



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114699907 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210394640.X

(22) 申请日 2022.04.15

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650000 云南省昆明市呈贡区昆明理工大学

(72) 发明人 胡学伟 胡寒 田森林 赵群

黄建洪 李英杰 史建武 刘树根

(74) 专利代理机构 昆明同聚专利代理有限公司

53214

专利代理师 张玉

(51) Int. Cl.

B01D 53/81 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

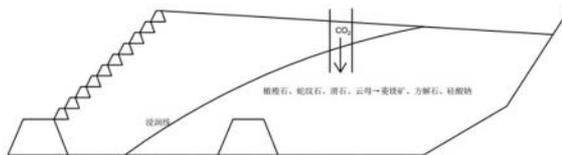
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,属于二氧化碳减排技术领域。该方法通过以下步骤实现:(1)确定进行碳捕集的选冶固废和碳捕集场所;(2)根据碳捕集场所确定反应条件;(3)将CO₂注入管道,与具备碳捕集能力的固废接触、混合、反应;(4)反应生成的碳酸盐矿物与固废一起封存,将CO₂从大气中隔离。本发明利用选冶固废捕集、封存二氧化碳,将大批固废与CO₂协同处置,因此成本低廉;反应形成碳酸盐矿物和硅酸钠,在固碳效果稳定的同时,可以增强固废内部颗粒间的胶结作用。



1. 一种基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于以下步骤:

- (1) 选择进行碳捕集的选冶固废及碳捕集场所;
- (2) 根据碳捕集场所确定反应条件;
- (3) 将CO₂注入,与选冶固废接触、混合、反应;
- (4) 反应形成的碳酸盐矿物与固废一起封存,将CO₂从大气中隔离。

2. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于步骤(1)中所述选冶固废是指包含硅酸盐矿物的尾矿砂、废石、冶炼渣、粉煤灰中的任一种或多种,粒径为10 μ m~50mm;所述硅酸盐矿物包括蛇纹石、橄榄石、硅灰石、滑石、钙长石、伊利石及云母中的一种或其混合物。

3. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于步骤(1)中所述碳捕集场所是尾矿库、充填区、高压深井。

4. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于步骤(2)中所述反应条件为环境压力50kPa~50MPa,其中,在尾矿库进行碳捕集时,压力为50kPa~30MPa;在高压深井进行碳捕集时,压力为1~40MPa;在充填区进行碳捕集时,压力为1~50MPa。

5. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于步骤(3)中所述CO₂的状态为气态、液态或固态,其含量为0.3~100%。

6. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于步骤(3)中所述选冶固废为固态或浆状物。

7. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于步骤(3)中所述混合方式为CO₂分子扩散,反应时间为300~600min。

8. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于当所述碳捕集场所是尾矿库时,具体步骤如下:

S1、利用尾矿砂捕集、固化CO₂,尾矿砂粒径为10 μ m~50mm,尾矿砂所含硅酸盐矿物中CaO、MgO质量分数为尾矿砂总库容的5~20%;

S2、尾矿库表面布置CO₂注入管道,管道水平距离5~10m,竖直深度为尾矿库坝高的0.8~0.9倍,CO₂注入管道末端即CO₂出口位置处于尾矿库基底与浸润线之间;

S3、利用鼓风机或通风机将含CO₂气相混合物通过(2)布置的CO₂注入管道注入尾矿库,气相混合物压强为5-25MPa,封闭注入管道;

S4、尾矿砂与CO₂反应300~400min,打开CO₂注入管道,重复步骤(3),直至CO₂注入总重量为尾矿砂总重的12-15%。

9. 根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于当所述碳捕集场所是高压深井时,具体步骤如下:

S1、根据矿洞、溶洞的地貌修筑深井,深井顶端设置管道密封件、CO₂注入管道、固废注入管道,底端设置管道密封件,高压深井端倾角大于30°,便于后续物料排出;

S2、将CO₂与含硅酸盐矿物的固废同时注入管道,固废粒径为10 μ m~50mm,固废为废石、煤矸石、冶炼渣、尾矿砂中的任一种或多种,CO₂可为气态或液态,固废浆液裹挟CO₂向下运动;

S3、利用流体输送机械同时注入固废浆液、CO₂,直至高压井填满,若CO₂为液态,可充入

空气,使高压深井内压力达到1-30MPa以上;

S4、CO₂与含硅酸盐的固废在高压井中混合、反应,硅酸盐矿物转化为方解石、菱镁矿,反应400~500min后,打开管道密封件,高压深井向下排出反应后物料;

S5、重复步骤(3)~(4),直至物料被反应完毕。

10.根据权利要求1所述的基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,其特征在于当所述碳捕集场所是充填区时,具体步骤如下:

S1、选用充填区捕集CO₂,在充填区掘进坑道中设置密封构筑物、CO₂高压管路、固废输送管;

S2、将固废输送至充填区内部分散堆积,固废粒径为10μm~50mm,CaO、MgO质量分数为固废总重5~10%,固废堆积体积为充填区85~90%,固废为尾矿砂、粉煤灰、煤矸石中的一种或多种;

S3、通过管道输送CO₂,CO₂为气相时,注入的量为固废总重量的5%,当CO₂为固相或液相时,输入至彻底填满充填区空间,封闭充填区。

一种基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法

技术领域

[0001] 本发明属于二氧化碳减排技术领域,涉及含硅酸盐矿物的选冶固废捕集、固化CO₂,具体涉及一种基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法。

背景技术

[0002] 气候变化(climate change)是当今世界面对的主要环境问题。该问题的关键在于CO₂的排放量。除了减少化学能源的使用之外,还需要采取措施将CO₂从大气中隔离开从而减少CO₂的排放量。

[0003] 目前的CO₂封存技术有地质封存、海洋封存、地表封存三种主要方式。其中,地质封存指将CO₂充入具备封闭条件的地层进行储存,但这个方法受到地层条件的限制,难以大规模使用;海洋封存指将CO₂充入海洋,利用海洋庞大的钙镁离子含量与水体体积称为CO₂的储存容器,这种方法不适宜内陆地区,并且海洋储存的深度一般要达到3000m以上才能使CO₂以羽状体或碳水化合物的形式被封存起来;地表封存包括生态系统封存和矿物封存,生态系统封存实施难度较大,成本极高,而利用矿物封存有以下优势:(1)封存效果好,将二氧化碳封存在固相矿物中可以获得地质事件长度的稳定作用;(2)适用范围广,利用广泛存在的硅酸盐矿物进行碳捕集。因此矿物封存CO₂是应对全球气候变化的有效措施。

[0004] 我国是工矿业生产大国,每年产生数以亿吨计的选冶固废,这些选冶固废中含有硅酸盐矿物,并且往往已经被活化,粉煤灰、尾矿砂等固废粒径极细,表面活化能强,所以反应速度和效率远远高于自然风化;同时反应生成硅酸钠,增强固废颗粒间的胶结作用。

[0005] 申请号201710280423.7的专利公开了一种坑口燃煤电厂废物处理及二氧化碳封存的方法。该方法将燃煤电厂固体废物与水泥及拌和液混合回填到废弃煤矿中、水化,充入CO₂进行闷井固碳。该方法实现场景较为单一,使用范围比较狭窄。

[0006] 申请号202110457883.9的专利公开了一种利用露天矿坑封存二氧化碳的方法、结构以及开采方法。该方法构筑物较多,结构复杂,实施难度较高。

[0007] 申请号202110611486.2的专利公开了一种利用废旧矿井封存二氧化碳的方法,该方法将CO₂以液态或固态的形式储存在废旧矿井中,CO₂存在重新释放回到大气的风险。

[0008] 申请号为201710831080.9的专利公开了一种新废弃矿井存放废弃混凝土及封存二氧化碳的方法,该方法将废旧混凝土堆存进废弃矿井,然后充入CO₂进行固定,封存载体为废弃混凝土,较为单一,并且没有说明其使用的废弃混凝土的状态,充入CO₂气体时传质速率无法确定。

[0009] 申请号为200680043839.7的专利公开了通过矿物碳酸盐化隔离二氧化碳的方法,需要用到900~1600℃热合成气,能源消耗较大,因此运行成本较高。

[0010] 申请号为201710673431.8的专利公开了利用泡沫地聚合物充填矿井采空区封存固化CO₂的方法,该方法先将CO₂与矿渣微粉、水玻璃结合生成泡沫混凝土,短暂固碳,然后充入采空区。工艺步骤较多,封存场所单一。

发明内容

[0011] 针对CO₂的大量排放以及选冶固废的处理处置,本发明提出了利用选冶固废捕集、固化、封存CO₂的方法。

[0012] 本发明的目的是这样实现的,所述基于硅酸盐矿物利用选冶固废进行碳捕集的方法,以下步骤:

- (1) 选择进行碳捕集选冶固废及碳捕集场所;
- (2) 根据碳捕集场所确定反应条件;
- (3) 将CO₂注入,与选冶固废接触、混合、反应;
- (4) 反应形成的碳酸盐矿物与固废一起封存,将CO₂从大气中隔离。

[0013] 优选的,步骤(1)中所述选冶固废指包含硅酸盐矿物的尾矿砂、废石、冶炼渣、粉煤灰中的任一种或多种,粒径为10 μ m~50mm。

[0014] 优选的,所述硅酸盐矿物包括蛇纹石、橄榄石、硅灰石、滑石、钙长石、伊利石及云母中的一种或其混合物。

[0015] 优选的,步骤(1)中所述碳捕集场所是尾矿库、充填区、高压深井。

[0016] 优选的,步骤(2)中所述反应条件为环境压力50kPa~50MPa,其中,在尾矿库进行碳捕集时,压力为50kPa~30MPa;在高压深井进行碳捕集时,压力为1~40MPa;在充填区进行碳捕集时,压力为1~50MPa。

[0017] 优选的,步骤(3)中所述CO₂的状态为气态、液态或固态,其含量为0.3~100%。

[0018] 优选的,所述混合为CO₂在管道中与固废混合、反应,或将CO₂与选冶固废一起注入封存场所后再混合、反应。

[0019] 优选的,步骤(3)中所述选冶固废为固态或浆状物。

[0020] 优选的,步骤(3)中所述混合方式为CO₂分子扩散,反应时间为300~600min。

[0021] 优选的,当所述碳捕集场所是尾矿库时,具体步骤如下:

S1、利用尾矿砂捕集、固化CO₂,尾矿砂粒径为10 μ m~50mm,尾矿砂所含硅酸盐矿物中CaO、MgO质量分数为尾矿砂总库容的5~20%;

S2、尾矿库表面布置CO₂注入管道,管道水平距离5~10m,竖直深度为尾矿库坝高的0.8~0.9倍,CO₂注入管道末端即CO₂出口位置处于尾矿库基底与浸润线之间;

S3、利用鼓风机或通风机将含CO₂气相混合物通过(2)布置的CO₂注入管道注入尾矿库,气相混合物压强为5-25MPa,封闭注入管道;

S4、尾矿砂与CO₂反应300~400min,打开CO₂注入管道,重复步骤(3),直至CO₂注入总重量为尾矿砂总重的12-15%。

[0022] 优选的,当所述碳捕集场所是高压深井时,具体步骤如下:

S1、根据矿洞、溶洞的地貌修筑深井,深井顶端设置管道密封件、CO₂注入管道、固废注入管道,底端设置管道密封件,高压深井端倾角大于30°,便于后续物料排出;

S2、将CO₂与含硅酸盐矿物的固废同时注入管道,固废粒径为10 μ m~50mm,固废为废石、煤矸石、冶炼渣、尾矿砂中的任一种或多种,CO₂可为气态或液态,固废浆液裹挟CO₂向下运动;

S3、利用流体输送机械同时注入固废浆液、CO₂,直至高压井填满,若CO₂为液态,可充入空气,使高压深井内压力达到1-30MPa以上;

S4、CO₂与含硅酸盐的固废在高压井中混合、反应,硅酸盐矿物转化为方解石、菱镁矿,反应400~500min后,打开管道密封件,高压深井向下排出反应后物料;

S5、重复步骤(3)~(4),直至物料被反应完毕。

[0023] 优选的,当所述碳捕集场所是充填区时,具体步骤如下:

S1选用充填区捕集CO₂,在充填区掘进坑道中设置密封构筑物、CO₂高压管路、固废输送管;

S2将固废输送至充填区内部分散堆积,固废粒径为10μm~50mm,CaO、MgO质量分数为固废总重5~10%,固废堆积体积为充填区85~90%,固废为尾矿砂、粉煤灰、煤矸石中的任一种或多种;

S3通过管道输送CO₂,CO₂为气相时,注入的量为固废总重量的5%,当CO₂为固相或液相时,输入至彻底填满充填区空间,封闭充填区。

[0024] 本发明的原理:

硅酸盐矿物在二氧化碳的作用下可以碳酸盐化,形成方解石和菱镁矿和无机粘合剂硅酸钠(R2O·nSiO₂)。该反应主要利用硅酸盐矿物中含有的CaO、MgO捕集CO₂且是一个放热反应且质量比约为1:1,因此可以自发进行。通过人为控制二氧化碳介质的输入速率,可以使二氧化碳在固废中快速扩散,提高二氧化碳的传质速率,同时维持一个高温高压的环境,促进反应效率。

[0025] 固废的堆存场地包括尾矿库、充填区、深井,三者均存在盖层土或岩石,封闭管道后近似密闭空间,而三者高程不同所以对应的输入气体压力不同。针对尾矿库和充填区,较大的气体压力或较长的输送时间可以使CO₂溶解于物料中。为防止二氧化碳的逸散,可以在二氧化碳注入堆存区后封闭管道,便于CO₂的分子扩散,使堆存区内的固废和二氧化碳在高温高压下自发反应;因此CO₂与固废可以在管道中混合,也可以在堆存区内混合。深井压力远远大于自然气压,利用固废浆液裹挟CO₂向下流动,固废浆液的比重和流动速度大于CO₂向上逸散的速度,随着压力增大,CO₂溶解于固废浆液中并被固化。

[0026] 部分矿物反应过程如下:

$$2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 (\text{橄榄石}) + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4 (\text{蛇纹石}) + \text{MgCO}_3 (\text{菱镁矿}) + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 (\text{橄榄石}) + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 (\text{辉石}) + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4 (\text{蛇纹石}) + \text{CaCO}_3 (\text{方解石}) + 2\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$$

$$2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4 (\text{蛇纹石}) + 3\text{CO}_2 (\text{aq}) = 3\text{MgCO}_3 (\text{菱镁矿}) + \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{滑石}) + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{滑石}) + 3\text{CO}_2 (\text{aq}) = 3\text{MgCO}_3 (\text{菱镁矿}) + 4\text{SiO}_2 (\text{石英}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 (\text{钙长石}) + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 (\text{方解石}) + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4 (\text{高岭石})$$

与相关技术相比,本发明有以下优势:

1、利用大宗固废中含有的硅酸盐矿物进行碳捕集,所以封存载体来源广泛、价格低廉,且固碳效果稳定。

[0027] 2、利用尾矿砂、粉煤灰等进行碳捕集,固废本身活化能较高,不需太多的活化工工艺,因此处理成本较低。

[0028] 3、处理场所多样,在不同的地区或不同地形都可以应用,因此适用范围广泛。

附图说明

- [0029] 图1 为本发明尾矿库固定二氧化碳示意图；
图2为本发明深井固定二氧化碳示意图；
图3为本发明充填区固定二氧化碳示意图。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但不以任何方式对本发明加以限制,基于本发明教导所作的任何变换或替换,均属于本发明的保护范围。

[0031] (一)尾矿库

实施例1:

- (1) 利用尾矿砂捕集、固化 CO_2 ,固废粒径为 $10\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$,尾矿库所含硅酸盐矿物中, CaO 、 MgO 质量分数为尾矿砂总库容的5%;
- (2) 尾矿库表面布置 CO_2 注入管道,管道水平距离5m,竖直深度为坝高的0.8倍,管道末端即 CO_2 出口位置处于尾矿库基底与浸润线之间;
- (3) 利用鼓风机或通风机将含 CO_2 气相混合物通过(2)布置的管道注入尾矿库,气相混合物压强为5MPa,封闭注入管道;
- (4) 固废与 CO_2 反应300min,打开管道,重复步骤(3),直至 CO_2 注入总重量为尾矿砂总重的12%。

[0032] 实施例2:

- (1) 利用尾矿砂捕集、固化 CO_2 ,固废粒径为 $10\mu\text{m}\sim 20\text{mm}$,尾矿库所含硅酸盐矿物中, CaO 、 MgO 质量分数为尾矿砂总库容的10%;
- (2) 尾矿库表面布置 CO_2 注入管道,管道水平距离10m,竖直深度为坝高的0.9倍,管道末端即 CO_2 出口位置处于尾矿库基底与浸润线之间;
- (3) 利用鼓风机或通风机将含 CO_2 气相混合物通过(2)布置的管道注入尾矿库,气相混合物输入压力为10MPa,封闭注入管道;
- (4) 固废与 CO_2 反应400min,打开管道,重复步骤(3),直至 CO_2 注入总重量为尾矿砂总重的12%。

[0033] 实施例3:

- (1) 利用尾矿砂捕集、固化 CO_2 ,固废粒径为 $1\text{mm}\sim 50\text{mm}$,尾矿库所含硅酸盐矿物中, CaO 、 MgO 质量分数为尾矿砂总库容的20%;
- (2) 尾矿库表面布置 CO_2 注入管道,管道水平距离8m,竖直深度为坝高的0.8倍,管道末端即 CO_2 出口位置处于尾矿库基底与浸润线之间;
- (3) 利用鼓风机或通风机将含 CO_2 气相混合物通过(2)布置的管道注入尾矿库,气相混合物压强为25MPa,封闭注入管道;
- (4) 固废与 CO_2 反应350min,打开管道,重复步骤(3),直至 CO_2 注入总重量为尾矿砂总重的15%。

[0034] (二)高压井

实施例4:

- (1) 根据矿洞的地貌修筑深井,深井顶端设置管道密封件、 CO_2 注入管道、固废注入

管道,底端设置管道密封件,高压井端倾角 32° ,便于后续物料排出;

(2)将 CO_2 与含硅酸盐矿物的固废同时注入管道,固废粒径为 $10\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$,包括废石、尾矿砂, CO_2 为气态,固废浆液裹挟 CO_2 向下运动;

(3)利用流体输送机械同时注入固废浆液、 CO_2 ,直至高压井填满, CO_2 为气态,含量为10%,使高压井内压力达到1MPa以上;

(4) CO_2 与含硅酸盐的固废在高压井中混合、反应,硅酸盐矿物转化为方解石、菱镁矿,反应400min后,打开封闭件,高压井向下排出反应后物料;

(1)重复步骤(3)~(4),直至物料被反应完毕。

[0035] 实施例5:

(1)根据矿洞、溶洞等地貌修筑深井,深井顶端设置管道密封件、 CO_2 注入管道、固废注入管道,底端设置管道密封件,高压井端倾角 40° ,便于后续物料排出;

(2)将 CO_2 与含硅酸盐矿物的固废同时注入管道,固废粒径为 $1\text{mm}\sim 50\text{mm}$,固废可为煤矸石、冶炼渣, CO_2 可为气态或液态,固废浆液裹挟 CO_2 向下运动;

(3)利用流体输送机械同时注入固废浆液、 CO_2 ,直至高压井填满,若 CO_2 为液态,可充入空气,使高压井内压力达到10MPa以上;

(4) CO_2 与含硅酸盐的固废在高压井中混合、反应,硅酸盐矿物转化为方解石、菱镁矿,反应450min后,打开封闭件,高压井向下排出反应后物料;

(5)重复步骤(3)~(4),直至物料被反应完毕。

[0036] 实施例6:

(1)根据矿洞、溶洞等地貌修筑深井,深井顶端设置管道密封件、 CO_2 注入管道、固废注入管道,底端设置管道密封件,高压井端倾角大于 30° ,便于后续物料排出;

(2)将 CO_2 与含硅酸盐矿物的固废同时注入管道,固废粒径为 $10\mu\text{m}\sim 20\text{mm}$,固废可为煤矸石、尾矿砂, CO_2 为液态,固废浆液裹挟 CO_2 向下运动;

(3)利用流体输送机械同时注入固废浆液、 CO_2 ,直至高压井填满, CO_2 为液态,充入空气,使高压井内压力达到30MPa以上;

(4) CO_2 与含硅酸盐的固废在高压井中混合、反应,硅酸盐矿物转化为方解石、菱镁矿,反应500min后,打开封闭件,高压井向下排出反应后物料;

(5)重复步骤(3)~(4),直至物料被反应完毕。

[0037] (三)充填区

实施例7:

(1)选用充填区捕集 CO_2 ,在充填区掘进坑道中设置密封构筑物、 CO_2 高压管路、固废输送管;

(2)将固废输送至充填区内部分散堆积,固废粒径为 $10\mu\text{m}\sim 20\text{mm}$,CaO、MgO质量分数为固废总重5%,固废堆积体积为充填区85%,固废为尾矿砂、粉煤灰、煤矸石等含硅酸盐选冶固废;

(3)通过管道输送 CO_2 , CO_2 为气相,注入的量为固废总重量的5%。

[0038] 实施例8:

(1)选用充填区捕集 CO_2 ,在充填区掘进坑道中设置密封件、 CO_2 注入管道、固废输送管;

(2) 将固废输送至充填区内部分散堆积, 固废粒径为 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$, CaO 、 MgO 质量分数为固废总重 10% , 固废堆积体积为充填区 90% , 固废可为尾矿砂、粉煤灰、煤矸石等含硅酸盐选冶固废;

(3) 通过管道输送 CO_2 , CO_2 为固相或液相, 输入至彻底填满充填区空间, 封闭充填区。

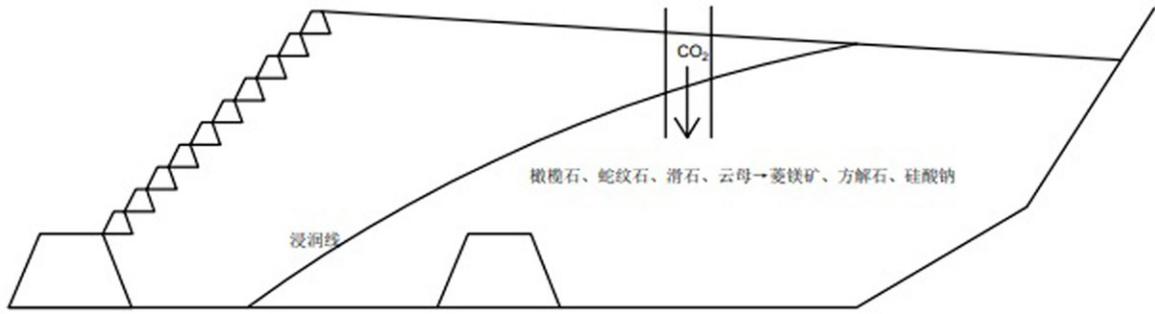


图1

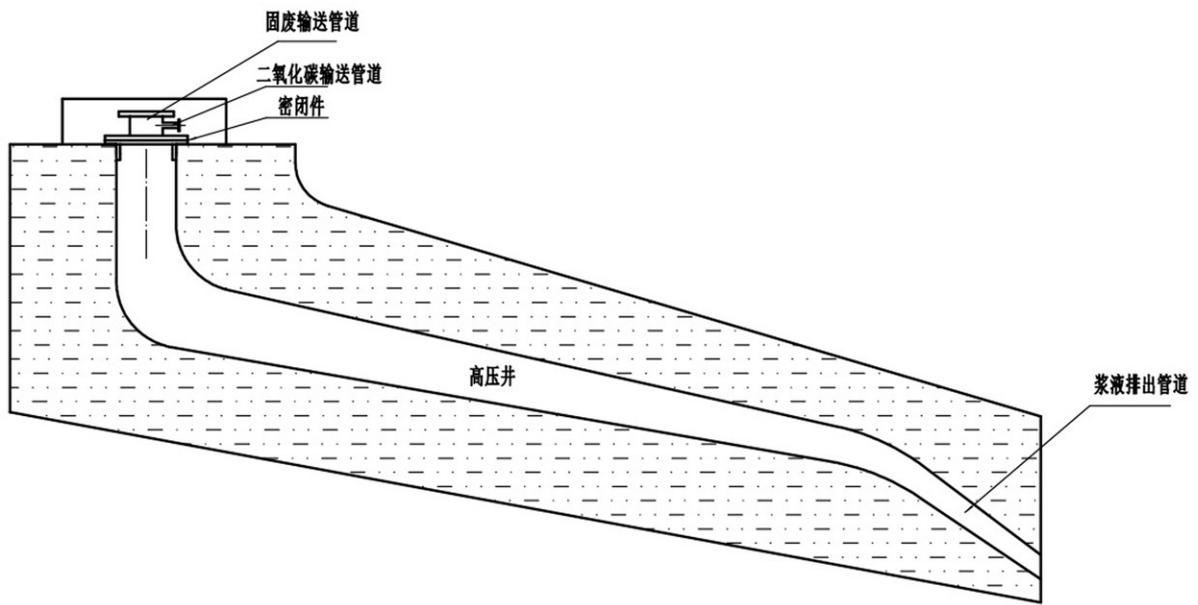


图2

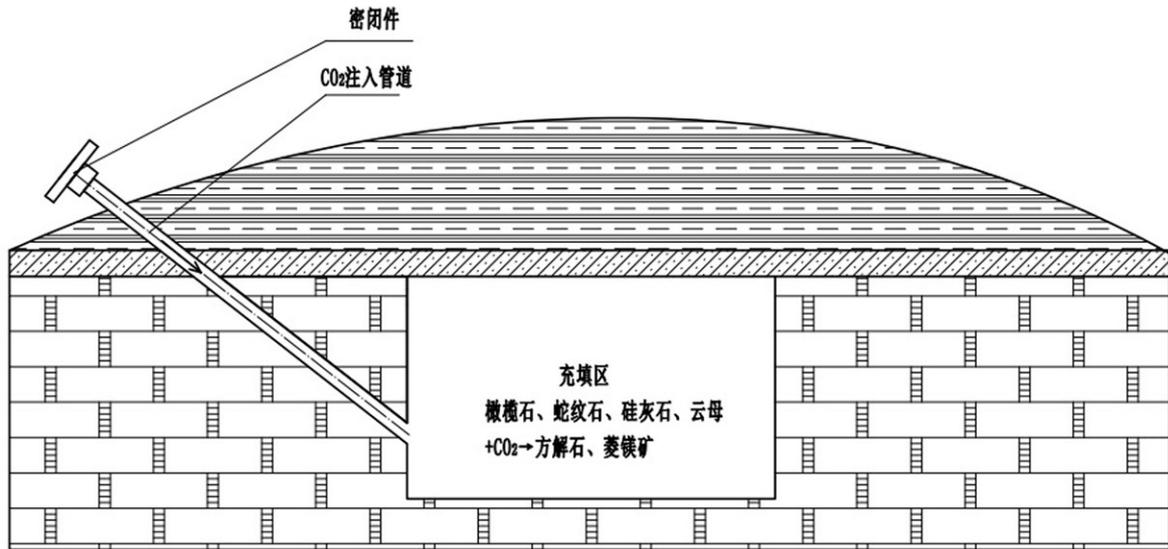


图3