



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114988418 B

(45) 授权公告日 2024.08.13

(21) 申请号 202110231082.0

(56) 对比文件

(22) 申请日 2021.03.02

CN 112125541 A, 2020.12.25

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103708475 A, 2014.04.09

申请公布号 CN 114988418 A

审查员 宋伟彬

(43) 申请公布日 2022.09.02

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙

(72) 发明人 申培亮 陆建鑫 玄东兴 潘智生

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限

公司 11713

专利代理人 王建秀 王思琪

(51) Int.Cl.

C01B 33/18 (2006.01)

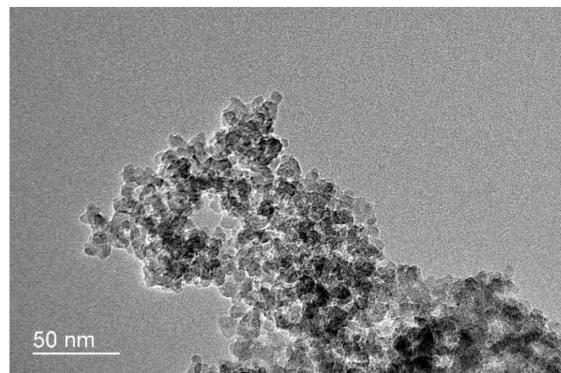
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用废弃混凝土砂粉制备纳米二氧化  
硅的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用废弃混凝土砂粉制备  
纳米二氧化硅的方法,该方法包括两步碳化过  
程:第一步使废弃混凝土砂粉与富含二氧化碳的  
工业尾气在溶液中反应,然后加入可溶性碱充分  
搅拌并反应;第二步使第一步反应获得的溶液与  
富含二氧化碳的工业尾气再次反应,经沉淀、分  
离、酸洗得到纯度大于95%、粒度介于1-100纳米  
的纳米二氧化硅。另外,本发明还提供了由本发  
明的方法制备的二氧化硅、富碳酸钙材料以及由  
其制备的制品。



1. 一种利用混凝土砂粉制备二氧化硅的方法,包括以下步骤:
  - (a) 提供混凝土砂粉;
  - (b) 使所述混凝土砂粉与包含二氧化碳的气体接触并反应,以获得包括碳酸钙和二氧化硅的反应产物;
  - (c) 向步骤(b)得到的反应产物中加入能够使得步骤(b)得到的反应产物中的二氧化硅转化为硅酸盐的碱并反应,以获得固-液混合物;
  - (d) 分离步骤(c)获得的固-液混合物,以得到富碳酸钙材料的分离的固体和第一分离的液体,以及任选地,干燥所述分离的固体;以及
  - (e) 使步骤(d)得到的所述第一分离的液体与包含二氧化碳的气体接触并反应,以获得富二氧化硅材料的第一沉淀物;以及任选地,分离所述第一沉淀物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述混凝土砂粉的粒径小于0.15mm,所述混凝土砂粉是在废弃混凝土的破碎和/或筛分过程中产生的。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述混凝土砂粉以浆料的形式提供,其中所述浆料包含所述混凝土砂粉和溶剂。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述溶剂选自水或碱金属盐溶液,所述碱金属盐选自:NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KC1、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>或其任何组合。
5. 根据权利要求3所述的方法,其中步骤(b)中还包括添加钙离子络合剂,所述钙离子络合剂选自:三乙醇胺、乙二胺四乙酸钠或聚乙烯醇。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(c)中的碱选自:NaOH、KOH、LiOH或其任何组合。
7. 根据权利要求4所述的方法,其中所述混凝土砂粉与所述溶剂的质量比为1:5至1:20,并且,当所述溶剂是碱金属盐溶液时,所述碱金属盐溶液的质量分数大于0%且小于等于10%。
8. 根据权利要求5所述的方法,其中按质量计,所述钙离子络合剂占所述溶剂的0.02%-1%。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(c)中,所述碱的摩尔浓度为0.5-5mol/L,并且所述反应在小于等于100°C的温度进行。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(e)中,在20°C-100°C的温度通入所述包含二氧化碳的气体,直至溶液pH低于10。
11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述方法进一步包括步骤(f):向所述第一沉淀物添加酸以形成第二沉淀物;所述酸选自:盐酸、硫酸和硝酸;所述步骤(f)还包括用水洗涤所述第二沉淀物。
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述包含二氧化碳的气体来自工业尾气。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述工业尾气中二氧化碳的含量以体积计大于等于5%。
14. 根据权利要求12所述的方法,所述工业尾气选自:电力工业尾气、水泥工业尾气、钢铁工业尾气、化工企业尾气或其任何组合。
15. 根据权利要求11所述的方法,其中所述步骤(f)得到的所述第二沉淀物是纳米二氧化硅,其纯度大于95%,和/或,其粒度为1-100nm。

16. 根据权利要求3所述的方法,其中所述步骤(e)还包括分离所述第一沉淀物,以得到所述第一沉淀物和第二分离的液体;可选地,所述第二分离的液体作为溶剂被回收并在所述方法中重复利用。

17. 一种纳米二氧化硅,其由权利要求15所述的方法获得。

18. 一种富二氧化硅材料,其由权利要求1-16中任一项所述的方法获得。

19. 一种制品,其包含权利要求17所述的纳米二氧化硅或权利要求18所述的富二氧化硅材料,或者制备自权利要求17所述的纳米二氧化硅或权利要求18所述的富二氧化硅材料。

20. 根据权利要求19所述的制品,其中所述制品选自纸张、塑料、染料或化妆品。

21. 一种富碳酸钙材料,其由权利要求1-16中任一项所述的方法获得。

22. 一种高活性混凝土添加剂,其包含权利要求21所述的富碳酸钙材料和权利要求18所述的富二氧化硅材料。

## 一种利用废弃混凝土砂粉制备纳米二氧化硅的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料的领域,更具体而言,本发明涉及一种利用废弃混凝土砂粉制备纳米二氧化硅的方法、由此获得的纳米二氧化硅及其用途。

### 背景技术

[0002] 目前,实现建筑垃圾的回收利用是绿色建筑材料的主流发展方向,其中对于建筑垃圾中的废弃混凝土的回收利用技术逐渐成熟。现有技术中对废弃混凝土的回收利用主要包括将废弃混凝土破碎筛分,作为再生粗骨料(粒径>5mm)重新用于新拌混凝土之中。然而在破碎筛分过程中同时会产生大量废弃混凝土砂粉(粒径<0.15mm),约为废弃混凝土总质量的20%-30%。由于废弃混凝土砂粉存在活性低、级配差且吸水性高的特点,若将其掺入混凝土中则会显著降低混凝土的工作性能、力学性能和耐久性能。

[0003] 目前,为实现废弃混凝土砂粉的综合利用,国内外在物理和化学活化、粉磨定向级配优化等方面开展了大量研究工作,其中通过粉磨技术可以改善废弃混凝土砂粉对混凝土工作性能的不利影响,而通过加入化学添加剂的方法则可以提高废弃混凝土砂粉的水化活性。另外的研究表明,使用二氧化碳加压进行碳化处理可以显著提高废弃混凝土砂粉的活性。然而,目前存在的问题是:现有混凝土砂粉处理技术整体上成本较高且效益低,一定程度上制约了废弃混凝土砂粉的回收利用。

[0004] 因此,鉴于目前废弃混凝土砂粉处理成本高、回收利用率低的问题,亟需开发一种新的方法以充分发挥混凝土砂粉中不同成分(例如氢氧化钙、水化硅酸钙凝胶、钙矾石以及未水化颗粒)的碳化活性的特点,同时将其作为活性富硅资源用于制备二氧化硅(例如纳米二氧化硅),从而实现废弃混凝土砂粉的高附加值利用。进一步地,为了有助于消耗二氧化碳,减少其对空气的污染以及由此引发的温室效应,优选该方法还可消耗工业尾气中的二氧化碳,由此带来巨大的环境效益。

### 发明内容

[0005] 为了解决现有技术中的一个或多个问题,例如提高废弃混凝土砂粉的回收利用价值同时减少工业尾气对大气的污染,本发明提供了一种利用混凝土砂粉制备二氧化硅的方法。另外,本发明还提供了由本发明的方法制备的二氧化硅、富二氧化硅材料、富碳酸钙材料以及由其制备的制品。

[0006] 本发明的第一方面提供了一种利用混凝土原料、优选混凝土砂粉制备二氧化硅的方法,包括以下步骤:

[0007] (a) 提供混凝土原料、优选混凝土砂粉;

[0008] (b) 使所述混凝土原料、优选混凝土砂粉与包含二氧化碳的气体接触并反应,以获得包括碳酸钙和二氧化硅的反应产物;

[0009] (c) 向步骤(b)得到的反应产物中加入碱并反应,以获得固-液混合物;

[0010] (d) 分离步骤(c)获得的固-液混合物,以得到分离的固体和第一分离的液体,以及

任选地,干燥所述分离的固体;以及

[0011] (e) 使步骤(d)得到的所述第一分离的液体与包含二氧化碳的气体接触并反应,以获得包含二氧化硅的第一沉淀物;以及任选地,分离所述第一沉淀物。

[0012] 在一些实施方案中,所述混凝土砂粉的粒径小于0.15mm。优选地,所述混凝土砂粉是在废弃混凝土的破碎和/或筛分过程中产生的。

[0013] 在一些实施方案中,所述混凝土砂粉以浆料的形式提供,其中所述浆料包含所述混凝土砂粉和溶剂。在一些实施方案中,所述溶剂选自水或碱金属盐溶液例如碱金属盐水溶液。可选地,所述碱金属盐选自:NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、或其任何组合。在一些实施方案中,步骤(b)中还包括添加钙离子络合剂,例如向包含混凝土砂粉的浆料添加钙离子络合剂。可选地,所述钙离子络合剂选自:三乙醇胺、乙二胺四乙酸钠或聚乙烯醇。在一些实施方案中,按质量计,所述钙离子络合剂占所述溶剂的大约0.02%-1%,优选大约0.02%-0.1%。

[0014] 在一些实施方案中,步骤(c)中加入的所述碱能够使得步骤(b)得到的反应产物中的二氧化硅转化为硅酸盐。优选地,所述碱是可溶性碱。例如,所述碱选自:NaOH、KOH、LiOH或其任何组合。

[0015] 在一些实施方案中,所述混凝土砂粉与所述溶剂的质量比为大约1:5至1:20。在一些实施方案中,所述溶剂是碱金属盐溶液,所述碱金属盐溶液的质量分数大于0%且小于等于约10%。

[0016] 在一些实施方案中,步骤(c)中所述碱的摩尔浓度为大约0.5-5mol/L。可选地,所述反应在在小于等于约100°C的温度进行。在一些实施方案中,在步骤(e)中,在大约20°C-100°C的温度通入所述包括二氧化碳的气体,直至溶液pH低于大约10。

[0017] 在一些实施方案中,所述方法进一步包括步骤(f):向所述第一沉淀物添加酸以形成第二沉淀物。在一些实施方案中,所述酸选自:盐酸、硫酸和硝酸,优选地,所述酸是稀酸。在一些实施方案中,所述步骤(f)还包括用水(例如蒸馏水或去离子水)洗涤所述第二沉淀物。

[0018] 在一些实施方案中,所述包括二氧化碳的气体来自工业尾气。在一些实施方案中,所述工业尾气中二氧化碳的含量大于等于约5%。所述工业尾气可以是任何包含≥5%CO<sub>2</sub>气体的尾气,包括但不限于:电力工业尾气、水泥工业尾气、钢铁工业尾气、化工企业尾气或其任何组合。

[0019] 在一些实施方案中,步骤(d)中获得的分离的固体是富碳酸钙材料。在一些实施方案中,步骤(e)中获得的所述第一沉淀物是富二氧化硅材料(例如含有二氧化硅和硅酸盐,例如硅铝酸盐)。

[0020] 在一些实施方案中,步骤(f)中获得的所述第二沉淀物是二氧化硅材料。在一些实施方案中,所述第二沉淀物是纳米二氧化硅,优选地,其纯度大于约95%,和/或,其粒度为大约1-100nm。

[0021] 在一些实施方案中,所述步骤(e)还包括分离所述第一沉淀物,以得到所述第一沉淀物和第二分离的液体。在一些实施方案中,所述第二分离的液体作为溶剂被回收并在所述方法中重复利用。

[0022] 本发明的第二方面提供了一种纳米二氧化硅,其由本发明第一方面的任一实施方

案所述的方法获得。

[0023] 本发明的第三方面提供了一种富二氧化硅材料,其由本发明第一方面的任一实施方案所述的方法获得。

[0024] 本发明的第四方面提供了一种制品,其包含本发明第二方面的纳米二氧化硅或第三方面的富二氧化硅材料。在一些实施方案中,所述制品制备自本发明第二方面的纳米二氧化硅或第三方面的富二氧化硅材料。在一些实施方案中,所述制品包括但不限于食品、纸张、塑料、染料或化妆品。

[0025] 本发明的第五方面提供了一种富碳酸钙材料,其由本发明第一方面的任一实施方案所述的方法获得。

[0026] 本发明的第六方面提供了一种高活性混凝土添加剂,其包含本发明第三方面所述的富二氧化硅材料和本发明第五方面所述的富碳酸钙材料(例如作为掺合料)。

[0027] 本发明提供了一种废弃混凝土砂粉高附加值利用的方法。通过本发明的方法可以改善目前废弃混凝土砂粉回收利用成本高的问题,并改变其回收利用被局限于低端混凝土产品和低用量的现状。而且,本发明的方法利用了工业尾气中二氧化碳,通过湿法碳化废弃混凝土砂粉来制备二氧化硅(例如纳米二氧化硅),由此实现了废弃混凝土的综合回收利用。因此,本发明的方法不但有助于推动废弃混凝土砂粉的利用,而且还有助于减少二氧化碳的排放,具有重要的环境效益。同时,本发明的方法还能产生二氧化硅(例如纳米二氧化硅)、富碳酸钙材料,这些产物在商业上具有重要的应用价值,因此本发明的方法具有广泛的应用前景。

[0028] 通过阅读随后的描述,本发明的其他方面和优点对于本领域技术人员而言将是显而易见的。

## 附图说明

[0029] 通过以下对本发明的描述,结合附图,本发明的上述目的和特征以及其他目的和特征将变得显而易见,在所述附图中:

[0030] 图1示出了根据本发明的某些实施方案获得的纳米二氧化硅颗粒的形貌。

[0031] 图2示出了根据本发明的某些实施方案的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0032] 本发明的范围不限于本文所述的任何具体实施方案。提供以下实施例仅用于举例说明。

### [0033] 1. 定义

[0034] 本领域技术人员将理解,各种混凝土原料可用于本发明,包括各种尺寸的废弃混凝土,优选混凝土砂粉。不意图受限于理论,小尺寸的废弃混凝土例如混凝土砂粉在反应速度方面是有益的。在本公开中,术语“混凝土砂粉”意指混凝土颗粒或粉末。在一些实施方案中,混凝土颗粒或粉末具有小于0.15mm的粒径(即,直径)。在一些实施方案中,混凝土砂粉是在废弃混凝土的回收利用过程中产生的,优选在废弃混凝土的破碎和/或筛分过程中产生。由废弃混凝土产生的混凝土砂粉称为废弃混凝土砂粉,是指废弃混凝土块(通常获自拆除的建筑物或构筑物)经过破碎筛分后得到的部分,例如粒径(或直径)小于0.15mm的部分。

本领域技术人员将理解,混凝土颗粒或粉末也可以具有0.15mm或以上的粒径,尽管小于0.15mm的粒径是优选的。本领域技术人员还将理解,大多数的颗粒或粉末并不是标准的圆球形的,而可以是不规则的,在这种情况下,它们的粒径则采用平均值来表示。平均粒径的计算方法在本领域中是已知的。

[0035] 在一些实施方案中,废弃混凝土块可包含水泥水化浆体(由水泥和水经过化学反应生成,通常具有20-30wt %的量)、河砂(通常具有30-40wt %的量)和石子(包括石灰石,通常具有40-50wt %的量)。在混凝土的成分中,水泥浆体具有碳化活性,其主要成分可包括水化硅酸钙、氢氧化钙、水化铝酸钙、水化硫铝酸盐、水化铁酸钙和未水化的水泥组分(例如硅酸三钙、硅酸二钙、铁铝酸四钙和铝酸三钙)的一种或多种或全部。这些组分均具有碳化活性,可参与本公开的第一步碳化反应。在一些实施方案中,水泥浆体的主要成分为水化硅酸钙(例如,最多可占70wt %以上)、氢氧化钙、水化硫铝酸盐、硅酸二钙和铁铝酸四钙,其他成分的含量相对较低。

[0036] 在本公开中,术语“钙离子络合剂”在本发明中作为辅助功能助剂使用,是指有利于钙离子溶出的任何试剂。在本发明的方法中,钙离子络合剂的使用可以加速反应过程,例如可以使反应速率加快约100%、90%、80%、70%、60%、50%、约45%、约40%、约30%、约20%、约10%等。

[0037] 在本公开中,术语“富碳酸钙材料”,作为本发明方法的中间产物,是指碳酸钙含量以重量计至少约50%(例如约50%-95%、约55%-95%、约60%-95%、约65%-95%、约70%-95%、约75%-95%、约80%-95%、约65%-90%、约70%-85%等)的材料。在一些实施方案中,除了碳酸钙之外,所述富碳酸钙材料还可以含有其他成分,例如二氧化硅(其含量以重量计可以为大约10%-20%,例如约15%-20%等)、硅铝酸盐(其含量以重量计可以为约5%-10%,例如约5%-8%等)、铝酸盐(其含量以重量计可以为大约2%-5%)、铁酸盐(其含量以重量计可以为大约2%-5%)以及碱金属盐(其含量以重量计可以为大约1%-3%)。

[0038] 同样地,在本公开中,术语“富二氧化硅材料”是指二氧化硅含量以重量计至少约50%(例如约50%-95%、约55%-95%、约60%-95%、约65%-95%、约70%-95%、约75%-95%、约80%-95%、约65%-90%、约70%-85%等)的材料。在一些实施方案中,本文所述的“富二氧化硅材料”是“第一沉淀物”。在一些实施方案中,除了二氧化硅之外,所述富二氧化硅材料还可以含有其他成分,例如硅酸盐,例如硅铝酸盐、铝酸盐、铁酸盐等。

[0039] 在本公开中,当提及“酸洗”、“用酸清洗(或洗涤)…”或“用稀酸清洗(或洗涤)…”时,是指使本发明所述的第一沉淀物与所述酸反应的过程,从而使所述第一沉淀物中的硅酸盐进一步转化为二氧化硅。

[0040] 在本公开中,除非另有定义,否则本文使用的所有其他技术术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。对于所提及的百分比,除非另外指出,百分比为重量百分比。

#### [0041] 2. 利用混凝土砂粉制备二氧化硅的方法

[0042] 本发明的方法包括两步碳化过程。在第一步碳化过程中,利用了混凝土砂粉中的具有碳化活性的主要组分(例如水化硅酸钙、单硫型水化硫铝酸钙、氢氧化钙、以及主要成分为硅酸二钙和铁铝酸四钙的未水化水泥)与CO<sub>2</sub>气体反应的原理,此过程可以获得本发明所述的富碳酸钙材料;然后,通过向所得溶液中加入碱,将混凝土砂粉中的硅成分进一步转

化为硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )。在第二步碳化过程中产生了包含二氧化硅以及一部分硅酸盐和铝酸盐(例如硅铝酸盐,例如 $\text{Na}_2\text{SiAl}_2\text{O}_5$ )的第一沉淀物,在此过程中控制溶液的pH小于10对于本发明是重要的。在一些实施方案中,pH不高于10对于得到本发明期望的产物是十分有益的;然后,通过加入酸溶液使第一沉淀物中的硅酸盐进一步转化为二氧化硅,然后任选地清洗产物,得到高纯度纳米二氧化硅。

[0043] 在本发明第一方面的一些具体实施方案中,可以通过以下步骤来实施本发明第一方面的方法:

[0044] (a) 制备混凝土砂粉的浆料,包括将混凝土砂粉与质量分数为0%-10%的碱金属盐(例如可溶性碱金属盐)溶液,并按照质量比为1:5至1:20的比例放入反应器中混合搅拌均匀;

[0045] (b) 加入溶液质量比为0.02%-0.1%的钙离子络合剂,根据搅拌速度,固、液比调整反应器的温度(例如室温或不高于100°C),然后通入富含二氧化碳的工业尾气(例如以体积计,CO<sub>2</sub>含量不低于5%),并根据工业尾气中的二氧化碳含量和固液比调整通入速率,控制通入时间为大约1小时至3小时,由此获得包括碳酸钙和二氧化硅的反应产物;

[0046] (c) 工业尾气通入完毕后,根据初始溶液体积,加入碱(例如可溶性碱),并调整其摩尔浓度为大约0.5-5mol/L,室温下搅拌大约0.5至6小时,由此获得固-液混合物;

[0047] (d) 使用离心或过滤装置将固-液混合物中的固体和溶液分离,由此获得第一分离的液体,并且干燥分离得到的固体产物,获得中间产物;

[0048] (e) 向步骤(d)中获得的第一分离的液体中继续通入富含二氧化碳的工业尾气(例如以体积计,CO<sub>2</sub>含量不低于5%),控制温度介于大约20°C和100°C之间,直至溶液的pH低于大约10,停止通气,由此获得包含二氧化硅的第一沉淀物;并且分离收集新生成的白色第一沉淀物;以及

[0049] (f) 向所述第一沉淀物添加酸溶液,由此获得第二沉淀物;然后用水洗涤得到的第二沉淀物,得到二氧化硅(例如高纯度纳米二氧化硅)。

[0050] 在本发明第一方面的实施方案中,所述混凝土砂粉的粒径小于约0.15mm,例如所述混凝土砂粉的粒径可以为约0.001-0.145mm、约0.001-0.140mm、约0.001-0.135mm、约0.001-0.130mm、约0.001-0.125mm、约0.001-0.120mm、约0.001-0.115mm、约0.001-0.110mm、约0.001-0.105mm、约0.001-0.100mm、约0.001-0.090mm、或其间的任何范围、子范围和值。

[0051] 在本发明第一方面的实施方案中,所述混凝土砂粉与所述溶剂的质量比为大约1:5至1:20,例如约1:5至1:18、约1:5至1:15、约1:7至1:12、约1:7至1:10、约1:8至1:15、或其间的任何范围、子范围和值。

[0052] 在本发明第一方面的实施方案中,在使用碱金属盐的情况下,所述碱金属盐溶液的质量分数大于0%且小于等于约10%。例如,所述碱金属盐溶液的质量分数为约0.05-10%、约0.05-9.5%、约0.05-8%、约0.1-7.5%、约0.1-7%、约0.1-6.5%、约0.5-6%、约0.5-5.5%、约0.5-5%、约1-4.5%、约1-4%、约1-3.5%、约1-3%、或其间的任何范围、子范围和值。

[0053] 在本发明第一方面的实施方案中,步骤(c)中加入的碱在反应体系中的浓度为大约0.5-5mol/L,例如约0.5-4.5mol/L、约0.5-4mol/L、约0.5-3.5mol/L、约1-3mol/L、约1-

2.5mol/L、约1-2mol/L、或其间的任何范围、子范围和值。

[0054] 在本发明第一方面的实施方案中,按质量计,所述钙离子络合剂占所述溶剂的大约0.02%-1%,例如约0.02%-0.8%、约0.02%-0.7%、约0.02%-0.6%、约0.02%-0.5%、约0.02%-0.4%、约0.02%-0.2%、约0.02%-0.1%、约0.02%-0.08%、约0.02%-0.06%、约0.02%-0.04%、约0.03%-0.1%、约0.04%-0.1%、约0.05%-0.1%、约0.06%-0.1%、或其间的任何范围、子范围和值。在一些实施方案中,所述钙离子络合剂也可以先加入到溶剂中,然后再将溶剂与混凝土砂粉混合以制备所述混凝土砂粉的浆料。

[0055] 在本发明第一方面的实施方案中,步骤(b)和(e)中使用的包含二氧化碳的气体(例如富含二氧化碳的工业尾气)可以是相同的气体或不同的气体,其中,所述气体中二氧化碳的含量不少于约5%,例如为约5%-90%、约5%-8%、约5%-70、约10%-60%、约10%-50%、约10%-50%、约15%-30%、约15%-25%、或其间的任何范围、子范围和值,均以体积计。在另外一些实施方案中,也可以使用纯的二氧化碳气体。

[0056] 在一些实施方案中,步骤(b)中使用的包含二氧化碳的气体的通入速度可以为大约1L/min/100g混凝土砂粉-1L/min/500g混凝土砂粉或其间的任何范围、子范围和值。在一些实施方案中,步骤(e)中使用的包含二氧化碳的气体的通入速度可以为大约0.2-2L/min/L溶液或其间的任何范围、子范围和值。但是,本领域技术人员应该理解,所述气体的通入速度可以根据二氧化碳的含量而变化,因此并不局限于本文所列出的范围。

[0057] 在本发明第一方面的实施方案中,步骤(c)中的反应在大约室温到100°C的温度进行,例如约10-100°C、约15-100°C、约20-100°C、约20-95°C、约20-90°C、约20-85°C、约25-80°C、约25-75°C、约25-60°C、约25-55°C、约30-70°C、约30-65°C、或其间的任何范围、子范围和值。在一些实施方案中,在步骤(e)中,在大约20°C-100°C温度通入所述包括二氧化碳的气体,所述温度可以为约20°C-95°C、约20°C-85°C、约20°C-80°C、约20°C-75°C、约25°C-70°C、约25°C-65°C、约25°C-60°C、约25°C-55°C、约30-70°C、约30-65°C、或其间的任何范围、子范围和值。本领域技术人员应当理解,反应温度的提高有利于缩短反应时间,但在本发明中,上述反应的温度均不宜高于100°C。

[0058] 在本发明第一方面的实施方案中,所述步骤(f)中所使用的酸的浓度根据具体酸的种类而不同。一般而言,使用相对低的酸浓度,例如浓度不大于约8mol/L,优选约0.1-1mol/L。例如,所述酸的浓度可以为约0.1-5mol/L、约0.2-4.5mol/L、约0.3-4mol/L、约0.4-3.5mol/L、约0.5-3mol/L、约0.5-2.5mol/L、约0.5-2mol/L、约0.5-1.5mol/L、约0.5-1mol/L,或其间的任何范围、子范围和值。优选的酸的种类为盐酸、硫酸和硝酸。

[0059] 在本发明第一方面的实施方案中,所述步骤(f)包括使将酸溶液与所述第一沉淀物充分搅拌,然后使用蒸馏水或去离子水充分清洗所产生的第二沉淀物。

[0060] 在本发明第一方面的实施方案中,步骤(d)中获得的作为中间产物的固体是富碳酸钙材料,其比表面积不小于约300m<sup>2</sup>/kg。在一些实施方案中,所述富碳酸钙材料的比表面积为大约300-3000m<sup>2</sup>/kg,例如约400-2800m<sup>2</sup>/kg、约500-2500m<sup>2</sup>/kg、约600-2300m<sup>2</sup>/kg、约700-2000m<sup>2</sup>/kg、约800-1900m<sup>2</sup>/kg、约1000-2000m<sup>2</sup>/kg,或其间的任何范围、子范围和值。

[0061] 在本发明第一方面的实施方案中,所述第一沉淀物是富二氧化硅材料,其二氧化硅含量不低于约50%,和/或,比表面积不小于约50m<sup>2</sup>/g。在一些实施方案中,所述富二氧化硅材料的比表面积为大约50-1000m<sup>2</sup>/g,例如约100-900m<sup>2</sup>/g、约150-850m<sup>2</sup>/g、约200-800m<sup>2</sup>/

g、约250-750m<sup>2</sup>/g、约300-700m<sup>2</sup>/g、或其间的任何范围、子范围和值。

[0062] 在本发明第一方面的实施方案中,所述第二沉淀物是二氧化硅,例如纳米二氧化硅,其纯度大于约95%,例如约96%、约97%、约98%、约99%或更高;和/或,所述纳米二氧化硅的平均粒度介于约1-100nm,例如约1-95nm、约1-90nm、约1-85nm、约4-80nm、约4-75nm、约4-70nm、约5-65nm、约5-60nm、约5-55nm、约10-50nm、约4-15nm或其间的任何范围、子范围和值。

[0063] 3.本发明的方法产生的产品以及应用

[0064] 本发明的方法产生了作为中间产物的富碳酸钙材料、富二氧化硅材料和作为最终产生的高纯度纳米二氧化硅。本发明所得的纳米二氧化硅具有纯度高、粒度小的特点,可作为纯化学药剂,也可以用于制备食品、造纸、塑料、染料、化妆品等,具有广泛的应用价值。另外所制备的富碳酸钙活性材料和富二氧化硅材料可以用于建筑混凝土用矿物掺合料。

[0065] 本发明与现有技术相比有如下优点:本发明的反应在溶液中进行,二氧化碳与废弃混凝土砂粉在湿润条件下反应速度快,形成的碳酸钙为方解石。本发明在充分利用工业尾气中的二氧化碳制备出了高纯度纳米二氧化硅和高活性富碳酸钙材料,实现了废弃混凝土砂粉的高附加值利用,突破了现有废弃混凝土砂粉的回收利用方法的产品和取代率的限制。而且,本发明的工艺过程简单,容易实现工业化生产,对于推动废弃混凝土砂粉的回收利用具有重要意义,同时,二氧化碳的固化也带来明显的环境效益,因此,本发明的方法具有广泛的应用前景。

[0066] 实施例

[0067] 以下实施例进一步阐释本发明的技术方案,但不作为对本发明保护范围的限制。

[0068] 实施例1

[0069] 首先,将质量分数为0.02%的三乙醇胺加入水中,按照废弃混凝土砂粉与水溶液质量比为1:10的比率加入废弃混凝土砂粉,控制反应温度为25°C左右,并通入收集的水泥工业尾气(二氧化碳含量为13%,速度为1L/min/500g粉)1个小时。向溶液中加入氢氧化钠,调整其摩尔浓度为1mol/L,并常温搅拌2小时。使用过滤装置将固液分离,得到富碳酸钙副产品。然后,向分离得到的溶液中继续通入收集得到的水泥工业尾气(二氧化碳含量为13%,速度为0.2L/min/L溶液)1个小时至pH低于10。使用离心的方法将固液分离,并使所得固体与0.5mol/L的稀盐酸充分反应,然后用去离子水充分洗涤,通过X射线荧光分析方法(XRF)确定得到最终产品纳米二氧化硅。所得到的产品纳米二氧化硅和副产品富碳酸钙材料的性能指标如表1所示。

[0070] 实施例2

[0071] 首先,制备质量分数2%的碳酸钠溶液,向其中加入质量分数为0.05%的乙二胺四乙酸钠,按照废弃混凝土砂粉与碳酸钠溶液质量比为1:20的比率向其中加入废弃混凝土砂粉,控制反应温度为55°C左右,并通入收集的电力工业尾气(二氧化碳含量为25%,速度为1L/min/100g粉)2个小时。向溶液中加入氢氧化钾,调整其摩尔浓度为5mol/L,并在40°C搅拌3小时。使用过滤装置将固液分离,得到富碳酸钙副产品。然后,向分离得到的溶液中继续通入收集得到的电力工业尾气(二氧化碳含量为25%,速度为1.5L/min/L溶液)5个小时至pH低于10。使用离心的方法将固液分离,并使所得固体与1mol/L的硫酸充分反应,然后用去离子水充分洗涤,通过X射线荧光分析方法(XRF)确定得到最终产品纳米二氧化硅。所得到

的产品纳米二氧化硅和副产品富碳酸钙材料的性能指标如表1所示。

[0072] 实施例3

[0073] 首先,制备质量分数2%的硫酸钾溶液,向其中加入质量分数为0.02%的聚乙烯醇,按照废弃混凝土砂粉与硫酸钾溶液质量比为1:5的比率向其中加入废弃混凝土砂粉,控制反应温度为25°C左右,并通入收集的钢铁工业尾气(二氧化碳含量为9%,速度为1L/min/200g粉)2个小时。向溶液中加入氢氧化锂,调整其摩尔浓度为2mol/L,并在40°C搅拌0.5小时。使用过滤装置将固液分离,得到富碳酸钙副产品。然后,向分离得到的溶液中继续通入收集得到的钢铁工业尾气(二氧化碳含量为9%,速度为1.5L/min/L溶液)3个小时至pH低于10。使用离心的方法将固液分离,并使所得固体与0.5mol/L的稀硝酸充分反应,然后用去离子水充分洗涤,通过X射线荧光分析方法(XRF)确定得到最终产品纳米二氧化硅。所得到的产品纳米二氧化硅和副产品富碳酸钙材料的性能指标如表1所示。

[0074] 表1:实施例1-3得到的纳米二氧化硅和富碳酸钙材料的性能指标

指标	实施例 1		实施例 2		实施例 3	
	纳米二 氧化硅	富碳酸 钙材料	纳米二 氧化硅	富碳酸 钙材料	纳米二 氧化硅	富碳酸 钙材料
SiO <sub>2</sub> 含量% (按重量计)	98.8	15.9	99.2	20.5	96.5	18.9
CaCO <sub>3</sub> 含量% (按重量计)	/	75.6	/	67.5	/	68.2
比表面积(m <sup>2</sup> /g)	662.5	1898	543.5	982	359.2	1560
平均粒度(nm)	4.1	2290.3	6.3	5860.0	11.2	3760.0

[0077] 上述对实施例的描述是为方便本技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于本文公开的具体实施例,本领域技术人员根据本发明的原理,在不脱离本发明范畴的情况下所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

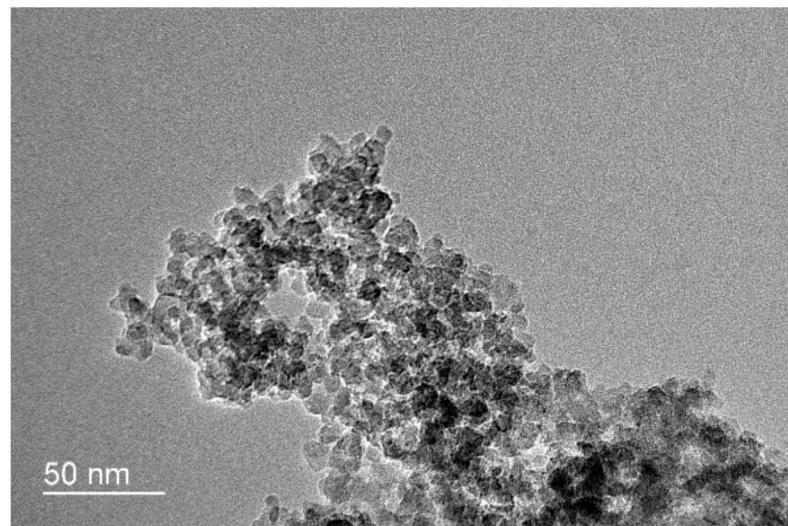


图1

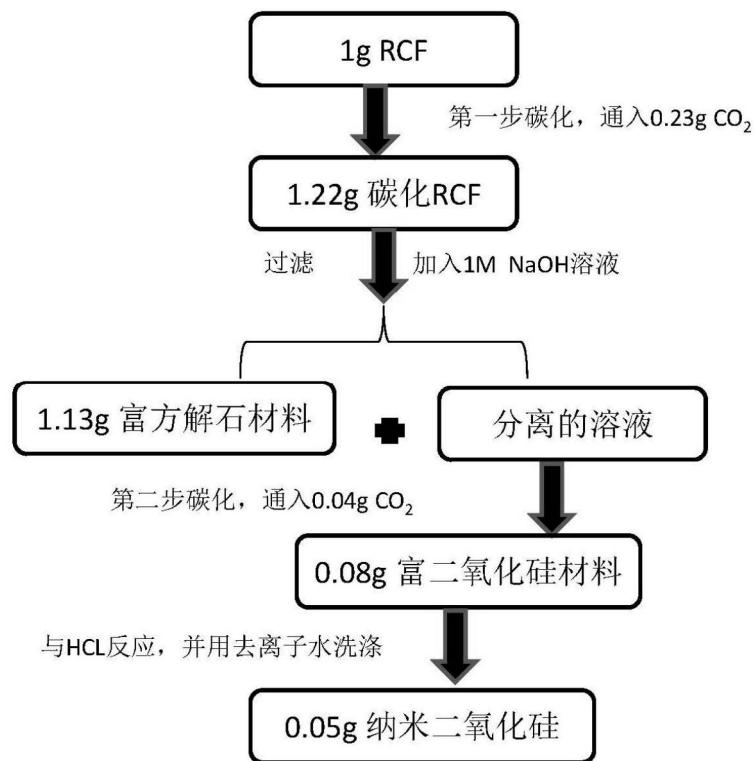


图2