



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114229879 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 25

(21) 申请号 202210102926.6

B01J 19/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.27

(71) 申请人 张文斌

地址 518000 广东省深圳市宝安区西乡街
道福中福社区西乡金海路碧海中心区
西乡商会大厦101单元810号

申请人 深圳碳中和生物燃气股份有限公司
深圳前海碳中和锂业有限公司

(72) 发明人 张文斌

(74) 专利代理机构 深圳市硕法知识产权代理事
务所(普通合伙) 44321

代理人 黄达

(51) Int.Cl.

C01F 11/18 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

一种工业化负碳排放生物质能源利用技术

BECCU方法

(57) 摘要

利用生物质能源替代化石能源及轻质碳酸
钙 CO_2 收集利用工艺,创造生物质能源利用负碳
排放技术BECCU,比电厂碳捕集封存BECCS更经济
实用有效。轻质碳酸钙生产中,石灰煅烧与碳酸
钙干燥需消耗能源,碳酸化工艺要消耗 CO_2 原料。
现有技术碳酸钙生产化石能源作燃料回收 CO_2 作
碳酸化原料。利用世界公认的零碳排放生物质能
源替代化石能源,将生物质能源所产 CO_2 转化为
轻质碳酸钙工业原料,其所回收利用 CO_2 来自植
物光合作用时从大气和土壤中所吸收 CO_2 ,并非
来自地壳化石能源,该部分 CO_2 在碳酸化工艺及
各生产环节化合为碳酸钙最终产品及其副产品的
组成部分,被从大气中移除实现负排放效果,
其负碳排放估算模型 $\text{BECCU CO}_2\text{排放}_{\text{源}} = \text{生产}_{\text{源}} - \text{捕获}_{\text{源}}$ 。

1. 一种工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,以生物质能源替代化石能源煤炭、燃油、燃气及其衍生能源,生产轻质碳酸钙即沉淀碳酸钙。

2. 一种工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,以生物质能源替代化石能源煤炭、燃油、燃气及其衍生能源,生产轻质碳酸钙,并利用轻质碳酸钙生产中二氧化碳收集利用现有技术,进行生物质能源碳捕集和利用BECCU或BioCCU Bioass-energy With Carbon Capture and Utilization,通过工业化二氧化碳捕集和利用过程实现零碳生物质能源利用的负碳排放。

3. 一种工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,以生物质能源替代化石能源煤炭、燃油、燃气及其衍生能源,生产轻质碳酸钙,并利用轻质碳酸钙生产中二氧化碳收集利用现有技术,进行碳捕集和利用,将轻质碳酸钙工业生产中产生的二氧化碳封存在沉淀碳酸钙工业产品及其副产品中,实现碳捕集和利用封存CCUS Carbon Capture Utilization and Storage的二氧化碳长期或永久性工业产品封存,即通过工业产品与副产品永久或长期碳封存二氧化碳,实现零碳生物质能源利用的负碳排放。

4. 如权利要求1所述的工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,碳酸钙煅烧工艺以国际公认的零碳生物质能源、成型燃料替代化石能源煤炭、燃油、燃气及其衍生能源,实现煅烧工艺的能源源类别的零碳排放。

5. 如权利要求1所述的工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,沉淀碳酸钙干燥供热工艺以国际公认的零碳生物质能源二次能源生物质热解气替代化石能源煤炭、燃油、燃气及其衍生能源供热,或以生物质成型燃料直接燃烧替代化石能源供热,实现干燥供热工艺的能源源类别的零碳排放。

6. 如权利要求2所述的工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,充分利用轻质碳酸钙生产中二氧化碳收集利用现有技术与装置进行碳捕集和利用,并对现有技术与装置进行适应性改造,收集利用包括石灰石煅烧工艺和沉淀碳酸钙干燥工艺两个生产工艺所产生的二氧化碳,一并回收利用。

7. 如权利要求6所述的工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,所述的利用轻质碳酸钙生产中二氧化碳收集利用现有技术,其所收集利用的二氧化碳不仅包括来自煅烧工艺和干燥工艺生物质能源源类别所产生的二氧化碳,也包括来自煅烧工艺原料源类别石灰石煅烧所分解的二氧化碳,工业生产过程中的能源源类别和原料源类别所产生的二氧化碳,一并回收利用。

8. 如权利要求3所述的工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,通过沉淀碳酸钙工业生产的工业产品与副产品长期、永久封存二氧化碳,其所述副产品包括沉淀碳酸钙工业生产从石灰石矿石到最终产品全流程工业生产所产生的全部副产品工艺废料,其中,包括惰性碳酸盐如碳酸钙、碳酸镁及焦油、木醋液各种固体、液体和气体非温室气体前驱稳定物质,这些在今后很长时间内不会自然形成温室气体排放,但不包括轻质碳酸钙工业生产中所逸散排放的CO不稳定气体和甲烷温室气体,这些不稳定物质今后有可能形成温室气体的随后排放或温室气体当下与短期内排放,必须从二氧化碳封存量中扣除。

9. 如权利要求2和权利要求3所述的工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,所述通过二氧化碳捕集利用工业化过程及工业产品与副产品二氧化碳封

存工艺,实现零碳生物质能源利用的负碳排放,其负碳排放量估算模型为 $\text{BECCU CO}_2\text{排放}_{\text{源}} = \text{生产}_{\text{源}} - \text{捕获}_{\text{源}}$ 。

10.如权利要求9所述的工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法,其技术特征在于,依据所述的零碳生物质能源利用负碳排放技术BECCU及其负碳排放量估算模型,开发工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法学和相关技术标准,非申请人以外的任何其他他人,基于本发明或利用本发明开发本发明工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法学和相关技术标准,必须经过申请人书面同意,或与申请人共同开发。

一种工业化负碳排放生物质能源利用技术BECCU方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物质能源替代化石能源和二氧化碳捕集与利用负碳排放技术领域。

背景技术

[0002] 人为造成大气CO₂浓度升高,温室效应威胁人类生存发展。减少人为CO₂的技术路线有两条:第一是大力发展太阳能风能生物质能等可再生能源替代化石能源,或通过提高化石能源利用效率,从源头减少CO₂排放;第二是针对已产生的CO₂,通过人为增加碳汇和碳捕集利用封存技术CCUS(Carbon Capture Utilization and Storage),移除人类活动所增加的大气CO₂。

[0003] 2005年联合国政府间气候变化组织(IPCC)《关于CO₂捕获与储存的特别报告》及《2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories》(《2006年IPCC指南》)根据IPCC《第三次评估报告》指出,在整个21世纪化石燃料持续使用,要避免大量CO₂排放,实现大气温室气体浓度稳定,CO₂捕获和储存(CCS)应为温室气体浓度稳定的组合选择之一,特别地将从生物燃料燃烧捕获、注入地下并储存的CO₂量作为负排放纳入温室气体清单,其第二卷(能源)第5章专章规范CCS系统及CO₂捕获运输注入地下储存排放与清除估算方法;2011年联合国气候变化大会,经合组织(OECD)环境局发布2050年展望,实现较低浓度目标(450ppm),在很大程度上取决于使用生物质能源的碳捕集和封存(BECCS或BioCCS);2015年巴黎联合国气候变化大会设定了一个积极目标,要将全球气温上升限制在1.5℃以下,恢复到工业化前的水平。但是,清洁发电技术和节能措施等排碳正值(正碳排放)本身不足以从根本上解决问题,即使CO₂量减少并以较慢的速率排放,CO₂净浓度仍在上升;2019年20国集团(G20)能源与环境部长级会议将碳捕集利用与封存技术CCUS纳入议题。IPCC报告认为,CCUS技术对于实现2050年碳零排放意义重大,到2040年,需要部署大规模的负碳排放应用技术。

[0004] CCUS本质上是一种人为的工业化固碳措施。其中,CO₂捕集方法分为燃烧前捕集、富氧或纯氧燃烧和燃烧后捕集3种。燃烧前捕集是将化石燃料气化合成合成气体(主要成分为H₂和CO),然后通过变换反应将CO转化为CO₂,再通过溶剂吸收等方法将H₂和CO₂分离并收集CO₂,此技术局限于煤气化联合发电装置,燃烧前捕集CO₂成本大约为20美元/t CO₂;富氧燃烧技术采用纯氧或者富氧将化石燃料进行燃烧,燃烧后的主要产物为CO₂、水和一些惰性组分,由于纯氧是由空气低温分离或膜分离获得,能耗大,富氧燃烧捕集成本较高;燃烧后捕集技术常用的方法如化学吸收法、膜分离法、物理吸附法等,燃烧后捕集CO₂的成本大约是40美元/t CO₂。

[0005] 最先进行CCUS技术试验的是石化化工行业强化采油,通过CO₂把煤化工或天然气化工产生的碳源和油田联系起来CCUS-EOR(Enhanced oil recovery),把捕集来的CO₂注入到油田中,使即将枯竭的油田再次采出石油的同时,也将CO₂永久地贮存在地下;此后,尝试用CO₂制化肥和食品级CO₂利用等,还有将工业产生的CO₂输入园林作为温室气体来强化植物生长等。

[0006] 人类最早的大型CCUS项目是1972年美国建成的Terrell项目,CO₂捕集能力达40万t/a;美国俄克拉荷马州Enid项目1982年建成,通过化肥厂产生的CO₂进行油田驱油,CO₂捕集能力达70万t/a;1996年挪威Sleipner项目是世界上首个建成的将CO₂注入到地下(盐水层)项目,年封存CO₂量近百万吨;2000年美国与加拿大合作,在Weyburn油田注入Great Plain Synfuels Plant和Sask Power电厂的CO₂,提高濒临枯竭油田采油率的同时,累计封存CO₂达2600多万t;2014年加拿大Sask Power公司Boundary Dam Power项目为全球第一个成功应用于发电厂CO₂捕集项目,将150MW燃煤发电机产生的CO₂捕集后,一部分封存地下,一部分用于美国Weyburn油田驱油,CO₂捕集能力达100万t/a,2019年该项目捕集CO₂达61.6万t;2015年加拿大Quest项目将合成原油制氢过程中产生的CO₂成功注入咸水层封存,每年CO₂捕集能力达100万t/a,该项目是油砂行业第一个CCS项目,每年减少碳排放可达100万t,截止到2019年,Quest项目已经累计捕集CO₂达400万t,是全球最大捕集CO₂并成功注入到地下的项目;2016年澳大利亚西部的Gorgon项目是全球最大的单体LNG项目Gorgon天然气项目的配套,该项目通过液化技术将CO₂从天然气中分离出来,将分离出来的CO₂注入到巴罗岛的盐水层中,注入量可达350万t/a。

[0007] 中国对CCUS技术研究起步较晚,2006年开始政府陆续出台CCUS技术政策,《中国应对气候变化国家方案》《中国应对气候变化科技专项行动》《中国应对气候变化的政策与行动》等都将CCUS技术作为重点之一。2007年,中国石油吉林油田和中石化华东分公司草舍油田开启了国内CO₂捕集项目,首先实现CCUS-EOR技术的工业化,建立五类CO₂驱油与埋存示范区,年埋存CO₂能力可达35万t;同年,中石化华东分公司在草舍油田建成了CO₂年注入量4万t的先导试验项目,后期建成了CO₂回收装置,年处理量可达2万t。随后,中石化胜利油田、中国神华、延长石油及中石化中原油田加速推进CO₂捕集项目的工业化。2010年,中石化胜利油田建成了国内首个燃煤电厂的CCUS示范项目,以燃煤电厂烟气CO₂为源头,采用燃烧-捕集技术,将捕集的CO₂注入到油田中进行驱油,CO₂捕集能力达3万至4万t/a;2011年,神华鄂尔多斯10万t/a的CCS示范项目落成,采用甲醇吸收法捕集煤气化制氢项目尾气中的CO₂,后向盐水层中注入CO₂,该项目是国内第一个盐水层地质封存实验项目;2012年,延长石油建成了5万t/a的CO₂捕集利用项目,该项目利用煤化工产生的CO₂,经过低温甲醇洗技术提纯加压液化后注入油田中,降低了原油粘度,提高了原油采收率并实现了CO₂永久封存;2015年,中石化中原油田炼厂尾气CCUS项目建成,项目将已经接近废弃的油田,通过CO₂驱油将油田采出率提高15%,目前已有百万吨CO₂注入到了地下。

[0008] 除了传统CO₂捕集技术,中国还开发了CO₂新型再利用技术,应用于食品、精细化工等行业,2009年,上海石洞口第二电厂碳捕集项目建成,捕集规模为10万t/a,捕集后的CO₂主要用于食品行业;2011年,连云港清洁煤能源动力系统研究所将IGCC产生的CO₂捕集后一部分用于尿素和纯碱工业,一部分注入到盐水层进行封存;2012年天津北塘国电集团CO₂捕集示范项目采用燃烧后捕集技术,年捕集量为2万t,捕集后的CO₂用于食品行业;2010年,新奥集团在内蒙古达拉特旗利用微藻固碳技术,将煤制甲醇/二甲醚装置的尾气吸收后,一部分用作生物柴油,一部分用于生产饲料,处理量达2万t/a;海螺水泥建立了5万吨级的工业CCUS试验项目;齐鲁石化在建CCUS-EOR项目(2020年)CO₂捕集能力4万t/a。中国新兴碳利用方向主要有CO₂加氢制甲醇、CO₂加氢制异构烷烃、CO₂加氢制芳烃、CO₂甲烷化重整等,如山西煤化所、大连化物所、中科院上海研究院、大连理工大学等对这些技术进行了研究,但大都

处于催化剂研究的理论研究阶段或中试阶段,尚未有进入工业化运用的CCUS实用技术。

[0009] 中国环境科学学会2021年12月22日发布中国首部CCUS团体标准《二氧化碳捕集利用与封存术语》T/CSES 41—2021,包含CCUS相关术语,二氧化碳相关术语,二氧化碳捕集和运输术语、CCUS监测和测量性能相关术语和风险相关术语等,规范二氧化碳捕集利用与封存领域相关术语,主要适用于化工、火电、钢铁、水泥等高排放行业的二氧化碳捕集、化工利用、地质利用及地质封存等相关领域的科研、管理、教学和生产活动。T/CSES 41—2021对CCUS领域科学研究、生产活动具有积极意义,推动中国CCUS名词使用的科学性和规范性,加快与国际标准接轨步伐。该团体标准不涉及CCUS领域相关专利技术。中国此前CCUS领域专利技术很少,真正实用的技术几乎没有。

[0010] CN201711383170.2公开了一种负碳排放系统及其方法,利用生长植物光合作用吸收二氧化碳分子,经由适当地设计引发植物光合作用的光子波长,以增加植物光合作用的效率,并选择碳足迹低于阈值和转换效率高于阈值的LED光源,结合碳足迹低于阈值的低碳电源如太阳能电池板,这种组合满足时,系统利用植物光合作用所吸收的二氧化碳分子多于排放值,而达成长期负碳排放的情况。此系统可应用于二氧化碳的捕捉。

[0011] CN201810173639.8公开了一种水泥生产中二氧化碳捕集装置,包括集气罩、第一进气管、气泵、第一排气管、过滤器,所述集气罩上方设置有所述第一进气管,所述第一进气管的一侧设置有所述气泵,所述气泵的一侧设置有所述第一排气管,所述第一排气管的一侧设置有所述过滤器,所述过滤器的一侧设置有所述粉尘吸收罐,所述粉尘吸收罐的一侧设置有所述第二排气管,所述第二排气管的一侧设置有所述气体干燥罐,所述气体干燥罐的一侧设置有所述第二进气管,所述第二进气管的一侧设置有所述储气罐。有益效果在于:此二氧化碳捕集装置,针对水泥生产的特殊环境设置了过滤、净化、干燥等设备,使得最终的二氧化碳产品的纯度较高,经过对二氧化碳的收集,减少了其向空气中的排放。

[0012] CN201820292229.0公开了一种水泥生产中尾气处理的二氧化碳收集装置,包括水泥回转窑、气体输送管道、除尘器、吸收塔,所述水泥回转窑一端设置有烟室,所述烟室一端设置有所述气体输送管道,所述气体输送管道一端设置有所述除尘器,所述除尘器一端设置有洗涤塔,所述洗涤塔一端设置有脱硫塔,所述脱硫塔一端设置有所述吸收塔,所述吸收塔一端设置有解析塔,所述解析塔一端设置有储气罐,所述储气罐一端设置有二氧化碳无油压塑机,所述二氧化碳无油压塑机一端设置有第一吸附塔。有益效果在于:此装置回收了水泥窑中产生的二氧化碳气体,并且不含杂质,使得其不排放到空气中,起到了保护环境的作用,同时二氧化碳再利用在其他行业,提高了经济效益。

[0013] CN201811533699.2公开了一种用于碳捕捉、封存及利用技术的二氧化碳解吸方法,其用于碳捕捉、封存及利用技术的二氧化碳解吸方法的解吸步骤为:启动并调节电动调节阀,水泥窑窑余热锅炉内的饱和蒸汽经过减温减压器减温减压,进入解吸塔中的胺液再沸器进行加热;对经过解吸塔的二氧化碳进行加热解吸;对经过解吸塔的二氧化碳进行加热解吸后的饱和蒸汽发生液变,成为饱和水,经过回水管进入冷凝水回收装置。该发明的用于碳捕捉、封存及利用技术的二氧化碳解吸方法,既不影响水泥窑余热发电系统的正常运行,又能满足CCS系统解吸运行的需要,降低经济成本投入。

[0014] CN201010532911.0公开了一种将废弃物的热分解气体导入水泥分解炉的废弃物处理设备,其与具备水泥烧成炉、对其烧成物进行冷却的熟料冷却器、以及从该烧成炉和熟

料冷却器中的任意一个流入高温废气的分解炉的水泥制造设备相邻设置。其中,具备:使废弃物气化发生热分解气体的气化炉、以及将发生的热分解气体在保持所含碳和灰分原封不动的情况下输送到分解炉的气体输送通道。向分解炉内,以热分解气体不直接与来自烧成炉或熟料冷却器的废气流的主流发生干涉的形态导入热分解气体,防止其刮过,使其充分燃烧。以此有效利用已有的水泥制造设备,以低成本实现废弃物的卫生处理。

[0015] 201610704208.0公开了一种碳酸盐煅烧烟气中二氧化碳利用及制备甲醇的方法,通过收集碳酸盐煅烧过程中所产生二氧化碳;将生物质燃料催化热解形成含 H_2 燃料气经降尘处理后引入高压催化反应塔;两者在高压催化反应塔内生成以甲醇为主的产物,并在蒸馏塔内提纯净化为工业甲醇。按年产万吨甲醇计算,本发明公开的碳酸盐煅烧过程中产生二氧化碳的再生的方法可吸收消耗温室气体二氧化碳约1.375万吨,吸收消耗生物质废弃物近10万吨。在产生经济效益的同时,同时达到环境保护和资源循环利用的目的。

[0016] CN201010229727.9公开了一种烟气中脱除二氧化碳并制备铵复合肥和轻质碳酸钙的生产工艺。使用稀氨水作为吸收剂,将原烟气通过超重力场吸收塔发生气液两相高强度传质吸收反应进行脱碳,处理后的烟气经过烟囱排放,脱碳反应的副产物经进一步反应处理得到有良好经济价值的铵复合肥和轻质碳酸钙。支持本发明工艺的整套反应分离装置包括超重力场吸收塔、静态混合器、深度反应罐、旋流器、铵复合肥回收系统、轻质碳酸钙回收系统、各种泵等设备,其中超重力场吸收塔是脱除二氧化碳的化学反应吸收段。本发明为全新工艺,效率高,投资少,运行费用低。

[0017] CN201980083589.7公开了一种具有改进的碳利用和发电的碳质原料的加氢甲烷化,涉及用于将碳质原料在加氢甲烷化反应器中加氢甲烷化为富含甲烷的粗产品流方法,具体地涉及对从加氢甲烷化反应器中移除的固体焦炭副产品进行处理从而通过在终产品管道品质代用天然气之外还从副产品焦炭共同生产电力和蒸汽来改进整个方法的碳利用和热效率以及经济性。

[0018] CN202010455978.2公开了一种二氧化碳利用的方法及系统,其中,该方法包括如下步骤:获取满足预设条件的二氧化碳;将所述二氧化碳注入至煤层,并使所述二氧化碳扩展、释放至所述煤层中;所述二氧化碳对所述煤层中的煤层气进行驱逐,使所述煤层气排出所述煤层。本发明中,相对单一的二氧化碳,将其作为煤层气的驱替气体,在煤层气被驱逐出煤层后,二氧化碳就被留在并封存在煤层中,在利用了二氧化碳获取清洁气源的同时也减少了二氧化碳的排放量,减小了对温室效应的影响。

[0019] CN201110176523.8公开了一种从烟气中回收二氧化碳利用夜间电力制甲酸的方法和装置,从燃料燃烧得到的烟气中分离回收二氧化碳的二氧化碳回收过程;将分离得到的二氧化碳送入用直流电进行还原的膜电解装置,使其还原得到甲酸的电化学还原制甲酸过程;膜电解得到的甲酸稀溶液经精制工序制得甲酸产品的甲酸精制过程。膜电解装置分为阴极室、浓缩室和阳极室;或分为阴极室和阳极室;膜电解单元以串联或并联或串联和并联相结合的任意方式进行组合。该技术采用高效的膜电解装置和气液混合的进料方式及二氧化碳回收甲酸精制工艺,电化学过程效率高,收集回收二氧化碳并通过电解还原得到高浓度甲酸液体,有效地实现二氧化碳的回收和转化,还能有效利用电厂的夜间电力。

[0020] 以上CCUS现有技术的根本痛点是低成本、高能耗、低效率、低效益,距规模化商业应用还十分遥远。世界 CO_2 利用技术尚处于理论研究阶段的有 CO_2 制碳纤维和乙酸等;已处于

开发阶段的有CO₂制聚合物、CO₂甲烷化重整、CO₂加氢制甲醇、海藻培育、动力循环等；已处于示范项目阶段的有CO₂制化肥、油田驱油、食品级应用等。正在讨论和开发的负碳排放方法是生物质能源发电并进行碳捕集和封存 (BECCS或BioCCS) 技术,如欧洲碳排放中心 (CCR) 的 BioCCS,理论上有可能在生产燃料或电力的同时,从大气中移除CO₂。

[0021] 中国积极参与并成为世界应对气候变化的重要建设力量,为实现碳达峰碳中和国家高质量发展绿色转型目标,中国CCUS及生物质能利用负碳排放战略技术领域,亦步亦趋跟随欧美的状况必须彻底改变。本发明创造性地将生物质能替代化石能源与目前工业领域CO₂收集利用现有工艺技术有机结合起来,集成创造出一种非电厂的生物质能利用工业化商业化负碳排放NETs(negative emission technologies)实用技术BECCU或BioCCU (Bioass-energy With Carbon Capture and Utilization)。

发明内容

[0022] 针对中国CCUS及生物质能利用负碳排放技术亦步亦趋跟随欧美生物质电厂碳捕集和封存 (BECCS或BioCCS) 的弊端,特别是CCUS高成本、高能耗、低效率、低效益的产业化痛点,本发明利用目前工业领域轻质碳酸钙生产中CO₂收集利用现有技术及其生产对CO₂原料的自身需求,将生物质能源替代化石能源与CCUS技术及轻质碳酸钙生产工艺等有机集成起来,创造出一种工业化非电厂生物质能利用负碳排放实用技术BECCU或BioCCU,以高效率、高效益、低成本、低能耗“两高两低”减污降碳协同增效的生物质能源利用方式,通过工业化生产实现将CO₂从大气中移除的负碳排放目的,开辟碳捕集利用负碳技术新领域。

[0023] 为实现上述目的,本发明提供了一种非电厂工业化生物质能利用负碳排放技术,以生物质能源完全替代燃煤生产轻质碳酸钙,将碳酸钙煅烧工艺生物质燃料直接燃烧及碳酸钙熟浆干燥中生物质气化燃烧所产生的CO₂,全部回收利用于碳酸化工艺作为碳酸钙生产原料,将生物质能源从大气中所吸收的CO₂永久固定封存在工业产品中,实现工业化移除大气CO₂总量的一部分。

[0024] 本发明中,石灰石与生物质燃料一同加入石灰窑中进行煅烧,得到的生石灰经筛分后进入消化机构进行消化得到石灰乳粗浆,粗浆经过分离提纯后得到精浆,精浆在陈化槽中陈化后进入精浆调浓槽,加清水调节浓度后进入碳化塔,与净化后的来自生物质煅烧窑气及干燥工艺生物质燃气热风炉烟气所混合收集的CO₂发生碳酸化反应,生成碳酸钙熟浆经静置和陈化后进入过滤机过滤,得到的滤膏经脱水、干燥、粉碎、分离除尘后得到轻质碳酸钙最终产品,实现将生物质能源从大气中吸收的CO₂永久固定封存在轻质碳酸钙工业产品中,工业化移除大气CO₂的目的。

[0025] 本发明中,轻质碳酸钙生产的煅烧工艺,可以使用3000至4000大卡的木片生物质成型燃料或优质生物质颗粒成型燃料工业化直接燃烧,也可以使用生物质气化炉热解生物质所产的生物质燃气煅烧。事实上,用木质生物燃料木柴直接煅烧石灰石生产生石灰是工业革命前就已存在的生物质能源利用第一代传统技术,本项目采用生物质能源利用第二代技术生物质成型燃料工业化直接燃烧技术,提高能源利用效率和CO₂回收利用率,而生物质热解气化则属于生物质能源利用的第三代技术,比第二代技术更先进高效。无论采用第二代还是采用第三代生物质能源利用技术,技术上均能完全满足石灰石煅烧的燃料需要。

[0026] 本发明中,沉淀碳酸钙熟浆干燥工艺采用生物质热解气化技术供热,生物质燃气

热风炉烟气中的CO₂与碳酸钙煅烧工艺所产生的CO₂，一并回收利用。

[0027] 本发明中，CO₂的收集与回收利用，可以充分利用轻质碳酸钙生产现有的CO₂收集回收技术与装置，大幅度降低目前CCUS技术碳捕集利用与封存的巨额投资和成本。其中，煅烧工艺阶段所产生的CO₂，既可以直接采用现有CO₂收集回收利用技术与装置进行收集利用，也可以根据需求，对现有CO₂收集利用系统的CO₂收集、气固液相分离与杂质处理、降温、回收及CO₂压缩输送等装置进行少量的适应性技术改造，进一步提高CO₂的收集回收利用效率；碳酸钙熟浆干燥工艺阶段所产生的CO₂与煅烧工艺阶段所产生的CO₂一并回收利用，以满足工业化商业化轻质碳酸钙生产对CO₂原料的需要。

[0028] 本发明中，生物质燃料工业化直接燃烧或气化后生物质燃气燃烧 $C+O_2 \rightarrow CO_2$ ，释出CO₂并放出热量；而碳酸钙煅烧释出CO₂产生石灰CaO以及碳酸钙熟浆干燥两种工艺都是吸热过程， $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2 \uparrow \Delta H > 0$ 焓变大于零，需要由生物质燃料不断补充提供反应及加热所需能量。一方面通过煅烧和燃烧加热不断产生CO₂，另一方面碳酸钙原料分解的CO₂和生物质燃烧产生的CO₂，原料和燃料两种来源合流的CO₂都必须迅速移走，以降低煅烧过程CO₂分压提高煅烧释出CO₂效率，维持生物质燃气热风炉的正常运行。

[0029] 本发明中，生石灰的消化 $CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \Delta H < 0$ 与氢氧化钙的碳(酸)化 $Ca(OH)_2+CO_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow +H_2O \Delta H < 0$ 均是放热反应。由于物质不灭，能量守恒，本领域技术人员甚至科学家，从轻质碳酸钙生产 $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$ 到 $CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ 再到 $Ca(OH)_2+CO_2 \rightarrow CaCO_3$ 化学式，只会看到轻质碳酸钙原料与最终产品化学式是一样的，CO₂这种物质在轻质碳酸钙生产中分子式上是等量进出的；特别是重质碳酸钙生产，根本就没有CO₂物质进出生产工艺过程。因此，本领域的技术人员甚至科学家惯性思维只会认为，CO₂物质在轻质碳酸钙生产前后是碳平衡的，不会对大气CO₂总量产生什么影响。一般人怎么也不会想到CO₂物质在轻质碳酸钙生产中等量一出一进的碳平衡过程，对于大气CO₂排放总量会带来潜在负碳排放技术利用情景。

[0030] 本发明中，如果不是用生物质能源完全替代化石能源，轻质碳酸钙生产会产生人为活动导致大气CO₂总量升高的碳排放。轻质碳酸钙生产中，化石燃料所释出的CO₂约占其总碳排放量的35%左右，这部分源类别能源CO₂排放按照《2006年IPCC指南》第2卷“能源”源类别规定，必须计量并核算进入国家温室气体清单；而原料碳酸钙矿石煅烧所释放的约占其质量44%的CO₂被回收利用于后端碳酸化生产工艺，CO₂物质在碳酸钙生产工业过程中的等量出与进，工业过程碳总量是平衡的。因此，轻质碳酸钙生产的碳排放只计量与核算化石燃料的CO₂排放量。这与水泥生产的碳排放机制完全不同，水泥生产工艺中并没有CO₂回收利用工艺和机制，因此，人类才会人为采用水泥CCUS技术进行碳捕集利用与封存。《2006年IPCC指南》第3卷“工业过程和产品使用”规定“在某些IPPU类别中，尤其是大型点排放源，可以捕获排放进行回收使用或去除。优良作法是使用详细的具体国家或更合适的企业一级数据考虑排放捕获。”、“通过在公式中添加表示捕获的观测数量或在结合全年系统使用率的情况下减排系统的效率等其它项，来把捕获加入到公式中”“企业中是否应安装和采用CO₂捕获技术，优良作法是在高层方法排放计算中扣除捕获的CO₂”“除了在清单之外的其它场合考虑CO₂排放，以后使用的CO₂量和短期存储量不应从CO₂排放中扣除。缺省假定是未采用二氧化碳捕获和储存(CCS)。考虑CO₂捕获的任何方法均应考虑过程中捕获的CO₂排放可能与燃烧和过程都有关。如果燃烧和过程排放单独报告，则清单编制者应确保CO₂的相同数量没有被

计算两次。在这些情况下,捕获的CO₂总量应最好报告在相应的燃料燃烧中,且应该按照这些源类别中生成的CO₂量比例在IPPU源类别中报告。”

[0031] 本发明中,以全球公认的零碳生物质能源完全替代化石能源,轻质碳酸钙生产会产生影响大气CO₂总量减少的CO₂负排放效果。轻质碳酸钙生产中,生物质燃料所释出的CO₂与碳酸钙矿石原料所释出CO₂一起被回收利用于碳酸化工艺生产,化合为碳酸钙最终工业产品的一部分,将生物质(植物)生长过程中从大气中吸收的CO₂通过工业化过程,永久固定封存在轻质碳酸钙最终工业产品中,实现将CO₂从大气中移除的CO₂负排放效果。

[0032] 本发明中,由于轻质碳酸钙工业生产只在分子、原子层次上化学变化,不涉及C原子核的核聚变化,轻质碳酸钙原料与最终工业品的C元素总量并没有变化,是物质平衡的。轻质碳酸钙工业过程的碳物质平衡机制是:生物质燃料燃烧所增加的碳元素,在工业生产过程的不同阶段,以气固和液体三种形态分别分布于含碳化合物与混合物等轻质碳酸钙生产的附属产物中:如CaCO₃、MgCO₃、CaMg(CO₃)₂、MnCO₃及焦油等碳氢化合物、碳水化合物与CO气体(CO₂还原反应CO₂+C→2CO产物)、碳酸氢钙Ca(HCO) (硬水)、碳酸H₂CO₃(CO₂溶于水生成碳酸CO₂+H₂O=H₂CO₃)以及生产过程中逸散或排放到大气、地表及水中的气固液体等其他碳化合物中(如温室气体CO₂逸散及其他碳化合物及混合物排放物等)。该碳平衡过程的实质是大气CO₂因生物质生长碳汇吸收→生物质能源利用释放CO₂→碳酸钙工业生产过程中通过碳捕获回收利用CO₂→C元素以CO₂或其他碳酸盐及碳化合物混合物形态,在碳酸化工艺中固定封存于轻质碳酸钙产品及其生产过程中的其他副产品产物中。因此,生物质能源轻质碳酸钙生产过程,本质上是工业化固定生物质能源碳元素的负碳排放过程(其中,生产过程中逸散到大气中的CO₂等温室气体,必须计量与核算碳足迹,抵消与扣除一部分本发明所产生的负碳排放减排量),即通过植物碳汇与该工业化生产过程,将大气中的一部分CO₂移除并永久固定封存于轻质碳酸钙产品及其他非温室气体附属物中。

[0033] 本发明中,由于轻质碳酸钙生产过程一定存在其他非温室气体副产品产物,该副产品产物总量一般相当于轻质碳酸钙产量的20%-30%。这其中,有部分副产品产物(如CO等)今后会形成CO₂并最终排放到大气中,依据《2006年IPCC指南》,必须计量与核算今后回归大气的工业过程CO₂碳足迹排放量,并在IPPU源类别中纳入国家温室气体排放清单,其排放量必须从生物质能源CO₂负排放量中扣除;而大部分副产品产物所包含的碳元素被永久固定封存在惰性碳酸盐中,今后不会再形成CO₂也不会进入大气增加温室气体总量。由于物质不灭,轻质碳酸钙工业化生产中的CO₂负排放量,永远不可能是零。利用生物质能源生产轻质碳酸钙的CO₂负排放,清除大气温室气体效应与效果是绝对的,不同的生物质能源和轻质碳酸钙生产技术与装备,会有CO₂负碳排放量与清除量的差别。

[0034] 本发明中,CO₂负排放的计量与核算依据《2006年IPCC指南》第3卷“工业过程和产品使用—第2章采掘工业碳排放”规定“所有碳酸盐燃烧工业的基本排放计算都很类似,这些计算均基于常见的分子量和CO₂比率,其中,CaCO₃(方解石或文石)排放因子(吨CO₂/吨碳酸盐)0.43971,MgCO₃菱镁石排放因子0.52197,CaMg(CO₃)₂白云石排放因子0.47732,FeCO₃菱铁矿排放因子0.37987,Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂铁白云石排放因子0.40822-0.47572,MnCO₃菱锰矿排放因子0.38286,Na₂CO₃碳酸钠或纯碱排放因子0.41492。”《第2章采掘工业碳排放—2.3石灰生产》规定“石灰的生产涉及一系列步骤,包括原材料采集、压碎和尺寸调整并煅烧原材料产生石灰,且(需要时)将石灰水合成氢氧化钙。石灰产品的消耗在某些情况

下不会导致CO₂的净排放到大气中。例如,水软化时所用的熟石灰会产生CO₂,与石灰反应重新形成碳酸钙,不会产生CO₂净排放到大气中。类似的,用于造纸工业和其它工业应用场合中的沉淀碳酸钙是水合高钙生石灰与CO₂反应生成的;在制糖过程中,石灰用于从原甘蔗汁去除杂质,任何多余石灰均可通过碳化作用去除。只有经验证和校验的方法用于计算与石灰反应重新形成碳酸钙的CO₂量,在这些特定工业中的任何重新碳化过程才可以计算和报告。满足这些条件时,可以在类别2H“其他”下报告。石灰窑尘(LKD)在石灰生产期间生成,使用方法2和方法3得出的排放估算应考虑与LKD有关排放。”

[0035] 本发明中,生物质能源是全球公认的零碳能源,将生物质能源利用所产生的不计入大气温室气体排放总量的CO₂从大气中移除并永久固定封存于最终工业产品轻质碳酸钙及其附属产物中,BECCU和生物质电厂BECCS或BioCCS对CO₂的清除效果是一样的。轻质碳酸钙生产的温室气体碳排放计量与核算,遵循《2006年IPCC指南》及相关方法学,其中,除了第一范围生物质能源利用负碳排放计量与核算,轻质碳酸钙工业生产外购电力与其他能源(第二范围)及企业人员活动碳排放(第三范围)等碳足迹,不包含在本发明涉所及CCUS技术领域及第一范围的能源边界范围内,而是属于另外的技术领域及温室气体排放计量核算议题。

[0036] 本发明中,CO₂负排放参考依据《2006年IPCC指南》计量与核算:1、第2卷“能源”2.3.4二氧化碳捕获“由于这是一项新出现的技术,它需要特定工厂的方法3报告。捕获和储存工厂会最有可能计量通过气流去除和转至地质储存的气体量。”，“如果为工厂供应生物燃料,相应的CO₂排放会是零,因此,减去转至长期储存的气体量可给出负排放。其结果中CO₂运输、CO₂注入和储藏库本身的随后排放应该算入国家总排放量,不论碳是否源自化石源或由最近生物质产生,随后排放量(以后使用和短期存储的CO₂)不应从CO₂排放中扣除,除非CO₂排放算入了清单的其它地方【例如尿素生产(第3卷,第3.2节)和甲醇生产中CO₂的使用(第3卷第3.9节),其中应考虑了归于最终产品的CO₂随后排放】”。2、第4卷AFOLU“农业林业和其他土地利用”第4章“生物量燃烧产生的CO₂排放不包括在国家温室气体总量中,但会作为交叉检查目的和避免重复计算的信息项目进行记录。”

[0037] 本发明中,利用生物质能源生产轻质碳酸钙温室气体排放估算,采用《2006年IPCC指南》方法3进行CO₂估算,本发明利用生物质能源生产轻质碳酸钙第一范围(工业过程及能源使用)CO₂负碳排放计量与核算模型为:BECCU CO₂排放_源=生产_源-捕获_源,即估算公式:

$$[0038] \quad \sum_a^b CO_2 = \sum_{a=1}^a a_n + \sum_{b=1}^b b_n - \sum_{c=1}^c c_n$$

[0039] 本发明中,附图1生物质能源利用负碳排放工艺过程图的附图说明,详尽说明了BECCU CO₂排放_源为什么一定是负值(即BECCU CO₂排放_源一定是CO₂负排放)的工艺原理。发明人将依据本发明与中国环境科学学会及中国节能协会等合作,组织力量开发或共同开发BECCU CO₂负排放相关方法学,以申请国家应对气候变化部门批准及IPCC备案认可,并将与中国环境科学学会及中国节能协会等开发或共同开发《二氧化碳捕集利用封存-BECCU工业化负碳排放标准》等CCUS相关团体标准。

附图说明

[0040] 图1是生物质能源利用负碳排放工艺过程图；

[0041] 图2是生物质能源轻质碳酸钙生产工艺流程图；

[0042] 图3是二氧化碳利用工艺装置碳化塔结构图。

[0043] 说明书附图中的标记如下：

[0044] 1、支座；2、窑气进口；3、精灰乳进口；4、排气帽；5、加磷酸口；6、溢流口；7、分气罩；8、采出槽口；9、熟浆出口。

具体实施方式

[0045] 具体说明如下：

[0046] 图1是生物质能源利用负碳排放工艺过程图

[0047] 利用生物质能源生产轻质碳酸钙 CO_2 负排放工艺过程及原理，依图1所示步骤说明如下：

[0048] 1、生物质煅烧石灰石工艺，以生物质成型燃料替代无烟煤与石灰石以层燃掺混方式，进行工业化直接燃烧，燃烧温度 1000°C 左右，煅烧过程可以根据需要，补充一部分生物质热解气化生产的生物质燃气，以调节与控制煅烧窑炉温度与燃烧工况及煅烧氛围。生物质煅烧石灰石产生石灰工艺产物及排放如下：

[0049] (1)、 CO_2 排放： $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ，释出 CO_2 ，其中《2006年IPCC指南》生物质IPPU源类别（燃料）排放为零，石灰石工业过程IPPU源类别（原料） CO_2 排放缺省排放因子（每吨石灰的 CO_2 吨数）高钙石灰0.75，含白云石石灰0.86或0.77，水硬石灰0.59；

[0050] (2)、生石灰 CaO ，约占石灰石原料质量的56%；

[0051] (3)、生石灰筛分灰渣，其含碳化合物碳酸盐或含碳混合物，在生物质能源利用负碳排放工艺中需要计量与核算副产品碳元素的灰渣去处；

[0052] (4)、石灰窑气（ CO_2 之外）中的其他杂质，其含碳化合物碳酸盐或含碳混合物，在生物质能源利用负碳排放工艺中需要计量与核算副产品碳元素的废气去处；

[0053] (5)、窑气逸散 CO ，约占窑气总量体积分数约1.69%（质量分数约1.42%），该窑气逸散副产品碳足迹须计量核算 CO_2 随后排放量；

[0054] (6)、石灰窑尘逸散 CO_2 排放：《2006年IPCC指南》石灰窑尘（LKD）生成数量取决于所使用的石灰炉窑类型和使用的碳酸盐特征，平均轴状炉窑每生产1吨石灰会产生9%到10%的灰尘损耗，而原材料给料损耗为16%到18%。LKD的化学成分因原材料给料不同而有所差异，通常高钙石灰LKD可能包含75%组合氧化钙和未煅烧碳酸钙，剩下的杂质是硅土、氧化铝和氧化铁以及硫磺（取决于使用的燃料），收集有关石灰生产的LKD典型比值和LKD的典型成分数据，缺乏数据时，可以假定2%的修正附加来考虑LKD（即1.02个 CO_2 排放）；垂直轴炉窑生成相对少量的LKD，判断来自垂直轴炉窑的LKD修正因子可忽略不必估算。方法3优良作法是收集有关石灰生产消耗的碳酸盐重量比例和煅烧达到的比例等各个工厂的具体数据，还应收集有关生产的LKD数量（干重）和成分的数据。类似于水泥生产的方法3，应从方法3的估算中减去LKD的排放。

[0055] 2、生物质热解气化工工艺，生物质气化炉主要为沉淀碳酸钙（轻质碳酸钙）干燥工艺供热，根据需要，也可以同时为石灰窑供应生物质燃气，生物质气化后的主要产物如下：

[0056] (1) 生物质可燃气体:按体积份数分别为 CO 20-25%、 H_2 8-10%、 CH_4 2-4%、 C_mH_n (C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_3H_6 、 C_3H_8 等) 0.8等。不同的生物质燃料,生物质燃气成分不同。

[0057] (2) 二氧化碳: CO_2 :8-15%;

[0058] (3) 氮气: N_2 46%-56%;

[0059] (4) 氧气: O_2 0.5%-1.5%;

[0060] (5) 灰渣:约占生物质燃料总量的5%-8%,在生物质能源利用负碳排放工艺中需要计量与核算碳氢化合物等副产品碳元素的灰渣去处。

[0061] 3、 CO_2 收集与净化处理工艺,生物质煅烧石灰石窑气中的 CO_2 及生物质气化燃烧供热烟气中的 CO_2 收集回收后,需进行净化处理,才能运用于后续碳酸化工艺,窑气与烟气混合经过旋风除尘、水洗及焦油吸附与污水处理,其含碳化合物碳酸盐、其他碳氢化合物、碳水化合物或含碳混合物灰渣、焦油、污水污泥等,在生物质能源利用负碳排放工艺中,需要计量核算在 CO_2 净化处理过程中副产品碳元素的去处。

[0062] 4、生石灰消化工艺, $\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Ca}(\text{OH})_2$,中间产品熟石灰本身不涉及碳排放问题,但消化工艺约5%左右的废渣,其含碳化合物碳酸盐或含碳混合物,在生物质能源利用负碳排放工艺中,需要计量与核算该副产品碳元素的废渣去处。

[0063] 5、 CO_2 工业化利用工艺,来自石灰石煅烧分解与生物质能源利用的 CO_2 经过净化处理后,在 CO_2 工业化利用装置碳化塔与熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行碳酸化反应,生成碳酸钙等稳定碳酸盐,其中,来自生物质能源的 CO_2 被工业化永久固定封存在轻质碳酸钙等稳定碳酸盐工业产品与副产品中,并从生物质植物碳库中被永久清除(依据《2006年IPCC指南》第4卷AFOLU“农业林业和其他土地利用”第4章源类别在AFOLU部门处理,已纳入国家温室气体排放总量)。在生物质能源利用负碳排放工艺中,需要计量核算碳化塔 CO_2 工业化利用中 CO_2 逸散与碳化塔尾气排放中的副产品碳元素的去处。

[0064] 6、沉淀碳酸钙(轻质碳酸钙)干燥与处理工艺,生物质气化燃烧供热沉淀碳酸钙干燥处理工艺中,生物质燃气燃烧 $\text{C}+\text{O}_2\rightarrow\text{CO}_2$,释出 CO_2 烟气被回收利用,不需计量核算碳足迹排放,但是,生物质燃气热风炉燃烧时逸散 CO_2 及 CO ,以及干燥与处理沉淀碳酸钙的其他含碳物质,其工艺逸散与加工处理杂质,含碳化合物碳酸盐或含碳混合物,在生物质能源利用负碳排放工艺中,需要计量核算该干燥工艺逸散与加工处理杂质等副产品碳元素的去处。

[0065] 7、综合以上6个生产工艺过程,利用生物质能源生产轻质碳酸钙负排放工艺原理说明如下:

[0066] (1) 生物质碳元素来自植物生长过程中从大气和土壤碳库中吸收 CO_2 、水、氮、无机与微量元素等(灰分:Ca、K、P、Mg、Si、Al、Ba、Fe、Ti、Na、Mn、Sr),通过光合作用形成以糖类聚合物纤维素、半纤维素和木质素为主要成分,包括淀粉、蛋白质、脂类、烃类等碳水、碳氢化合物有机物。生物质碳元素以化学结构分子式 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 葡萄糖三元素聚合物(碳44.44%氢6.17%氧49.39%)为主碳水化合物形式,固定封存在地球生物质碳库与碳池中。

[0067] (2) 地球生物质碳库与碳池中,木本植物木质素含量20%—35%,草本植物15%—25%,这是仅次于纤维素的第二大类可再生生物质资源,全球每年产生约 6×10^{14} 吨天然木质素,且以1600亿吨/年的产量递增。纤维素开始强烈热分解温度280-290℃,木质素热分解温度350-450℃,木质素碳含量55-65%,其复杂的芳香结构,热稳定性较高,目前还没有得到有效利用。1930年以来近百年时间内,人类研究利用木质素的实践证明,高温热解是可以

大规模工业化的唯一可行技术路线,木质素隔绝空气高温热分解可以得到木炭、焦油、木醋酸和生物燃气:CO约50.9%,CH₄约37.5%,CO₂约9.6%,乙烯和其他饱和碳氢化合物约2.0%。木质素燃烧热值高,无灰分云杉盐酸木质素燃烧热110kJ/g,硫酸木质素燃烧热109.6kJ/g。

[0068] (3) 人类工业化大规模开采利用地下碳库煤炭石油天然气等化石能源,导致气候变化,《联合国气候变化框架公约》《京都议定书》《巴黎协定》等国际法及联合国气候变化专门组织IPCC推动人类能源利用由地下转到地上太阳能、风能、水能和生物质能等可再生能源。

[0069] 为清除电力、钢铁、水泥建材、冶金、化工等工业生产过程中不可避免的碳排放,实现应对气候变化目标,IPCC (2005)《二氧化碳捕获与储存特别报告》(SRCCS) 及《2006年IPCC指南》明确提出了生物质能利用(生物质电厂) 负碳排放技术路线“对于储存选择的任何其他类型(如CO₂的海洋储存或转换成惰性无机碳酸盐) 未提供排放估算方法。某些废弃物材料的矿物碳化除外,这些技术处于研究阶段,而非IPCC (2005) 技术开发的示范或后期阶段。如果他们达到发展后期时,编制这些技术产生的排放清单指南,可出现在《指南》将来修订版中。”“人为二氧化碳排放主要源自发电、工业、建筑和运输部门中化石燃料(及生物质) 的燃烧。CO₂亦排放于某些工业过程(如水泥制造、天然气加工和氢气生产) 非燃烧源。电厂和其他大型工业设施是CO₂捕获的主要候选对象,现有技术通常的布署方式可捕获(IPCC捕获工厂处理的) 约85%-95%CO₂。”SRCCS在其图5.2中提供了燃烧前捕获、燃烧后捕获、氧化燃料捕获与工业过程捕获等相关过程概述“在一些工业过程已经提及,化学反应引起CO₂形成的数量和浓度,可直接从烟气中捕获或分离CO₂。如果捕获了生物质燃烧产生的CO₂,负排放可产生自捕获和压缩系统。”本发明利用生物质能源生产轻质碳酸钙(沉淀碳酸钙),BECCU属于《2006年IPCC指南》CO₂负排放总体技术路线框架下技术创新(CO₂转换成惰性无机碳酸盐),目前尚无BECCU现成的负排放估算方法,本发明拟开发BECCU CO₂负排放估算方法,依据《2006年IPCC指南》方法3(基于输入的碳酸盐方式),CO₂负排放估算模型:BECCU CO₂排放_源=生产_源-捕获_源,其负排放工艺计量核算公式:

$$[0070] \quad \sum_a CO_2 = \sum_{a=1}^a a_n + \sum_{b=1}^b b_n - \sum_{c=1}^c c_n$$

[0071] (依据《2006年IPCC指南》及IPCC 2005《二氧化碳捕获与储存特别报告》SRCCS))

[0072] (4) 负碳排放工艺原理说明

[0073] 在上述CO₂负排放估算模型中, $\sum_a CO_2$ 为BECCU CO₂排放量估算(正数为正排放,负数为负排放),其中,a为能源,b为轻质碳酸钙生产原料。 $生产_{源} = \sum_{a=1}^a a_n + \sum_{b=1}^b b_n$,其中, $\sum_{a=1}^a a_n$ 为能源_{源类别}

排放, $\sum_{b=1}^b b_n$ 为工业过程原料_{源类别}排放, $\sum_{c=1}^c c_n$ 为碳酸化工艺捕获利用CO₂所直接消除的大气CO₂排放量及工业生产全流程副产品惰性无机碳酸盐固体及焦油等碳氢、碳水化合物液体等所含的碳元素(今后不会再形成温室气体排放)所折算的CO₂间接减排量。

[0074] 进一步地:

[0075] $\sum_{n=1}^a \text{能源}_{\text{源类别}} \text{排放} = \text{石灰石煅烧生物质 a1} + \text{干燥工艺生物质热解气化 a2} = 0$

[0076] (依据《2006年IPCC指南》第2卷“能源”2.3.4二氧化碳捕获)。

[0077] $\sum_{n=1}^b \text{工业过程碳酸盐原料}_{\text{源类别}} \text{排放} = \sum_n (EF_n \times Mn \times Fn) - Md \times Cd \times (1 - Fd) \times EFd$

[0078] (依据《2006年IPCC指南》第3卷第2章采掘工业排放2.3石灰生产公式2.7方法3:基于碳酸盐给料的排放)。

[0079] 其中, CO_2 排放=来自石灰生产的 CO_2 排放,单位为吨

[0080] EF_n =碳酸盐n的排放因子,吨 CO_2 /吨碳酸盐

[0081] Mn =消耗的碳酸盐n重量或质量,单位为吨

[0082] Fn =碳酸盐n中获得的比例煅烧,比例

[0083] Md =LKD的重量和质量,单位为吨

[0084] Cd =LKD中原始碳酸盐的重量比例,比例

[0085] Fd =对于LKD达到的煅烧比例,部分

[0086] EFd =LKD中未煅烧碳酸盐的排放因子,吨 CO_2 /吨碳酸盐。

[0087] $\sum_{n=1}^c c_n = \sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - \sum_{n=1}^d d_n + \sum_{n=1}^e e_n$

[0088] (依据《2006年IPCC指南》及IPCC 2005《二氧化碳捕获与储存特别报告》SRCCS))

[0089] 其中,d表示轻质碳酸钙工业生产逸散气体今后可能产生的温室气体随后排放量,沉淀碳酸钙生产全流程中,未被碳酸化工艺所被捕获利用的逸散气体中有部分气体在今后可能会形成 CO_2 或非 CO_2 温室气体,该部分随后排放量,依据《2006年IPCC指南》必须纳入国家温室气体清单,不能从减排量中扣除。包括:

[0090] d1:表示 CO 随后排放

[0091] d2:表示 CH_4 随后排放

[0092] d3:代表 H_2CO_3 等随后排放。

[0093] e表示沉淀碳酸钙工业生产全流程副产品(即图1所示的工艺废料),包括惰性无机碳酸盐固体(不包括LKD中未煅烧碳酸盐)及焦油等碳氢、碳水化合物液体等所含的长期被固定在工业副产品中的碳元素(今后不会自然形成温室气体排放)所折算的间接 CO_2 捕获利用减排量(间接碳捕获量),包括:

[0094] e1:表示惰性无机碳酸盐, CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 FeCO_3 、 MnCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO})$ 、 $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ 等

[0095] e2:表示液体碳氢、碳水化合物焦油、木醋酸、木质素(黑液)等间接 CO_2 捕获利用的减排量,该部分虽不如惰性无机碳酸盐固体稳定,可以被工业化回收利用,但不会自然形成温室气体排放。

[0096] 更进一步地:

[0097] $\text{BECCU } \text{CO}_2 \text{ 排放}_{\text{源}} = \text{生产}_{\text{源}} - \text{捕获}_{\text{源}} = \sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - \sum_{n=1}^c c_n = \sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - (\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - \sum_{n=1}^d d_n + \sum_{n=1}^e e_n)$
 $= 0 + \sum_{n=1}^b b_n - (\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - \sum_{n=1}^d d_n + \sum_{n=1}^e e_n) = -\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^d d_n - \sum_{n=1}^e e_n$

[0098] 更进一步地:

[0099] 对于 BECCU CO_2 排放_源 $= -\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^d d_n - \sum_{n=1}^e e_n$, 轻质碳酸钙工业生产只在分子、原子层次上化学变化, 不涉及C元素原子核的核聚变化, 轻质碳酸钙原料与最终工业品的C元素总量并没有变化, 是C物质平衡的; 而生物质a的C元素总量与随后排放物d的C元素量及工业副产品e的C元素量的总和C元素也是C物质平衡的, 工业生产中C元素总量并没有变化。

[0100] 由于物质不灭定律, 只要进行工业生产, 工业生产副产品e (即图1所示的工艺废料) 是一定存在的, $\sum_{n=1}^e e_n$ 也是一定存在的, 永远不可能为零; 特别是工业生产中, 工艺过程逸散的CO等随后温室气体排放, 仅占窑气与烟气总体积分数约1.69% (质量分数约1.42%), 比例很小, 远远小于生物质燃烧所产生的CO₂物质总量, 因此, $\sum_{n=1}^a a_n \geq \sum_{n=1}^d d_n$ 。

[0101] 综上所述, 在图1所示的利用生物质能源全面替代化石能源生产轻质碳酸钙生产工艺中, 由于物质不灭定律, BECCU工艺中, $\sum_{n=1}^a a_n \geq \sum_{n=1}^d d_n$, 且 $\sum_{n=1}^e e_n$ 一定存在,

BECCU CO_2 排放_源 $= -\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^d d_n - \sum_{n=1}^e e_n \leq 0$, BECCU CO_2 排放_源 一定是负排放, 植物生长过程中从大气吸收CO₂碳汇效应所固定在生物质碳库中CO₂, 通过工业生产过程, 被永久封存在轻质碳酸钙最终工业产品中。

[0102] 图2是生物质能源轻质碳酸钙生产工艺流程图

[0103] 在以上附图1说明中, 对利用生物质能源生产轻质碳酸钙生产工艺流程的煅烧、生物质热解气、CO₂收集与净化处理、生石灰消化、Ca(OH)₂碳酸化及碳酸钙干燥处理等六大工艺过程, 已经详细说明, 不再赘述。

[0104] 图3是二氧化碳利用工艺装置碳化塔结构图

[0105] Ca(OH)₂与收集净化压缩处理后的CO₂在碳化塔反应生成碳酸钙, 碳化塔是CO₂利用及碳酸化工艺的核心装备, 碳酸化反应方程式为 $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ 。图3是最简单常用的碳化塔结构图, 其中, 来自熟浆陈化槽的Ca(OH)₂精浆乳液从图中所示3精灰乳进口进入碳化塔, 与通过图中所示2窑气进口进入碳化塔的来自CO₂收集净化压缩处理工艺的CO₂进行碳酸化反应生成碳酸钙; 图中所示7分气罩主要功能是分散CO₂实现CO₂均匀布料, 所生成的碳酸钙产品通过图中所示9熟浆出口经熟浆槽归集后去熟浆陈化槽进行陈化处理; 碳化塔设置6溢流口控制液面高度和液面压力, 并设置碳化反应杂质8采出槽口和碳化反应尾气排出口4排气帽排气, 图中所示5加磷酸口主要用来添加磷酸等调和辅料, 用来调节碳酸钙产品白度、活性等性能指标。

[0106] 必须说明的是, 碳化塔是CO₂利用工艺重要的关键核心设备, 碳酸化工艺是决定轻质碳酸钙最终产品颗粒与晶型等产品质量与品质的关键工艺之一, 本发明的核心在于提供一种利用生物质能源生产轻质碳酸钙的CO₂负排放技术与方法, 图3只是为了方便说明碳酸化工艺所选择的最简单常用的碳化塔结构, 并不是限制本发明所采用的碳化工艺与设备。事实上, 碳酸化工艺现有技术有多种可以选择的技术工艺, 包括间歇鼓泡碳化法、连续鼓泡碳化法、连续喷雾碳化法与超重力反应结晶法等均可以选择用来实施本专利, 实现本专利

的轻质碳酸钙生产CO₂负排放技术目的。因此,无需枚举碳化工艺技术与设备,本发明无疑可以适用于任何碳酸化工艺,任何采用本发明以生物质能源替代化石能源生产轻质碳酸钙,收集利用CO₂实现CO₂负排放技术目的,均在本发明覆盖范围内。

[0107] 具体实施方式

[0108] 发明人在生物质能源利用领域世界生物质能技术最前沿几十年的科技创新与产业创新实践中,深刻认知到生物质能源的高技术高附加值清洁利用,逐渐替代化石能源,是解决人类化石能源无节制使用所导致的气候变化危机的根本对策之一;特别是十几年前,发明人发现温室气体CO₂不仅来源于化石能源,建材水泥、碳酸钙、碳酸锂等传统与新型建材、化工及新材料等领域,所使用的主要原材料碳酸钙碳酸盐等也是温室气体CO₂的主要来源之一。基于此项重大发现,发明人与国内权威科研机构、工业设计院所及国际国内相关行业的头部企业等密切合作,及时掌握最新国际动态趋势,集中全部精力,聚焦零碳排放生物质能源高效清洁利用替代化石能源技术,进行原创科技研发、新技术与新产品工艺技术攻关。

[0109] 近年来,发明人在高效清洁利用生物质能替代化石能源技术,特别是将最先进成熟生物质能技术运用于碳酸钙碳酸盐相关领域替代化石能源,在开发低碳零碳水泥建材、碳酸钙、碳酸锂等新材料、新技术、新产品应对气候变化,实现碳达峰碳中和等新技术领域,取得多项重大技术突破,形成一系列重大原创技术成果,本发明即是其中之一。

[0110] 本发明工业化碳捕集与利用碳酸盐工业产品永久封存CO₂负碳排放工艺技术的实施范围,不限于轻质碳酸钙一种碳酸盐产品生产,本发明技术方法经过适应性改进后,可广泛运用于多种碳酸盐工业化负碳排放与零碳、低碳排放技术领域,如水泥、白水泥、碳酸锂等多种产品。因此,以下本发明实施例,并非用以限定本发明的实施范围,任何本领域的普通技术人员,在不脱离本发明技术范围内,当可作些许的改进或变通,如利用本发明技术生产碳酸钙、碳酸锂和硅酸三钙及其他硅酸盐水泥产品等多种碳酸盐产品,即凡是依照本发明利用生物质能源替代化石能源(无关替代比例多少或是否使用生物质气化技术或生物质燃料工业化直接燃烧技术)和轻质碳酸钙生产中CO₂收集利用技术,并将以上两种技术(包括CCUS的碳捕集利用与工业化封存技术)集成为新技术,实现工业化负碳排放目的与效果,应为本技术发明的范围所涵盖。

[0111] 本发明实施例:利用生物质能源替代化石能源年产10000t/a轻质碳酸钙负碳排放实施例。

[0112] 1、生产工艺设计:

[0113] (1)生产能力:10000吨/年,生产时间:300天/年,生产安全保障系数:1.15,日生产能力:33.33吨/天,考虑安全系数38.33吨/天,1.6吨/小时;

[0114] (2)生产方法:采用立窑生物质木片直接燃烧CaCO₃,间歇式鼓泡碳化塔生产工艺;

[0115] (3)各工艺收率:石灰石煅烧:考虑石灰石过烧和生烧等因素,取石灰石转化率为95%,石灰石中CaCO₃含量97%,煅烧及输送过程损失3%,过程总收率 $95\% \times 97\% \times 97\% = 89.31\%$;

[0116] 生石灰消化及熟石灰精制收率为98%;

[0117] 碳酸化工艺:通常CO₂过量投料,石灰精乳可视为完全反应,取99%;

[0118] 产品脱水干燥等后处理工序:离心脱水,随滤过液带去约1%~2%的碳酸钙,但这

部分可返回消化机中回收使用,考虑该部分收率为99%;干燥收率为99%;筛分、包装等操作收率为99%,轻质碳酸钙总收率: $89.31\% \times 93\% \times 99\% \times 99\% \times 99\% \times 99\% = 84.08\%$ 。

[0119] (4) 原料消耗:石灰石矿石消耗量: $38.33 \div 84.08\% = 45.59$ 吨/天,1.90吨/小时石灰石煅烧物料按38.33t/d计,石灰窑进料量:石灰石 $16 \div 0.8263 = 19.36$ kmol/h= 1936 kg/h,其中:GaCO₃含量97%, 1877.92 kg/h,MgCO₃含量1.2%, 23.23 kg/h,H₂O含量0.5%, 9.68 kg/h,FE、Mn、Al等杂质含量1.3%, 25.17 kg/h。

[0120] (5) 生物质燃料消耗:混木质生物质成型燃料或优质生物质颗粒成型燃料热值3000至4000大卡,本实施例石灰石煅烧使用生物质燃料直接燃烧(可以使用生物质热解气化生物质燃气煅烧),干燥工艺使用生物质热解气,生物质燃料按石灰石投料量的30%计算,干燥与煅烧工艺生物质消耗量相当,两种工艺合计为 $1936 \times 0.30 = 580.80$ kg/h, 2428766208 kg/a,其中:

	固定碳	8.96	52.04kg/h	2176187.90kg/a	元素组成	占比 100%
[0121]	水分	9.14	53.09kg/h	2220096.38kg/a	C	47.14 273.79kg/h
	灰分	9.25	53.72kg/h	2246441.47kg/a	H	5.63
	挥发分	72.65	421.95kg/h	1764493632kg/a	O	27.71
[0122]	总计	100			N	0.98
					S	0.15

[0123] 低位热值16302KJ/Kg

[0124] (6) 生石灰产量:CaO量 $19.36 \times 0.97 \times 0.95 \times 56 = 999.05$ kg/h,未反应的碳酸钙矿石量估算 $19.36 \times 0.97 \times 0.05 \times 100 = 93.1$ kg/h,MgO量 $23.23 \div 84 \times 40 = 11.06$ kg/h,杂质副产品总量 $25.17 + 18.59 = 43.76$ kg/h,生石灰出料量 $G = 999.05 + 93.1 + 11.06 + 43.76 = 1147.77$ kg/h。

[0125] (7) CO₂生成量:CaCO₃分解所得CO₂量: $1936 \div 100 \times 0.97 \times 0.95 \times 44 = 784.97$ kg/h,由MgCO₃分解所得CO₂量: $23.23 \div 84 \times 44 = 12.17$ kg/h,根据经验CO含量约为窑气量的1.7%左右,CO量为39kg/h,需消耗CO₂量 $39 \div (消耗2 \times 28) \times 44 \times 2 = 61.28$ kg/h,C物质消耗量: $39 \div (2 \times 28) \times 12 \times 2 = 16.72$ kg/h,生物质灰渣占生物质总含碳量的8%计21.90kg/h,生物质所产生的CO₂量: $(273.79 - 16.72 - 21.90) \div 12 \times 44 = 862.29$ kg/h,由于煅烧工艺副产品的存在,本实施例未进行计量,实际产生的生物质CO₂量略小于该数据;

[0126] 共生成CO₂总量: $\Sigma CO_2 = 784.97 + 12.17 + 862.29 - 61.28 = 1598.15$ kg/h,由于煅烧工艺副产品的存在,本实施例未进行计量,实际产生CO₂总量略小于该数据。

[0127] 2、本实施例负碳排放量估算:

[0128] 为保证碳酸化工艺顺利进行,本实施例采用过量CO₂生产工艺,CO₂除与熟石灰精乳浆反应生成轻质碳酸钙目标产品以外,还与水及碳酸钙及其他碳酸盐反应,生成多种含碳化合物与混合物。

[0129] 轻质碳酸钙生产过程中,副产品分别以以固体惰性碳酸盐、液体碳氢烃类物质、碳水化合物焦油、木醋酸、木质素(黑液)及气体CO₂、CH₄、CO等温室气体与随后排放温室气体的形式,分布于各生产环节与环境中:如CaCO₃、H₂CO₃、CaMg(CO₃)₂、FeCO₃、MnCO₃、Na₂CO₃、Ca(HCO)₃、Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂等。

[0130] 本实施例年度负碳排放量估算如下:

[0131] (1) 逸散按2%估算: $\Sigma CO_2 = 1598.15 \times 24 \times 300 \times 2\% = 230133.60$ kg/a

[0132] (2) CO逸散按质量分数约1.42%估算: $230133.60 \div 0.35 \times 1.42\% = 9336.84\text{kg/a}$

[0133] (3) $\sum_{n=1}^d d_n = 230133.60 + 9336.84 = 239470.44\text{kg/a}$

[0134] (4) $\sum_{n=1}^a a_n = 862.29 \times 24 \times 300 = 6208488\text{kg/a}$

[0135]
$$\begin{aligned} \text{BECCU CO}_2 \text{排放}_{\text{源}} &= \text{生产}_{\text{源}} - \text{捕获}_{\text{源}} = \sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - \sum_{n=1}^c c_n = \sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - (\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - \sum_{n=1}^d d_n + \sum_{n=1}^e e_n) \\ &= 0 + \sum_{n=1}^b b_n - (\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^b b_n - \sum_{n=1}^d d_n + \sum_{n=1}^e e_n) = -\sum_{n=1}^a a_n + \sum_{n=1}^d d_n - \sum_{n=1}^e e_n = -6208488 + 239470.44 - \sum_{n=1}^e e_n = -5969017.56 - \sum_{n=1}^e e_n \end{aligned}$$

[0136] (5) $\sum_{n=1}^e e_n$ =(焦油、木醋酸、木质素(黑液)等液体、碳酸盐 CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 FeCO_3 、 MnCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO})$ 、 $\text{Ca}(\text{Fe, Mg, Mn})(\text{CO}_3)_2$)等所含碳元素总和折算为 CO_2 当量所间接从大气中清除的 CO_2 量,由于本实施例没有监测相关副产品数据,无法估算间接清除量。

[0137] (6) $\text{BECCU CO}_2 \text{排放}_{\text{源}} = \text{生产}_{\text{源}} - \text{捕获}_{\text{源}} \leq -5969017.56\text{kg/a}$,即本实施例BECCU CO_2 排放_源每年负碳排放量不低于5969017.56kg。

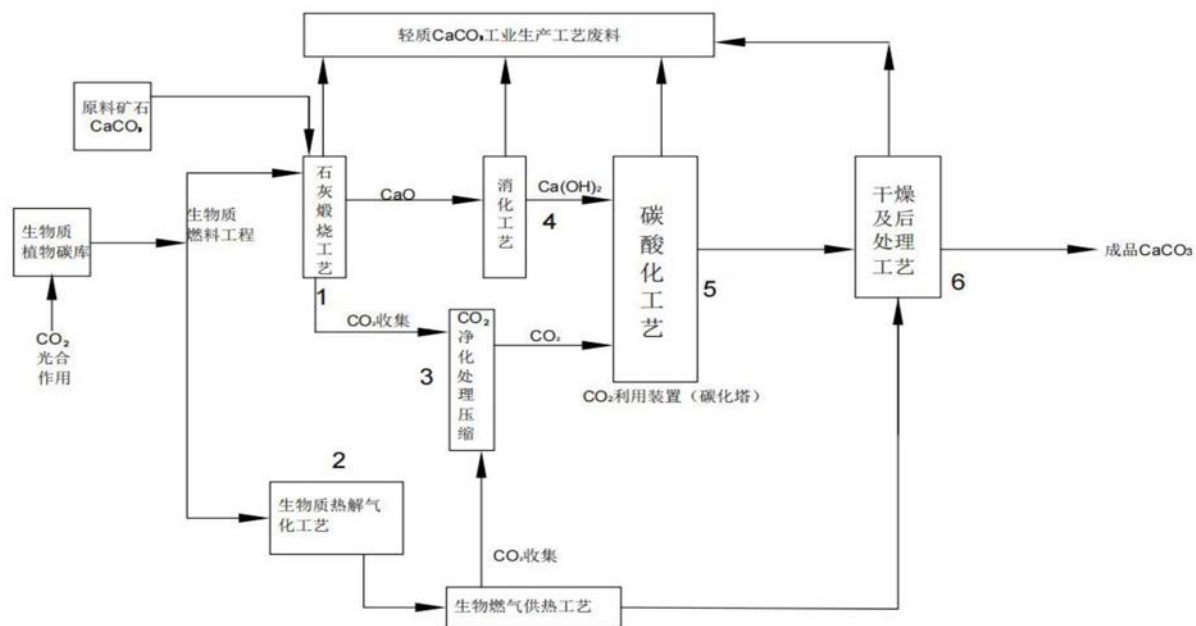


图1

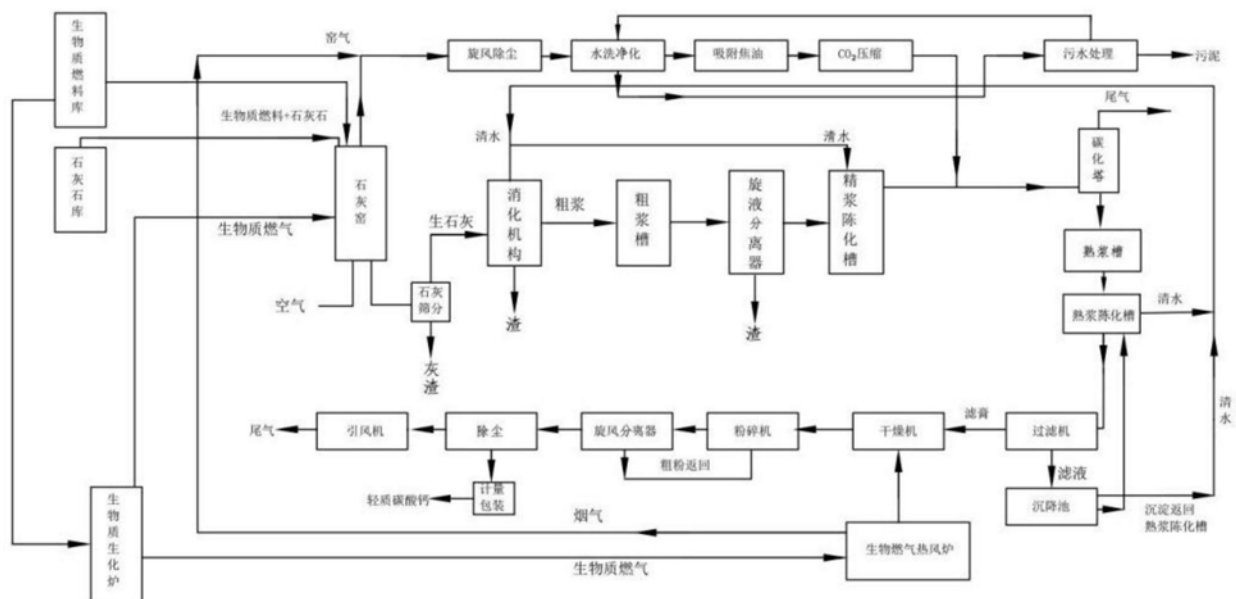


图2

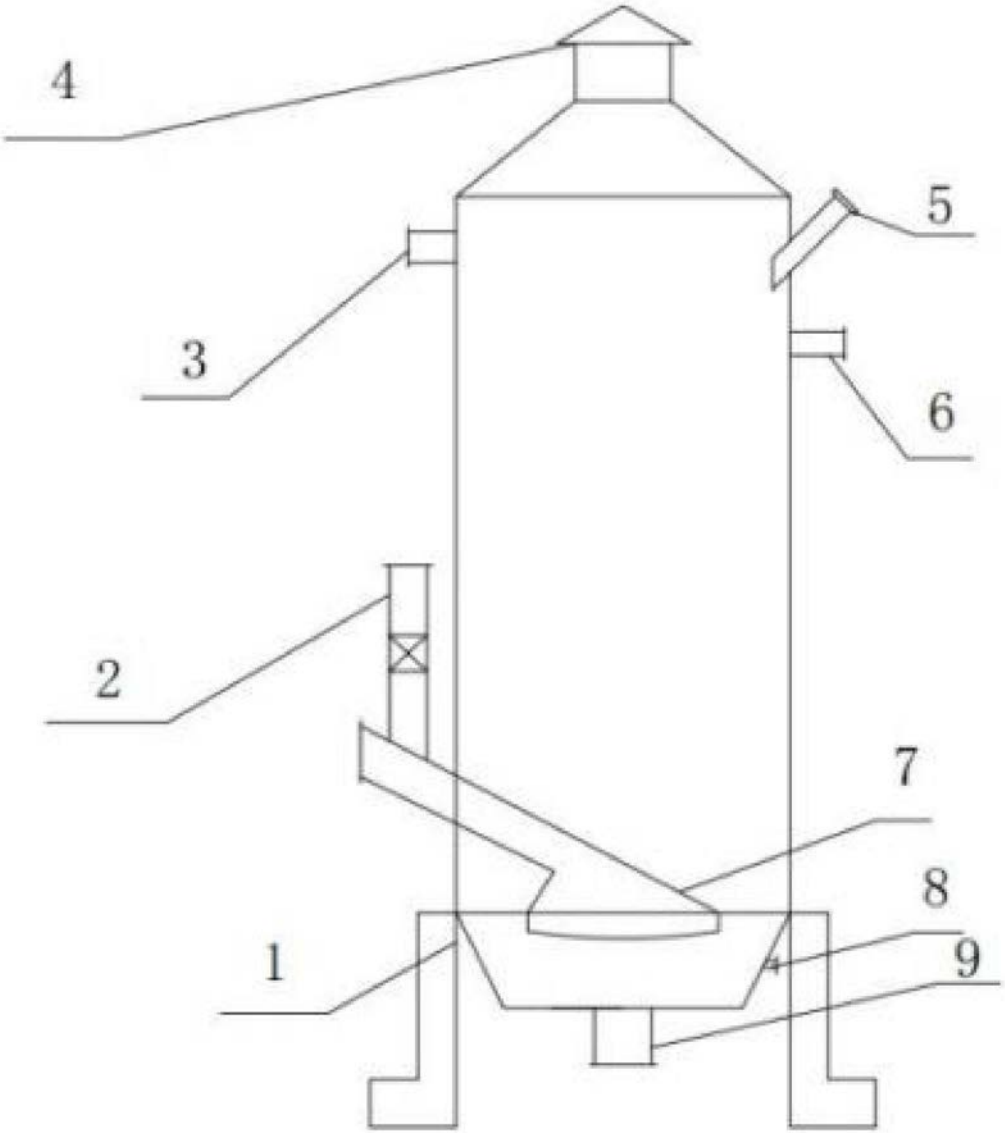


图3