

[0012] 因此，本发明提供了二氧化碳的隔离方法，包括以下步骤：

[0013] (a) 将包含氧化钙和硅酸钙的固体废料分散在水中，以使至少部分氧化钙溶解，并在氢氧化钙溶液中形成贫含氧化钙的固体废料；

[0014] (b) 将氢氧化钙溶液与贫含氧化钙的固体废料分离；

[0015] (c) 将分离的氢氧化钙溶液中的氢氧化钙转化为沉淀碳酸钙；

[0016] (d) 将贫含氧化钙的固体废料的含水浆液与二氧化碳接触，使硅酸钙被二氧化碳矿物碳酸盐化，以形成碳酸盐化的固体废料，和其中所述接触进行的时间足以形成碳酸氢钙水溶液；

[0017] (e) 将部分或全部碳酸氢钙水溶液与碳酸盐化固体废料分离；

[0018] (f) 将碳酸钙从分离的碳酸氢钙水溶液中沉淀出来；和

[0019] (g) 回收沉淀的碳酸钙作为产品；

[0020] 在该方法中，在步骤 (f) 中将碳酸钙从分离的碳酸氢钙水溶液中沉淀出来：

[0021] (i) 通过将步骤 (b) 中得到的溶液中的氢氧化钙添加到分离的碳酸氢钙水溶液中；或

[0022] (ii) 通过从碳酸氢钙溶液中除去二氧化碳，和其中在步骤 (f) 中除去的二氧化碳在步骤 (c) 加入到氢氧化钙溶液中。

具体实施方式

[0023] 在本发明的二氧化碳隔离方法中，首先将包含氧化钙和含钙混合氧化物的固体废料分散在水中以使至少部分氧化钙溶解（步骤 (a)）。优选地，固体废料中至少 50wt％的氧化钙溶解，更优选至少 80wt％。氧化钙溶解步骤 (a) 通常在环境条件（即室温和大气压力）下进行。氧化钙将溶解成为氢氧化钙。因此在氢氧化钙溶液中形成了贫含氧化钙的固体废料。

[0024] 在本发明方法的步骤 (b) 中，通过例如过滤或沉积，分离氢氧化钙溶液与贫含氧化钙的固体废料。分离的氢氧化钙溶液现在用于制备碳酸钙（步骤 (c)），和贫含氧化钙的固体废料用于二氧化碳的矿物碳酸盐化（步骤 (d)）。

[0025] 氢氧化钙从溶液中到沉淀碳酸钙的转化是本领域公知的。步骤 (c) 可以以本领域已知的任何合适的方式进行，例如通过将氢氧化钙溶液与包含二氧化碳的气体反应。该包含二氧化碳的气体通常将是烟道气。也可以使用浓缩的二氧化碳流或纯二氧化碳作为含二氧化碳的气体。

[0026] 在矿物碳酸盐化步骤 (d) 中，使贫含氧化钙的固体废料的含水浆液与二氧化碳接触，以将固体材料中的含钙混合氧化物转化为碳酸钙。该含水浆液合适地包含基于该含水浆液的总重量不超过 60wt％的固体材料，优选 10-50wt％。例如，该含水浆液可以通过将原料颗粒（优选为平均粒径在 0.5μm-5cm 范围内的颗粒）与含水物流（优选为水）混合而形成。

[0027] 通常将该浆液与气态二氧化碳接触。为了达到较高的反应速率，优选步骤 (d) 中二氧化碳的浓度较高，这可以通过应用高的二氧化碳压力而实现。合适的二氧化碳压力在 0.05-100 巴（绝对压力）范围内，优选在 0.1-10 巴（绝对压力）范围内。总工艺压力可以在 1-150 巴（绝对压力）范围内，优选 1-40 巴（绝对压力），更优选 1-10 巴（绝对压力）。此处二氧化碳压力是指在标准温度和压力 (STP)（即 0℃和 1atm）条件下的压力。

[0028] 可以将该浆液与纯的或浓缩的二氧化碳气流或者与包含低浓度二氧化碳的物流（例如工业废气或烟道气）接触。

[0029] 在矿物碳酸盐化步骤 (d) 中，该固体废料经过碳酸盐化，即该固体废料中的含钙混合氧化物转化为碳酸钙。在使用硅酸钙作为混合氧化物的情况下，硅酸钙转化为碳酸钙和二氧化硅。该碳酸盐化反应可以合适地在 0-200℃范围内的温度下进行，优选 0-100℃，更优选 10-60℃。

[0030] 如果与二氧化碳的接触持续足够长的时间，形成的部分碳酸钙会进一步转化为碳酸氢钙并溶解在液相中：

[0031] $CaCO_3+CO_2+H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

[0032] 这种与二氧化碳的继续接触合适地在低于60℃的温度下进行，优选在环境温度下进行。由此生成了碳酸氢钙的水溶液。该溶解的碳酸氢钙可以容易地与固体材料分离，然后进一步转化为沉淀碳酸钙。

[0033] 因此，在本发明方法中，步骤(d)中二氧化碳与贫含CaO的固体废料的接触优选进行的时间足以生成碳酸氢钙的水溶液，以及该方法优选进一步包括：

[0034] (e)将部分或全部碳酸氢钙水溶液与碳酸盐化固体废料分离；

[0035] (f)将碳酸钙从分离的碳酸氢钙水溶液中沉淀出来；和

[0036] (g)回收沉淀的碳酸钙作为产品。

[0037] 分离步骤(e)可以以本领域已知的任意方式进行，例如通过过滤或沉积进行。

[0038] 可以合适地通过从分离的碳酸氢钙水溶液中除去二氧化碳，或者通过向碳酸氢钙溶液中添加沉淀剂(例如氢氧化钙)，进行沉淀步骤(f)。

[0039] 从碳酸氢钙水溶液中除去二氧化碳会使碳酸氢钙和碳酸钙之间的平衡向右移动：

[0040]

$$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow \quad CaCO_3 \quad + \quad CO_2 \quad + \quad H_2O$$

[0041] 由于碳酸钙的溶解性非常低，因此一旦除去二氧化碳，碳酸钙就会发生沉淀。

[0042] 可以通过任意合适的方法除去二氧化碳。这些方法是本领域中已知的，和包括释放二氧化碳的过压、加热溶液、用惰性气体例如氮气或空气汽提、施加真空或超声处理碳酸氢钙溶液。可以同时或顺序使用这些用于除去二氧化碳的方法的组合来提高碳酸盐产率。

[0043] 优选地，将除去的全部或部分二氧化碳再循环到矿物碳酸盐化步骤(d)或沉淀步骤(c)中。

[0044] 作为从碳酸氢钙溶液中除去二氧化碳的替代方案，可以和该溶液中添加沉淀剂以使碳酸钙沉淀。已知氢氧化钙是适用于该目的的沉淀剂。在本发明方法的优选实施方式中，将步骤(b)中得到的氢氧化钙溶液中的氢氧化钙添加到碳酸氢钙溶液中。氢氧化钙溶液可以原样添加。替代地，添加从该溶液得到的浓缩的氢氧化钙。

[0045] 在本发明方法的步骤(g)中，将沉淀碳酸钙从步骤(f)中生成的沉淀碳酸钙的悬浮液中作为产物回收。该沉淀碳酸钙可以以任意合适的方法从该悬浮液中回收，例如通过在分离器中将该悬浮液分离为基本纯的固体碳酸盐和含水物流。

[0046] 本发明方法的原料是包含氧化钙和含钙混合氧化物的固体废料。此处的含钙混合氧化物是指包含至少两种金属或准金属组分(其中至 少一种是钙)的氧化物。合适的非钙金属或准金属组分是铁或硅。该混合氧化物可以是其水合形式。优选地，该原料包含至少一种选自以下的混合氧化物：硅酸钙、钙铁氧化物、钙铁硅酸盐、硅酸钙水合物或钙铁硅酸盐氢氧化物。更优选地，该原料包含硅酸钙。

[0047] 任何包含氧化钙和含钙混合氧化物的固体废料都可以使用。优选地，该原料是碱性固体废料。优选地，该原料包括至少5wt％、更优选至少10wt％的氧化钙和至少5wt％、更优选至少10wt％的含钙混合氧化物。这种原料的实例是钢渣、造纸炉底灰或煤飞灰。钢渣是优选的原料。钢渣通常包含含量通常在15-30wt％范围内的硅酸钙或钙铁氧化物。一些类型的钢渣还包含大量的氧化钙，通常为10wt％或更多。这种钢渣是特别适用于本发明方法的原料。

[0048] 实施例

[0049] 现在通过以下非限定性的实施例对本发明方法进行进一步描述。

[0050] 实施例 1

[0051] 将 20 克具有表 1 中所示组成 (XRD 分析测定) 的造纸炉底灰分散在 900ml 去矿化水中。将该分散液搅拌 15 分钟,和具有 12.2 的 pH 值。在 15 分钟后,将固体材料从该分散液中分离出来。得到钙浓度为 1.1 克 / 升的氢氧化钙溶液。将纯二氧化碳以 25ml/min 的流量引导通过氢氧化钙溶液。生成沉淀碳酸钙,和通过过滤将其从溶液中除去。该沉淀碳酸钙的 TGA 分析表明生成了基本纯的碳酸钙。

[0052] 将沥滤的固体废料再分三次分散在水中,以从中沥滤基本全部的氧化钙。通过 XRD 分析测定该沥滤的造纸炉底灰 (4 次处理后) 的组成,并示于表 1 中。

[0053] 该沥滤的造纸炉底灰仍包含 10wt% 的硅酸钙,因此可以合适地用于矿物碳酸盐化 (本发明方法的步骤 (d))。

[0054] 表 1 原料造纸炉底灰和沥滤的造纸炉底灰的组成

[0055]

组分	原料造纸炉底灰 (wt%)	沥滤的造纸炉底 灰 (wt%)
$Ca_2(Mg_{0.25}Al_{0.75})(Si_{1.25}Al_{0.75}O_7)$	35	42
$CaCO_3$	21	27
$Ca_2(SiO_4)$	16	10
CaO	11	0
$CaAl_2Si_2O_8$	8	7
SiO_2	7	6
$Fe_{0.5}Mg_{0.5}Ti_2O_5$	1	1
$Ca_3Al_2(SiO_4)_2Cl_4$	1	1
其它	-	5

[0056] 实施例 2

[0057] 将 10 克具有表 2 中所示组成 (XRD 分析测定) 的钢渣分散在 900ml 去矿化水中。将该分散液搅拌 15 分钟,和具有 12.4 的 pH 值。在 15 分钟后,将固体物质从分散液中分离出来。得到钙浓度为 0.46 克 / 升的氢氧化钙溶液。将纯二氧化碳以 25ml/min 的流量引导通过氢氧化钙溶液。生成沉淀碳酸钙,并通过过滤将其从溶液中除去。该沉淀碳酸钙的 TGA 分析表明生成了基本纯的碳酸钙。

[0058] 表 2 原料钢渣的组成

[0059]

组分	原料钢渣 (wt%)
$Ca(OH)_2$	38
$Ca_2(Fe,Mg,Si)_2O_5$	27
$CaCO_3$	12
SiO_2	8
CaO	6
Fe_3O_4	4
$(FeO)_{0.9}(MnO)_{0.1}$	3
$CaMg(CO_3)_2$	2

[0060] 原料钢渣中存在氢氧化钙和碳酸钙表明 :由于与空气中的水分和二氧化碳的接触,最初存在的部分氧化钙已经转化。