

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391172** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.07.12

(51) Int. Cl. *C01B 3/08* (2006.01)
C01B 3/06 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.10.19

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА**

(31) 278192

(72) Изобретатель:

(32) 2020.10.20

Вуксан Сречко (ТН)

(33) IL

(74) Представитель:

(86) PCT/IL2021/051239

Кузнецова С.А. (RU)

(87) WO 2022/084995 2022.04.28

(71) Заявитель:

ТЮХЕ ТЕХ ПТЕ. ЛТД. (SG)

(57) Изобретение относится к способу получения газообразного водорода из воды, железосодержащего продукта сгорания угля и диоксида углерода или предшественника диоксида углерода. Способ представляет собой спонтанный процесс, в котором не применяют подведение внешнего нагрева или электроэнергии. Способ дополнительно обеспечивает переработку продукта сгорания угля, такого как железный шлак или зола, и также может использоваться для секвестрирования диоксида углерода.

202391172

A1

A1

202391172

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Настоящее изобретение относится к спонтанному процессу получения газообразного водорода из воды в присутствии железосодержащей золы или шлака и диоксида углерода (CO_2) или предшественника диоксида углерода.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0002] Водород (H_2) представляет собой один из ключевых исходных материалов, используемых в химической промышленности. Водород также считается наиболее вероятной альтернативой ископаемым видам топлива на транспорте, в частности благодаря его высокой массовой удельной энергии и чистым продуктам сгорания (вода). В настоящее время производится более 65 миллионов метрических тонн коммерческого водорода, причем основную часть продукции получают с использованием в качестве ресурсов воды, а также ископаемого топлива или биомассы. Приблизительно 95% производства приходится на паровой риформинг (SMR) метана (CH_4) или другие способы, в которых используют ископаемые виды топлива. SMR включает смешивание перегретого пара (H_2O) (от 700 °C до 1100 °C) с обессеренным природным газом в реакции риформинга с получением водорода и монооксида углерода (CO). Впоследствии монооксид углерода взаимодействует с паром в реакции водогазового сдвига с получением водорода и диоксида углерода. В целом эффективность парового риформинга метана составляет лишь от 65% до 75%, при этом значительная часть метана остается непрореагировавшей в течение всего процесса. Кроме того, этот способ дает большой углеродный след, поскольку получение одного килограмма (кг) газообразного водорода генерирует примерно 7 кг выбросов диоксида углерода (CO_2).

[0003] В европейском патенте EP 3194331 описан способ синтеза газообразного водорода (H_2) в реакторе в гидротермических условиях, включающий: (а)

приведение в контакт металлического железа (Fe^0) и/или соединения, содержащего $\text{Fe}(\text{II})$, с водной композицией, имеющей pH 6,5 или выше и содержащей ионы карбоната и бикарбоната в общей концентрации по меньшей мере 0,01 М, с получением таким образом реакционной смеси; и обеспечение воздействия на указанную реакционную смесь гидротермических условий; (b) проведение реакции указанной реакционной смеси при температуре реакции выше 120 °С и не выше 240 °С и давлении от 1 бар до 70 бар; с получением таким образом магнетита и газообразного водорода.

[0004] В JP 2004196581 описан способ получения водорода путем осуществления реакции воды с диоксидом углерода в атмосфере неокисления в присутствии оксида алюминия, на который в качестве металлического железного катализатора нанесены калий, алюминий и металлическое железо.

[0005] В JP 2007031169 описан способ получения водорода, включающий активацию металла путем приложения механического воздействия или напряжения, имеющего величину, обеспечивающую способность скручивания, деформации или разрушения вещества, содержащего металл или низковалентный металл, в присутствии воды с получением водорода. Также предложен способ иммобилизации диоксида углерода, который включает введение и внедрение диоксида углерода вместе с водой в вышеуказанный процесс и превращение его в стабильный карбонат металла.

[0006] Диоксид углерода представляет собой один из наиболее существенных парниковых газов (ПГ) в атмосфере Земли со сложившейся общемировой средней концентрацией 409 ч/млн (0,041%) по объему или 622 ч/млн (0,062%) по массе. В результате деятельности человека ежегодно выбрасывается приблизительно 30 миллиардов тонн CO_2 , половина которого остается в атмосфере в виде ПГ и не поглощается растительностью и/или океанами. Одна из сложнейших задач 21-го века заключается в удовлетворении возрастающих энергетических потребностей постоянно растущих населения и экономики при одновременном сокращении выбросов диоксида углерода. Процесс улавливания и хранения двуокиси углерода

(CO₂), также называемый улавливанием и секвестированием углерода (УСУ), представляет собой способ обращения с продуцируемым CO₂ (в основном из отходов от сжигания, выбрасываемых крупными стационарными источниками загрязнения, такими как электростанции на ископаемом топливе), его транспортировки к месту хранения и закачки на хранение способом, исключающим повторное попадание CO₂ в атмосферу. Постпроизводственное УСУ, т. е. удаление CO₂ после сжигания, считается одной из наиболее многообещающих стратегий для достижения этой цели. Однако доступные в настоящее время технологии могут повышать затраты на производство электроэнергии на 30–70% (Leung et al., *Reviews and Sustainable Energy Reviews*, 39 (2014 г.), 426–443) и по этой причине считаются чрезмерно дорогими и еще не получили широкого распространения.

[0007] Большую часть улавливаемого CO₂ используют для повышения нефтеотдачи (ПНО) с целью извлечения дополнительной нефти из подземных нефтяных месторождений, где впоследствии постоянно хранят CO₂. Такое использование лимитировано по своим масштабам и ограничено наличием соответствующих природных ресурсов Земли и расходами на транспортировку. Глобальный размер рынка вторичного использования CO₂ (в карбонатных агрегатах, топливе, бетоне, метаноле и полимерах) по оценкам достигнет 700 миллиардов долларов к 2030 году при использовании 7 миллиардов метрических тонн CO₂ в год, что эквивалентно примерно половине годового количества CO₂, остающегося в атмосфере из-за деятельности человека (или 15% от текущих мировых объемов выбросов CO₂).

[0008] Michels et al. (*Fuel* 160 (2015 г.), 205–216) описывают гидротермический способ на основе диоксида углерода, предназначенный для получения газообразного водорода из воды путем окисления чистого металлического порошка железа Fe⁰. Способ требует значительного добавления внешней энергии и выполняется при повышенной температуре 160 °C. При этом способе в качестве исходного материала также требуется порошок Fe⁰ химического класса и производится оксид железа (II, III) Fe₃O₄.

[0009] В JP 2007075773 описана система для связывания диоксида углерода путем приведения в контакт диоксида углерода с микрочастицами металлов или микрочастицами материала, содержащего металлический компонент в более низком валентном состоянии, или их агрегата в присутствии воды и обеспечения возможности вступления в реакцию металлического компонента, диоксида углерода и воды друг с другом, при этом диоксид углерода преобразуется в карбонат металлического компонента в более высоком валентном состоянии.

[0010] Guan et al. (*Green Chemistry*, 5 (2003 г.), 630–634) описывают восстановление CO_2 на нульвалентном Fe^0 и композитах на основе Fe^0 в водном растворе при комнатной температуре с образованием H_2 и небольшого количества CH_4 . При использовании $\text{Fe}^0\text{-K-Al}$ и $\text{Fe}^0\text{-Cu-K-Al}$ — промотированных калием композитов на основе Fe^0 , скорость восстановления CO_2 увеличивалась, и вместе с H_2 образовывались CH_4 , C_3H_8 , CH_3OH , и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Свежие и использованные порошки Fe^0 после реакции анализировали посредством рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской дифрактометрии (РДМ) и измерений выхода фотоэмиссии. Полученные результаты позволяют предположить, что в присутствии CO_2 в качестве источника протонов нульвалентное Fe^0 легко окисляется с получением H_2 стехиометрически, и что CO_2 каталитически восстанавливается в композитах на основе Fe^0 с получением H_2 для продуцирования углеводородов и спиртов.

[0011] Продукты сгорания угля (ПСУ), также называемые отходами от сжигания угля (ОСУ) или остатками от сжигания угля (ОСУ), представляют серьезную экологическую проблему. Менее 50% перерабатывают, но большую часть захоранивают, размещают в шахтах или хранят в золоотвалах на углесжигающих электростанциях. ПСУ, как правило, подразделяют на четыре категории, называемые угольной золой, относящейся к скоплению остатков, полученных в процессе сжигания угля, летучей золой, относящейся к легкой форме угольной золы, которая плавает в вытяжных трубах, донной золой, относящейся к более тяжелой части угольной золы, которая оседает на дно в котле, и котельным шлаком, относящимся к расплавленной угольной золе. Состав ПСУ изменяется в зависимости

от источника угля и параметров сжигания. Основной компонент ПСУ представляет собой диоксид кремния в форме кремнезема и кварца, составляющий приблизительно 50% по массе ПСУ. Другие компоненты включают в себя оксиды металлов, такие как оксид кальция, оксид калия, оксид натрия, оксид алюминия, оксид титана и оксид магния. Оксид железа (II) FeO и оксид железа (III) Fe₂O₃ наряду с оксидом железа (II, III) Fe₃O₄ также встречаются в ПСУ, как правило, в количестве менее 20%.

[0012] По-прежнему существует неудовлетворенная потребность в экономически эффективном получении газообразного водорода, не требующем внешнего нагрева и обеспечивающем при этом использование ПСУ и их переработку.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0013] Настоящее изобретение обеспечивает спонтанный процесс для получения H₂, включающий приведение воды в контакт с железосодержащим продуктом сгорания угля и источником CO₂. Способ не предусматривает подведение внешнего тепла и выполняется в реакторе при температуре ниже 100 °C, например в диапазоне от -30 °C до 50 °C, в том числе при температуре окружающей среды.

[0014] Настоящее изобретение основано отчасти на неожиданном открытии того, что H₂ можно получать в результате осуществления реакции воды с железосодержащим продуктом сгорания угля и диоксидом углерода (CO₂) или генератором диоксида углерода при относительно низких температурах без внешнего нагрева. Способ можно дополнительно использовать для переработки продуктов сгорания угля и при улавливании и хранении диоксида углерода. Хотя в ранее известных способах для получения водорода использовали высокие температуры и/или железо с нулевой или низкой валентностью, авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что водород можно получать при комнатной температуре и в то же время при использовании высоковалентных оксидов железа из отходов от сжигания угля. Водород получают с высокой степенью чистоты и при

этом обеспечивается переработка отходов от сжигания угля, что дополнительно дает полезное экологическое преимущество.

[0015] В соответствии с первым аспектом предложен способ получения H_2 , включающий стадию приведения в контакт воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO_2 , выбранного из группы, состоящей из CO_2 и предшественника CO_2 , с получением таким образом H_2 , причем способ выполняют в реакторе в отсутствие внешнего нагрева.

[0016] В соответствии с другим аспектом предложен способ получения H_2 и переработки продукта сгорания угля или улавливания диоксида углерода, причем способ включает стадию приведения в контакт воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO_2 , выбранного из группы, состоящей из CO_2 и предшественника CO_2 , с получением таким образом H_2 и переработкой продукта сгорания угля или улавливанием диоксида углерода, причем способ выполняют в реакторе в отсутствие внешнего нагрева.

[0017] В одном варианте осуществления способ выполняют без добавления внешней электрической энергии. В другом варианте осуществления способ выполняют без добавления внешней энергии.

[0018] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию сбора полученного H_2 . В других вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию последующей обработки полученного H_2 . В конкретных вариантах осуществления последующая обработка включает в себя по меньшей мере одно из разделения, фильтрации и сушки газа. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В дополнительных вариантах осуществления степень чистоты полученного H_2 составляет по меньшей мере примерно 85%.

[0019] В некоторых вариантах осуществления вода находится в жидкой фазе. В различных вариантах осуществления воду выбирают из группы, состоящей из водопроводной воды, морской воды, частично очищенной воды, деионизированной

воды, дистиллированной воды, солоноватой воды и сточной воды. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0020] В других вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля выбирают из группы, состоящей из угольной золы, летучей золы, донной золы, котельного шлака и их смеси или комбинации. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В конкретных вариантах осуществления источником железосодержащего продукта сгорания угля является электростанция, топливный котел или производство цемента. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления электростанция или котел работают на угле или тяжелой нефти. В некоторых вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит двухвалентный оксид железа, трехвалентный оксид железа или их комбинацию. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В одном варианте осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит трехвалентный оксид железа. В конкретных вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит по меньшей мере одно из оксида железа (II) (FeO), оксида железа (II, III) (Fe_3O_4) и оксида железа (III) (Fe_2O_3). Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0021] В некоторых вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит от примерно 2% до примерно 40% оксида железа по массе, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В других вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит от примерно 5% до примерно 30% оксида железа по массе, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В примерах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит менее 25% оксида железа по массе. В дополнительных вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит от примерно 25% до примерно 75% диоксида кремния по массе, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В дополнительных вариантах осуществления массовое соотношение между оксидом железа и диоксидом кремния

в железосодержащем продукте сгорания угля находится в диапазоне от примерно 1 : 1,5 до примерно 1 : 10, включая все итерации соотношений в указанном диапазоне.

[0022] В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает предварительную обработку железосодержащего продукта сгорания угля перед стадией приведения в контакт воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO₂. В некоторых вариантах осуществления предварительная обработка включает в себя по меньшей мере одно из измельчения железосодержащего продукта сгорания угля и повышения содержания железа в железосодержащем продукте сгорания угля. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В конкретных вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля измельчают до среднего размера частиц менее примерно 100 мкм, менее примерно 75 мкм, менее примерно 50 мкм, менее примерно 25 мкм, менее примерно 10 мкм или даже менее примерно 5 мкм. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В конкретных вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля измельчают до среднего размера частиц в диапазоне от примерно 1 мкм до примерно 5 мкм или от примерно 3 мкм до примерно 5 мкм, включая каждое значение в пределах указанных диапазонов. В дополнительных вариантах осуществления содержание железа в железосодержащем продукте сгорания угля повышают на 10% или более от его исходного содержания. В других вариантах осуществления способ дополнительно включает предварительную обработку по меньшей мере одного из воды и источника CO₂ перед стадией приведения в контакт воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO₂.

[0023] В дополнительных вариантах осуществления источник CO₂ представляет собой газообразный CO₂. В различных вариантах осуществления источником газообразного CO₂ является по меньшей мере одно из чистого промышленного CO₂, дымового газа, установки производства CO₂ и атмосферного CO₂. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В одном варианте осуществления источник CO₂ представляет собой сухой лед. В другом

варианте осуществления предшественник CO_2 выбирают из карбоновой кислоты, карбоната, бикарбоната и их смеси или комбинации. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0024] В некоторых вариантах осуществления способ представляет собой периодический процесс производства. В других вариантах осуществления способ представляет собой непрерывный процесс производства.

[0025] В различных вариантах осуществления способ выполняют при pH 6,5 или менее. В других вариантах осуществления способ выполняют при pH 6 или менее. В определенных вариантах осуществления способ выполняют при pH 5,5 или менее. В дополнительных вариантах осуществления способ выполняют при pH в диапазоне от примерно 4 до примерно 6, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В конкретных вариантах осуществления способ выполняют при pH в диапазоне от примерно 5,7 до примерно 6, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В других вариантах осуществления способ выполняют при pH по меньшей мере 6,5, например при pH в диапазоне от примерно 7 до примерно 10, включая каждое значение в пределах указанного диапазона.

[0026] В одном варианте осуществления способ выполняют при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ или менее. В некоторых вариантах осуществления способ выполняют при температуре в диапазоне от примерно $-30\text{ }^\circ\text{C}$ до примерно $100\text{ }^\circ\text{C}$, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В других вариантах осуществления способ выполняют при температуре в диапазоне от примерно $-15\text{ }^\circ\text{C}$ до примерно $100\text{ }^\circ\text{C}$, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В еще одних вариантах осуществления способ выполняют при температуре в диапазоне от примерно $-5\text{ }^\circ\text{C}$ до примерно $100\text{ }^\circ\text{C}$, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В определенных вариантах осуществления способ выполняют при температуре в диапазоне от примерно $-5\text{ }^\circ\text{C}$ до примерно $80\text{ }^\circ\text{C}$, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В дополнительных вариантах осуществления способ выполняют при температуре от примерно $-5\text{ }^\circ\text{C}$ до примерно $50\text{ }^\circ\text{C}$, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В

соответствии с принципами настоящего изобретения способ не включает внешний нагрев. В определенных вариантах осуществления способ не включает внешнее охлаждение.

[0027] В определенных вариантах осуществления способ выполняют при давлении от примерно 1 бар до примерно 350 бар, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В других вариантах осуществления способ выполняют при давлении от 40 бар до примерно 350 бар, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В дополнительных вариантах осуществления способ выполняют при давлении от примерно 1 бар до примерно 100 бар, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В еще одних вариантах осуществления способ выполняют при давлении от примерно 100 бар до примерно 350 бар, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В дополнительных вариантах осуществления способ выполняют при давлении от примерно 100 бар до примерно 250 бар, включая каждое значение в пределах указанного диапазона.

[0028] В различных вариантах осуществления способ выполняют при непрерывном перемешивании.

[0029] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает добавление к реакционной смеси агента, препятствующего слеживанию. В конкретных вариантах осуществления агент, препятствующий слеживанию, выбирают из группы, состоящей из трикальцийфосфата, порошкообразной целлюлозы, стеарата магния, ферроцианида натрия, ферроцианида калия, ферроцианида кальция, фосфата кальция, силиката натрия, диоксида кремния, силиката кальция, трисиликата магния, порошка талька, алюмосиликата натрия, алюмосиликата калия, алюмосиликата кальция, бентонита, силиката алюминия, стеариновой кислоты, полидиметилсилоксана и их смеси или комбинации. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Предполагается, что поскольку железосодержащий продукт сгорания угля, как правило, содержит значительные количества диоксида кремния, добавление агента,

препятствующего слеживанию, можно исключить или уменьшить, сохраняя при этом эффективность способа.

[0030] В определенных вариантах осуществления способ включает (a) диспергирование в воде железосодержащего продукта сгорания угля; и (b) добавление источника CO₂ к дисперсии, полученной на стадии (a), таким образом вызывая реакцию. В других вариантах осуществления способ включает (a) добавление CO₂ из источника CO₂ в воду; и (b) добавление в воду железосодержащего продукта сгорания угля, обогащенного CO₂ на стадии (a), таким образом вызывая реакцию.

[0031] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию добавления в воду кислоты. В дополнительных вариантах осуществления способ включает стадии (a) диспергирования в воде железосодержащего продукта сгорания угля; (b) добавления соляной кислоты к дисперсии, полученной на стадии (a); и (c) добавления источника CO₂ к дисперсии, полученной на стадии (b), с получением таким образом водорода.

[0032] Дополнительные варианты реализации и полный объем области применения настоящего изобретения станут понятны из подробного описания изобретения, приведенного далее в данном документе. Тем не менее, следует понимать, что подробное описание изобретения и конкретные примеры, хотя в них и описаны предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения, приведены исключительно в целях иллюстрации, так как разные изменения и модификации, не выходящие за рамки сущности и объема изобретения, будут понятны специалистам в данной области техники после изучения этого подробного описания изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0033] Сопроводительные фигуры, которые включены для обеспечения дальнейшего понимания изобретения, а также включены в настоящее описание и являются его неотъемлемой частью, иллюстрируют варианты осуществления

изобретения и вместе с описанием служат для объяснения целей, преимуществ и принципов изобретения, при этом

[0034] на Фиг. 1 представлено схематическое описание реактора периодического действия, выполненного с возможностью осуществления периодического процесса в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения; и

[0035] на Фиг. 2 представлено схематическое описание проточного реактора непрерывного действия, выполненного с возможностью осуществления непрерывного процесса в соответствии с другим вариантом осуществления изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0036] Следующее описание приведено в дополнение ко всем главам настоящего изобретения, чтобы дать возможность любому специалисту в данной области использовать изобретение, и предлагает лучшие способы осуществления этого изобретения, предусмотренные авторами этого изобретения. При этом различные модификации адаптированы так, чтобы оставаться очевидными для специалистов в данной области, поскольку общие принципы настоящего изобретения определены специально для обеспечения композиций и способов. Хотя они потенциально служат руководством для понимания, любые ссылочные позиции, используемые в настоящем документе и в формуле изобретения, не следует рассматривать как ограничивающие его объем.

[0037] В объем настоящего изобретения входит описание способа получения водорода посредством осуществления реакции с участием диоксида углерода, воды и продукта сгорания угля, такого как шлак или зола, содержащего окисленное железо, без подведения к реакции внешнего тепла или электроэнергии. Таким образом, в настоящем изобретении предложен способ обеспечения спонтанного процесса, посредством которого можно получать газообразный водород. Способ дополнительно включает переработку железосодержащих отходов от сжигания угля

и в некоторых вариантах осуществления обеспечивает улавливание и хранение диоксида углерода.

[0038] Далее впервые описано, что получение водорода при комнатной температуре может быть достигнуто посредством использования разновидностей высоковалентного окисленного железа вместо чистого металлического железа и железосодержащих частиц с нулевой или низкой валентностью. Кроме того, получение водорода с высокой чистотой может быть достигнуто даже при использовании железных отходов, полученных в ходе процедур сжигания угля, где оксиды железа составляют лишь второстепенный их компонент. Дополнительные преимущества связаны с переработкой железных отходов, которые в противном случае пришлось бы утилизировать с экологическими издержками, чтобы получить дополнительную экологическую пользу. В определенных вариантах осуществления переработка железных отходов включает получение карбоната железа, оксида железа или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения дополнительно включает улавливание CO_2 в виде комплекса металла (например, комплекса железа), что влечет за собой улавливание и утилизацию углерода (УУУ) и секвестирование CO_2 . Также неожиданно было показано, что применение реактанта в виде железосодержащего продукта сгорания угля облегчает кинетику реакции за счет включения в нее диоксида кремния, полезного в качестве агента, препятствующего слеживанию, в относительно больших количествах.

[0039] В соответствии с некоторыми аспектами и вариантами осуществления предложен способ получения H_2 , включающий стадию смешивания воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO_2 , выбранного из группы, состоящей из CO_2 и предшественника или генератора CO_2 в реакторе для возбуждения спонтанной реакции без использования внешнего нагрева или электроэнергии. В соответствии с другими аспектами и вариантами осуществления предложен способ получения H_2 и переработки продукта сгорания угля или улавливания диоксида углерода, причем способ включает стадию смешивания воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO_2 , выбранного из

группы, состоящей из CO_2 и предшественника или генератора CO_2 в реакторе для возбуждения спонтанной реакции без использования внешнего нагрева или электроэнергии.

[0040] Используемый в настоящем документе термин «в отсутствие внешнего нагрева» предназначен для описания передачи тепла в реакционную смесь, которое не является спонтанным теплом, выделяемым при протекании реакции. В частности, реакция по настоящему способу является умеренно экзотермической. Таким образом, при прогрессировании реакции с образованием газообразного водорода внутренняя температура внутри закрытого реактора повышается спонтанно. Такое повышение температуры не считается внешним нагревом и поэтому не исключается выражениями «в отсутствие внешнего нагрева», «без внешнего нагрева», «способ не включает внешний нагрев» и родственными выражениями. Напротив, эти выражения предназначены для исключения обеспечения дополнительного нагрева от внешнего источника, такого как электронный нагревательный элемент или горелка. Таким образом, в соответствии с этими вариантами осуществления способ не включает нагрев реакционной смеси. Следует понимать, что может происходить эндогенное повышение температуры реакционной смеси, что не исключается выражениями «в отсутствие внешнего нагрева», «без внешнего нагрева», «способ не включает внешний нагрев» и родственными выражениями. В частности, такое эндогенное повышение температуры может быть результатом, например, изменения давления внутри закрытого реактора, в котором происходит реакция, или за счет энергии, возникающей при растворении вещества в воде. В частности, на протяжении всей реакции в способе по настоящему изобретению CO_2 может быть дополнен в форме газообразного CO_2 , что может приводить к повышению давления в реакторе. Кроме того, в соответствии с принципами настоящего изобретения выделяется газообразный H_2 , что повышает давление газа внутри реактора. Водород считается идеальным газом, а идеальная температура газа по существу коррелирует с его давлением. В результате может происходить эндогенный нагрев, который не исключается определениями, представленными выше. Кроме того, большинство процессов растворения являются экзотермическими, а это означает, что при

образовании раствора из растворителя и растворенного вещества (например, из воды и диоксида углерода) температура может увеличиваться. Это дополнительный эндогенный нагрев, который не исключается определениями, представленными выше. Дополнительный фактор, который может незначительно влиять на температуру реакции и не исключается приведенными выше выражениями, представляет собой смешивание, взбалтывание или блендирование содержимого реакции. В частности, эти процессы смешивания могут приводить к небольшому повышению температуры из-за кинетической энергии, которую они выделяют, но не учитываются как обеспечивающие внешний нагрев в соответствии с определением настоящего изобретения. Кроме того, следует понимать, что использование катализатора (-ов), инициатора (-ов) или ускорителя (-ей) реакции не исключает признание реакции спонтанной, поскольку они облегчают кинетику реакции, но не влияют на чистую термодинамику. В настоящем документе способ считается спонтанным процессом. Используемый в настоящем документе термин «спонтанный процесс» относится к способу, в котором не используют внешнюю энергию в форме нагрева или применения электрического тока. В определенных вариантах осуществления способ выполняют без добавления внешней электрической энергии.

[0041] В некоторых вариантах осуществления способ выполняют при температуре 100 °C или менее. В соответствии с определенными вариантами осуществления стадию приведения в контакт воды с железосодержащим продуктом сгорания угля и источником CO₂ выполняют при температуре в диапазоне от -30 °C до 100 °C, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с другими вариантами осуществления стадию приведения в контакт выполняют при температуре в диапазоне от -15 °C до 100 °C, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с еще одними вариантами осуществления стадию приведения в контакт выполняют при температуре в диапазоне от -5 °C до 100 °C, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления стадию приведения в контакт выполняют при температуре в диапазоне от -5 °C до 80 °C, включая каждое значение

в пределах указанного диапазона. В соответствии с конкретными вариантами осуществления стадию приведения в контакт выполняют при температуре в диапазоне от -5°C до 50°C , включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с конкретными вариантами осуществления стадию приведения в контакт выполняют при температуре в диапазоне от 5°C до 50°C , включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с одним вариантом осуществления способ выполняют при температуре 100°C или менее. В соответствии с другим вариантом осуществления способ выполняют при температуре 95°C или менее. В соответствии с еще одним вариантом осуществления способ выполняют при температуре 90°C или менее. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ выполняют при температуре 85°C или менее. В соответствии с другими вариантами осуществления способ выполняют при температуре 80°C или менее. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления способ выполняют при температуре 75°C или менее. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления способ выполняют при температуре 70°C или менее. В соответствии с определенными вариантами осуществления способ выполняют при температуре 65°C или менее. В соответствии с различными вариантами осуществления способ выполняют при температуре 60°C или менее. В соответствии с несколькими вариантами осуществления способ выполняют при температуре 55°C или менее. В соответствии с конкретными вариантами осуществления способ выполняют при температуре 50°C или менее.

[0042] В некоторых аспектах и вариантах осуществления способ включает приведение в контакт воды и железосодержащего продукта сгорания угля с источником CO_2 . В других аспектах и вариантах осуществления способ включает приведение в контакт воды, обогащенной источником CO_2 , с железосодержащим продуктом сгорания угля. Как подробно описано в настоящем документе, в некоторых вариантах осуществления предшественник CO_2 может содержать комбинацию двух компонентов, таких как карбонатное соединение или бикарбонатное соединение, и кислоту. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления способ включает приведение в контакт воды, первого компонента

источника CO₂ и железосодержащего продукта сгорания угля со вторым компонентом источника CO₂. Используемый в настоящем документе термин «приведение в контакт» предназначен для обозначения объединения воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO₂ с получением смеси, которая может быть гомогенной или гетерогенной, причем каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Термин «приведение в контакт» может дополнительно относиться к диспергированию, суспендированию и/или растворению в воде источника CO₂ и железосодержащего продукта сгорания угля, необязательно путем смешивания.

[0043] В соответствии с различными вариантами осуществления смесь железосодержащего продукта сгорания угля и воды представляет собой вязкую суспензию. В частности, следует понимать, что увеличение массового соотношения между железосодержащим продуктом сгорания угля и водой должно увеличивать содержание твердых веществ и тем самым увеличивать вязкость суспензии. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления массовое соотношение между железосодержащим продуктом сгорания угля и водой находится в диапазоне от 1 : 4 до 100 : 1, включая все итерации соотношений в указанном диапазоне. Например, массовое соотношение между железосодержащим продуктом сгорания угля и водой находится в диапазоне от 1 : 3 до 75 : 1, от 1 : 2 до 50 : 1, или от 1 : 1,5 до 25 : 1, включая все итерации соотношений в указанных диапазонах.

[0044] Согласно некоторым аспектам и вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, выполняют в закрытом реакторе. Используемый в настоящем документе термин «закрытый реактор» относится к закрытой системе, которая по меньшей мере временно изолирует содержащуюся в ней реакцию смесь от окружающей среды и позволяет наращивать давление газа за счет предотвращения выхода материала из ее корпуса. Следует понимать, что закрытые реакторы могут иметь отверстие (-я) и/или крышку для получения доступа к находящейся в реакторах реакционной среде и не ограничены постоянно герметизированными или закрытыми конструкциями. Элементы, такие как крышка или отверстие, могут обеспечивать обратимый доступ к внутренней части реактора,

так что его закрытое состояние может быть ограничено периодом его работы. Реактор может иметь любую форму, включая, без ограничений, цилиндрическую, кубическую и прямоугольную форму, и может состоять из различных материалов, включая, без ограничений, металлы, пластмассы и керамику. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с определенными вариантами осуществления реактор оснащен смесительным механизмом. Смесительный механизм может быть основан на механическом, магнитном, ультразвуковом и жидкостном смесителе высокого давления, как известно в данной области. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления содержимое реактора смешивают путем циркуляции и/или рециркуляции реакционной смеси непрерывным или прерывистым потоком. Поток может создаваться насосом, например насосом высокого давления, функционально связанным с реактором. Как конкретизировано выше, различные процедуры смешивания не предполагают обеспечения внешней энергии, как определено в отношении настоящего изобретения.

[0045] В соответствии с определенными вариантами осуществления способ включает стадии:

- (a) диспергирования в воде железосодержащего продукта сгорания угля;
- (b) добавления источника CO_2 к дисперсии, полученной на стадии (a); и
- (c) выдерживания смеси, полученной на стадии (b), по существу герметично изолированной в закрытом реакторе в течение некоторого периода времени.

[0046] В соответствии с принципами настоящего изобретения стадия (a) может включать стадии (a1) диспергирования в воде железосодержащего продукта сгорания угля в открытом положении и (a2) переноса дисперсии, полученной на стадии (a1), в закрытый реактор.

[0047] В соответствии с другими вариантами осуществления стадия (c) дополнительно включает перемешивание смеси, образованной на стадии (b). В соответствии с некоторыми вариантами осуществления стадия (a) диспергирования

в воде железосодержащего продукта сгорания угля может выполняться внутри закрытого реактора.

[0048] В соответствии с дополнительными вариантами осуществления источник CO_2 и железосодержащий продукт сгорания угля добавляют по существу одновременно в воду внутри закрытого реактора и образованную смесь выдерживают по существу герметично изолированной в закрытом реакторе в течение некоторого периода времени. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ дополнительно включает перемешивание смеси, образованной после добавления.

[0049] В соответствии с различными вариантами осуществления способ включает стадии:

- (a) диспергирования в воде источника CO_2 ;
- (b) добавления железосодержащего продукта сгорания угля к дисперсии, полученной на стадии (a); и
- (c) выдерживания смеси, полученной на стадии (b), по существу герметично изолированной в закрытом реакторе в течение некоторого периода времени.

[0050] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления стадия (a) диспергирования в воде источника CO_2 включает, по меньшей мере частично, солюбилизацию источника CO_2 в воде. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления стадия (c) дополнительно включает перемешивание смеси, образованной на стадии (b). В соответствии с принципами настоящего изобретения стадии (a) и (b) могут быть выполнены в открытом положении или в закрытом реакторе, причем каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0051] Одним из преимуществ настоящего способа является то, что он обеспечивает получение водорода, который можно использовать в качестве «зеленого» топлива, и способствует более чистой окружающей среде по сравнению с использованием ископаемого топлива, используемого, как правило, в настоящее время. Дополнительным преимуществом настоящего изобретения является то, что водород,

полученный таким образом, имеет высокую чистоту и по существу не содержит загрязняющих примесей, которые несовместимы с топливом и горением. В соответствии с примерами осуществления водород, получаемый настоящим способом, получают с чистотой по меньшей мере 85%. В соответствии с другими примерами осуществления водород, получаемый настоящим способом, получают с чистотой по меньшей мере 90%. Следует понимать, что «чистота по меньшей мере 85%» означает, что общий объем водорода, получаемого настоящим способом, равен или превышает в 0,85 раза общий объем продуктов реакции. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления объем водорода, получаемого настоящим способом, равен или превышает 85% от общего объема газа в реакции в конце процесса.

[0052] В соответствии с одним вариантом осуществления способ дополнительно включает стадию сбора полученного H_2 . В соответствии с некоторыми вариантами осуществления сбор полученного H_2 включает в себя подачу газообразного H_2 в емкость для газа по газовой трубе. В соответствии с другими вариантами осуществления газовая труба проходит от закрытого реактора к емкости для газа. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления газовая труба содержит клапан, выполненный с возможностью герметизации закрытого реактора на некоторый период времени, в течение которого происходит реакция. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления газовый клапан выполнен с возможностью обеспечения прохождения газообразного водорода из закрытого реактора в емкость для газа, что позволяет собирать получаемый H_2 . В конкретных вариантах осуществления система выпуска содержит клапан (такой как реверсивный клапан) с присоединенным замедлителем горения и/или барботером. В определенных вариантах осуществления реактор и/или емкость дополнительно содержат обратный клапан с пламегасителем. Проверка образования газообразного водорода может быть выполнена, как известно в данной области техники, например с использованием водородной горелки.

[0053] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ дополнительно включает стадии обработки полученного газообразного водорода.

Согласно одному варианту осуществления стадию обработки выбирают из группы, состоящей из разделения и разувлажнения. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Согласно другому варианту осуществления обработка включает в себя отделение газов, отличных водорода, от образующегося газообразного водорода. Следует понимать, что после завершения реакции могут присутствовать другие газы, такие как CO_2 , водяной пар, газы, присутствующие в атмосферном воздухе или в дымовом газе и т. п. Таким образом, высвобождаемый из закрытого реактора H_2 может быть в соответствии с некоторыми вариантами осуществления пропущен через систему разделения или фильтрации газа. Система фильтрации может содержать абсорбенты, включая, без ограничений, кремнезем, цеолит, полимерные абсорбенты, перовскит или нанопористые мембранные абсорбенты, позволяющие проходить более мелким молекулам, таким как H_2 , блокируя при этом более крупные молекулы, такие как, например, CO_2 . В соответствии с некоторыми вариантами осуществления система фильтрации содержит полимерную мембрану, выполненную из по меньшей мере одного полимера, выбранного из группы, состоящей из полиэтилена, полиамидов, полиимидов, ацетата целлюлозы, полисульфона и полидиметилсилоксана. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления стадия после обработки включает в себя разувлажнение. Соответственно отделенный газообразный водород может быть пропущен через систему обезвоживания, содержащую обезвоживающее вещество или поглотитель влаги. В соответствии с различными вариантами осуществления обезвоживающее вещество включает в себя кремнезем, цеолит, полимеры или металлоорганические каркасные структуры (МОКС) и т. п. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с несколькими вариантами осуществления система фильтрации функционально соединена с клапаном. В соответствии с другими вариантами осуществления система обезвоживания функционально соединена с клапаном. Дополнительная последующая обработка, включенная в объем настоящего

изобретения, представляет собой повышение давления и/или сжижение полученного водорода.

[0054] В соответствии с определенными аспектами и вариантами осуществления в способе по настоящему изобретению используют воду, железосодержащий продукт сгорания угля и источник CO₂ в качестве реактантов в способе. Преимуществом является то, что реактанты можно получать из разных источников, включая отходы, без необходимости очистки, предобработки или предобогащения. Тем не менее следует понимать, что каждый из реактантов может быть очищен, предварительно обработан или предварительно обогащен перед использованием в способе настоящего изобретения.

[0055] Используемый в настоящем документе термин «вода» относится к любому типу водной среды, включая, без ограничений, водопроводную воду, морскую воду, частично очищенную воду, деионизированную воду, дистиллированную воду, солоноватую воду и сточную воду. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления вода представляет собой неочищенную воду. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления вода находится в твердой фазе, жидкой фазе или газообразной фазе. Предпочтительно вода находится в жидкой фазе, т. е. представляет собой жидкую воду.

[0056] Используемый в настоящем документе термин «морская вода» относится к соленой воде, полученной из моря или океана. Концентрация ионов в морской воде обычно составляет от примерно 10 000 ч/млн до примерно 44 000 ч/млн, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. Типичные ионы в морской воде представляют собой хлорид, натрий, сульфат, магний, кальций, калий, бикарбонат, карбонат, стронций, бромид, борат, фторид, борон, силикат и йодид.

[0057] Используемый в настоящем документе термин «солоноватая вода» относится к воде, которая имеет более высокую соленость по сравнению с пресной водой, но более низкой соленостью по сравнению с морской водой. Солоноватая вода, как

правило, имеет по меньшей мере 0,5 грамм растворенных солей на литр. Термин «солончатая вода» также может включать в себя соленую воду.

[0058] Используемый в настоящем документе термин «деионизированная вода» относится к воде, из которой удалены почти все ее минеральные ионы, включая катионы, такие как натрий, кальций, железо и медь, и анионы, такие как хлорид и сульфат. Деионизация представляет собой химический процесс, в котором используют специально изготовленные ионообменные смолы, снижающие количество минералов за счет их замены водородом и гидроксидами.

[0059] Используемый в настоящем документе термин «дистиллированная вода» относится к воде, которую получают способом дистилляции. Дистилляция включает в себя кипячение воды с последующей конденсацией пара без твердых загрязняющих примесей в чистую емкость.

[0060] Используемый в настоящем документе термин «сточная вода» относится к коммунальным, бытовым, коммерческим и/или промышленным жидким стокам, содержащим органический или неорганический материал. Как правило, этот термин используют для определения водных стоков, содержащих биологический материал, например одно или более из канализационной воды, ливневой воды и хозяйственной воды, такой как, например, стоки от прачечной и/или ванной комнаты, также называемые бытовыми сточными водами без фекальных вод. Используемый в настоящем документе термин «сточная вода» также охватывает небиологические и неорганические водные стоки, такой как вода, используемая для очистки или регулирования температуры промышленного оборудования. Следует понимать, что использование сточной воды для различных целей выгодно как с экономической, так и с экологической точки зрения, поскольку в противном случае для этого типа воды потребовался бы строгий (-ие) способ (-ы) очистки для переработки с целью последующего использования. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления вода, используемая в настоящем способе, представляет собой сточную воду.

[0061] Используемый в настоящем документе термин «железосодержащий продукт сгорания угля» включает в себя, без ограничений, железосодержащие отходы от сжигания угля и железосодержащие остатки от сжигания угля, выбранные из угольной золы, летучей золы, донной золы, котельного шлака, золы тяжелой нефти и их смеси или комбинации. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Источником такого продукта сгорания угля могут выступать электростанция, топливный котел, производство цемента или другие промышленные термические процессы. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Железосодержащие продукты сгорания угля также можно получать путем сжигания другой тяжелой топливной нефти, например мазута. Поскольку химический состав продуктов сгорания угля (ПСУ) изменяется в зависимости от источника угля и параметров сжигания, железосодержащий продукт сгорания угля, используемый в способе настоящего изобретения, также может варьироваться. Как правило, железосодержащий продукт сгорания угля содержит от примерно 2% до примерно 40% оксида железа, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В других вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит от примерно 5% до примерно 30% оксида железа, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В других вариантах осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит менее 25% оксида железа. Примерное содержание оксида железа в продукте сгорания угля включает, без ограничений, примерно 2%, примерно 5%, примерно 7%, примерно 10%, примерно 15%, примерно 20%, примерно 25%, примерно 30%, примерно 35% или примерно 40%, при этом каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Следует понимать, что такие соотношения и процентные доли, используемые в настоящем документе для определения относительных количеств материалов, относятся к массовым соотношениям и процентам. Например, продукт сгорания угля, который весит 100 грамм и содержит 15 грамм оксида железа и 85 грамм других химических соединений, считается железосодержащим продуктом сгорания угля, содержащим 15% оксида железа. Кроме того, следует понимать, что

если продукт сгорания угля содержит ряд различных оксидов железа (например, Fe с разными степенями окисления), то при расчете процентного содержания следует учитывать общее количество оксидов железа. Например, продукт сгорания угля, который весит 100 грамм и содержит 5 грамм оксида железа (II) (FeO), 5 грамм оксида железа (II, III) (Fe₃O₄), 10 грамм оксида железа (III) (Fe₂O₃) и 80 грамм других химических соединений, считается железосодержащим продуктом сгорания угля, содержащим 20% оксида железа.

[0062] Используемый в настоящем документе термин «оксид железа» относится к любому соединению, содержащему химическую связь между атомом Fe и атомом O. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления оксид железа представляет собой двухвалентный оксид железа, трехвалентный оксид железа или их комбинацию. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В одном варианте осуществления оксид железа представляет собой трехвалентный оксид железа. В некоторых вариантах осуществления оксид железа представляет собой по меньшей мере одно из оксида железа (II) (FeO), оксида железа (II, III) (Fe₃O₄), оксида железа (III) (Fe₂O₃) и их комбинаций. Согласно другим вариантам осуществления оксид железа выбирают из группы, состоящей из оксида железа (II) (FeO), оксида железа (II, III) (Fe₃O₄), оксида железа (III) (Fe₂O₃) и их комбинаций. В других вариантах осуществления оксид железа выбирают из группы, состоящей из оксида железа (II, III) (Fe₃O₄), оксида железа (III) (Fe₂O₃) и их комбинаций.

[0063] Продукт сгорания угля, как правило, также содержит в качестве основного компонента диоксид кремния в массовом проценте от примерно 25% до примерно 75% диоксида кремния, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. Примерные количества диоксида кремния (кремнезема или кварца) включают в себя, без ограничений, примерно 25%, примерно 30%, примерно 35%, примерно 40%, примерно 45%, примерно 50%, примерно 55%, примерно 60%, примерно 65%, примерно 70% или примерно 75%, при этом каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В дополнительных вариантах осуществления соотношение между оксидом железа и диоксидом

кремния в железосодержащем продукте сгорания угля находится в диапазоне от примерно 1 : 1,5 до примерно 1 : 10, включая все итерации соотношений в пределах указанного диапазона. В примерах осуществления массовое процентное соотношение оксида железа и диоксида кремния в железосодержащем продукте сгорания угля включает соотношения примерно 1 : 1,5, примерно 1 : 2, примерно 1 : 2,5, примерно 1 : 3, примерно 1 : 3,5, примерно 1 : 4, примерно 1 : 4,5, примерно 1 : 5, примерно 1 : 5,5, примерно 1 : 6, примерно 1 : 6,5, примерно 1 : 7, примерно 1 : 7,5, примерно 1 : 8, примерно 1 : 8,5, примерно 1 : 9, примерно 1 : 9,5 или примерно 1 : 10, при этом каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Кроме того, продукт сгорания угля, как правило, также включает в себя дополнительные оксиды, такие как, без ограничений, TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , и SO_3 . Общее количество вышеупомянутых дополнительных оксидов варьируется и, как правило, находится в диапазоне от примерно 20% до примерно 50%, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В качестве иллюстрации, а не ограничения, массовый процент TiO_2 находится в диапазоне от примерно 0,2% до примерно 3%, массовый процент Al_2O_3 находится в диапазоне от примерно 5% до примерно 35%, массовый процент CaO находится в диапазоне от примерно 1% до примерно 35%, массовый процент MgO находится в диапазоне от примерно 0,1% до примерно 8%, массовый процент K_2O находится в диапазоне от примерно 0,05% до примерно 4%, массовый процент Na_2O находится в диапазоне от примерно 0,1% до примерно 3% и массовый процент SO_3 находится в диапазоне от примерно 0,1% до примерно 2,5%, включая каждое значение в пределах указанных диапазонов. Дополнительные второстепенные компоненты продуктов сгорания угля включают в себя, без ограничений, MnO , P_2O_5 , SrO и ZrO_2 , общее количество которых по массовому проценту составляет, как правило, примерно 5% или менее.

[0064] Как подробно описано в настоящем документе, продукт сгорания угля может быть доступен с различными размерами частиц или гранул (будь то зола или шлак) в зависимости от производства. Как правило, реакции таких нерастворимых твердых веществ облегчаются, когда твердое вещество имеет большую поверхность по

отношению к объему. Таким образом, железосодержащий продукт сгорания угля может быть обеспечен в форме гранул, имеющих по меньшей мере один размер, который достаточно мал/узок, чтобы обеспечить быструю реакцию, в соответствии с некоторыми вариантами осуществления.

[0065] Гранулярность, как правило, относится к степени, в которой материал или система состоят из различных частей. Гранулярность может относиться либо к степени, в которой более крупный объект разделен, либо к степени, в которой группы более мелких неразличимых объектов соединились или агрегировались, чтобы стать более крупными различимыми объектами. Используемый в настоящем документе термин «гранула» относится к различным фрагментам в грануляте. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления каждая гранула является по существу сферической, имея диаметр в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 3 миллиметров, включая каждое значение в пределах указанного диапазона.

[0066] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления железосодержащий продукт сгорания угля содержит трехмерные гранулы, причем по меньшей мере один из указанных размеров меньше 1 сантиметра. В соответствии с другими вариантами осуществления по меньшей мере один из размеров гранул железосодержащего продукта сгорания угля составляет менее 0,5 сантиметра. В соответствии с еще одними вариантами осуществления по меньшей мере один из размеров гранул железосодержащего продукта сгорания угля составляет менее 0,35 сантиметра. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления по меньшей мере один из размеров гранул железосодержащего продукта сгорания угля составляет менее 0,25 сантиметра. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления по меньшей мере один из размеров гранул железосодержащего продукта сгорания угля составляет менее 0,15 сантиметра. В соответствии с конкретными вариантами осуществления по меньшей мере один из размеров гранул железосодержащего продукта сгорания угля составляет менее 0,1 сантиметра.

[0067] Железосодержащий продукт сгорания угля может быть предварительно обработан перед его добавлением в реактор. В некоторых вариантах осуществления

предварительная обработка включает в себя измельчение или истирание железосодержащего продукта сгорания угля. Как правило, измельчение или истирание выполняют для получения частиц, имеющих средний размер частиц менее примерно 100 мкм. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ дополнительно включает стадию измельчения или истирания железосодержащего продукта сгорания угля до состояния порошка. Измельчение или истирание можно выполнять с использованием любого приемлемого способа, например измельчения, дробления, резки, с использованием любого приемлемого устройства, например вихревой мельницы, струйной мельницы, конической мельницы, шаровой мельницы, мельницы частичного самоистирания, галечной мельницы, роликового пресса, жерновой мельницы с каменными жерновами, ударной мельницы с вертикальным валом, башенной мельницы или их комбинаций. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с определенными вариантами осуществления измельчение или истирание выполняют для получения частиц, имеющих средний размер частиц менее примерно 100 мкм, менее примерно 75 мкм, менее примерно 50 мкм, менее примерно 25 мкм, менее примерно 10 мкм или даже менее примерно 5 мкм. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В настоящее время предпочтительные диапазоны размеров включают в себя размеры от примерно 1 мкм до примерно 10 мкм, например от примерно 1 мкм до примерно 5 мкм, или от примерно 3 мкм до примерно 5 мкм, включая каждое значение в пределах указанных диапазонов. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления измельченные железосодержащие частицы имеют средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9 мм, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с другими вариантами осуществления измельченные железосодержащие частицы имеют средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,65 мм, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления по меньшей мере 50% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в

диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9 мм. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления по меньшей мере 60% общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9 мм. В соответствии с другими вариантами осуществления по меньшей мере 65% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9 мм. В соответствии с еще одними вариантами осуществления по меньшей мере 70% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9 мм. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления по меньшей мере 75% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9 мм. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления по меньшей мере 50% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,65 мм. В соответствии с другими вариантами осуществления по меньшей мере 60% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,65 мм. В соответствии с еще одними вариантами осуществления по меньшей мере 65% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,65 мм. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления по меньшей мере 70% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,65 мм. В соответствии с еще одними вариантами осуществления по меньшей мере 65% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,65 мм. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления по меньшей мере 75% от общей массы измельченных железосодержащих частиц составляют частицы, имеющие средний размер частиц в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,65 мм.

[0068] Хотя авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно получать водород с высокой чистотой даже при использовании продукта сгорания

угля, содержащего менее 25% оксидов железа по массе, например с использованием шлака, содержащего примерно 5–10% оксидов железа, в настоящем изобретении дополнительно рассматривается обогащение железом железосодержащего продукта сгорания угля или измельченного железосодержащего продукта сгорания угля. Как правило, обогащение достигается таким образом, что общее количество или оксиды железа увеличивается по меньшей мере на 10% от исходного количества, например общее количество оксидов железа может быть увеличено по меньшей мере на примерно 10%, примерно 20%, примерно 30%, примерно 40%, примерно 50%, примерно 60%, примерно 70%, примерно 80%, примерно 90%, примерно 100%, примерно 150%, примерно 200% или более. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Обогащение можно выполнять разными способами, известными в данной области, такими как, без ограничений, бенефикация и выщелачивание. Способы бенефикации включают, помимо прочего, разделение по размерам частиц, разделение по плотности, магнитное разделение и пенную флотацию. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Из-за магнитных свойств железа в настоящее время предпочтительны разделение по размерам частиц и магнитное разделение с использованием воздушной классификации и/или магнитного просеивания. Поперечные ленточные и надленточные магнитные сепараторы представляют собой коммерческие устройства, с помощью которых можно выполнять автоматическое магнитное разделение.

[0069] Дополнительная предварительная обработка, которой можно подвергать продукт сгорания угля, включает, без ограничений, промывку промывочным раствором, выбранным из группы, состоящей из водного раствора, кислого раствора, основного раствора, органического растворителя и их комбинации. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Приемлемые растворы кислот включают в себя, без ограничений, серную кислоту, фосфорную кислоту, соляную кислоту, уксусную кислоту и лимонную кислоту. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Приемлемые растворы оснований включают в себя, без ограничений, гидроксид

натрия, гидроксид калия и гидроксид аммония. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0070] Хотя настоящее изобретение главным образом направлено на получение водорода из воды, источника CO_2 и железосодержащего продукта сгорания угля в отсутствие внешнего нагрева, предполагается, что можно использовать другие высоковалентные источники железа в соответствии с принципами, описанными в настоящем документе. Таким образом, в некоторых аспектах и вариантах осуществления в настоящем изобретении предложен способ получения H_2 , включающий стадию приведения в контакт воды, высоковалентного железосодержащего вещества и источника CO_2 , выбранного из группы, состоящей из CO_2 и предшественника CO_2 , с получением таким образом H_2 , причем способ выполняют в реакторе в отсутствие внешнего нагрева. Высоковалентное железосодержащее вещество включает в себя, без ограничений, железные руды, содержащие магнетит, гематит, гетит, лимонит или сидерит; и отходы высоковалентного железа, полученные в результате очистки воды, обработки бокситов (красная грязь), минеральные краски, твердые промышленные отходы металлургических, химических, машиностроительных предприятий (например, по производству полупроводников) и сталелитейной промышленности. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0071] В сталелитейной промышленности обычно используют железо, полученное с железорудных шахт, заводов по обогащению руды, угольных шахт, углеобогажительных фабрик и коксовых заводов. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Как правило, производство стали включает в себя горячую обработку в присутствии кислородсодержащих газов (например, воздуха), которые разъедают поверхность стали с образованием оксида железа, в результате чего на поверхности стали образуется слой, называемый железной окалиной. Оксиды железа, включая оксид железа (II), FeO , оксид железа (III), Fe_2O_3 , и оксид железа (II, III), Fe_3O_4 , можно использовать в способе, описанном в настоящем документе. В соответствии с различными вариантами осуществления высоковалентное железосодержащее вещество может быть получено при

производстве чугуна, изготовлении стали, прокатных операциях и операциях чистовой доводки, обычных для сталелитейного производства, т. е. при обжати в холодном состоянии, лужении, цинковании и горячей прокатке. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0072] В соответствии с некоторыми аспектами и вариантами осуществления источник CO₂ представляет собой CO₂. В соответствии с другими вариантами осуществления источник CO₂ представляет собой CO₂, обеспеченный в виде газообразного CO₂. Следует понимать, что в атмосферных условиях CO₂ находится в газообразном состоянии, однако в условиях повышенного давления газа и умеренных температур CO₂ может находиться в равновесии между газом, жидкостью и сверхкритическим CO₂. Кроме того, следует понимать, что в зависимости от давления окружающей среды и температуры CO₂ различается по своей водной растворимости. Поэтому CO₂, обеспеченный в виде газообразного CO₂, во время прогрессирования реакции может присутствовать в различных фазах, включая газ, жидкость, сверхкритическое вещество, твердое вещество (сухой лед) и диспергированный в воде. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0073] CO₂, обеспеченный в виде газообразного CO₂, имеет несколько преимуществ. В частности, использование газообразного CO₂ в качестве исходного материала способствует улавливанию и хранению углерода. Таким образом, в дополнение к получению водорода, который можно использовать в качестве «зеленого» топлива, и переработке продуктов сгорания угля, настоящее изобретение к тому же обеспечивает дополнительное экологическое преимущество, которое заключается в секвестировании CO₂. Используемый в настоящем документе термин «улавливание и хранение углерода» (УСУ, также называемый «улавливанием углерода» и «секвестированием») относится к способу обращения с вырабатываемым диоксидом углерода, его транспортировки к месту хранения и закачки в место хранения, откуда он не будет поступать или повторно поступать в атмосферу. В частности, CO₂ представляет собой главным образом отходы от сжигания, выбрасываемые крупными стационарными источниками загрязнения, такими как электростанции на

ископаемом топливе. Если CO_2 удаляют из атмосферы, то этот процесс можно альтернативно определять как удаление диоксида углерода (УДУ). Таким образом, это дает экологическое преимущество, которое состоит в использовании газообразного CO_2 в процессе, что вносит вклад в его улавливание. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ включает стадию потоковой передачи газа, содержащего CO_2 . В других вариантах осуществления стадия потоковой передачи газа дополнительно включает стадию концентрирования CO_2 . В еще одних вариантах осуществления способ включает стадию улавливания атмосферного CO_2 . В дополнительных вариантах осуществления способ включает стадию потоковой передачи CO_2 , генерируемого источником, продуцирующим CO_2 . В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения дополнительно включает улавливание CO_2 в виде комплекса железа, что влечет за собой улавливание и утилизацию углерода (УУУ).

[0074] Важно отметить, что в соответствии с некоторыми вариантами осуществления газообразный CO_2 не обязательно должен быть особой высокой чистоты. В способе в соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения можно использовать даже всего лишь 0,5% CO_2 . Таким образом, в соответствии с некоторыми вариантами осуществления в качестве источника CO_2 для настоящего способа можно использовать различные источники газообразного CO_2 . В соответствии с различными вариантами осуществления способ дополнительно включает стадию улавливания атмосферного диоксида углерода. Согласно другим вариантам осуществления способ дополнительно включает стадию концентрирования атмосферного диоксида углерода. В соответствии с другими вариантами осуществления по меньшей мере часть источника CO_2 представляет собой газообразный CO_2 , подаваемый с электростанции, биогазовой установки, ликероводочного завода, нефтеперерабатывающего завода, двигателя внутреннего сгорания, завода по производству цемента, завода по производству аммиака, сталелитейного и металлургического заводов. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления способ дополнительно включает

стадию обеззараживания дымовых газов и/или концентрирования CO_2 , обеспечиваемого установкой производства CO_2 . В соответствии с дополнительными вариантами осуществления по меньшей мере часть источника CO_2 представляет собой дымовой газ, содержащий CO_2 .

[0075] Термин «дымовой газ» относится к газу, который выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу, представляющую собой трубу или канал для отвода отработавших газов из камина, духовки, печи, котла или парогенератора. Часто он относится к отработавшему газу сжигания, продуцируемому электростанцией.

[0076] Использование дымового газа в качестве источника CO_2 имеет очевидное экономическое и экологическое преимущество, поскольку дымовые газы вносят значительный вклад в загрязнение воздуха, парниковый эффект, и в последние годы в отношении них действуют жесткие регулирующие меры.

[0077] В соответствии с другими вариантами осуществления способ дополнительно включает стадию обеззараживания дымового газа и/или концентрирования CO_2 в дымовом газе. В частности, типичные загрязняющие примеси на таком промышленном предприятии могут содержать серосодержащие соединения, такие как оксиды серы, и азотсодержащие соединения, такие как оксиды азота. В определенных вариантах осуществления загрязняющие примеси CO_2 включают в себя металлы, такие как ртуть. В известных способах обеззараживания используют технологии, включающие в себя, без ограничений, процессы химических реакций, физические и электрохимические способы. В соответствии с другими вариантами осуществления источник CO_2 представляет собой CO_2 , обеспеченный в виде сухого льда.

[0078] Следует понимать, что источник CO_2 по настоящему способу не ограничивается газообразным диоксидом углерода и может представлять собой предшественник CO_2 , содержащий два реактанта, которые при реакции продуцируют диоксид углерода. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления источник CO_2 представляет собой предшественник или генератор CO_2 . В соответствии с различными вариантами осуществления предшественник CO_2

содержит комбинацию карбонатных соединений или бикарбонатных соединений и кислоту. В соответствии с другими вариантами осуществления способ дополнительно включает приведение в контакт карбонатного соединения или бикарбонатного соединения с водой и железосодержащим продуктом угледобычи и добавление кислоты к образованной дисперсии. Согласно дополнительным вариантам осуществления добавление кислоты выполняют постепенно. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ дополнительно включает приведение CO_2 в контакт с водой и железосодержащим продуктом угледобычи и добавление основания к образованной дисперсии. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ дополнительно включает добавление основания в воду, а затем приведение CO_2 в контакт с основной водой.

[0079] Специалистам в данной области должно быть понятно, что CO_2 образуется в результате химической реакции между бикарбонатом и кислотой. Аналогично бикарбонат образуется в результате химической реакции между карбонатом и кислотой, причем бикарбонат может дополнительно реагировать с кислотой с образованием CO_2 .

[0080] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления предшественник CO_2 содержит карбонат, выбранный из группы, состоящей из карбоната кальция, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната железа (II), карбоната аммония, карбоната магния и их комбинаций. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Карбонат-анион представлен химической формулой CO_3^{2-} . В соответствии с другими вариантами осуществления предшественник CO_2 содержит бикарбонат, выбранный из группы, состоящей из бикарбоната кальция, бикарбоната натрия, бикарбоната калия, бикарбоната железа (II), бикарбоната аммония, бикарбоната магния и их комбинаций. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Бикарбонат-анион представлен химической формулой HCO_3^- . В соответствии с дополнительными вариантами осуществления предшественник CO_2 содержит карбоновую кислоту.

[0081] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления концентрация диоксида углерода в дисперсии, образованной из источника CO_2 , воды и железосодержащего продукта угледобычи составляет по меньшей мере 1%, например от примерно 1% до примерно 50%, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. Примеры процентного содержания включают в себя, без ограничений, примерно 1%, примерно 2%, примерно 3%, примерно 5%, примерно 7,5%, примерно 10%, примерно 15%, примерно 20%, примерно 25%, примерно 30%, примерно 35%, примерно 40%, примерно 45% или примерно 50%, при этом каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Специалистам в данной области будет понятно, что карбоновая кислота (H_2CO_3) образуется в результате приведения CO_2 в контакт с водой, а pH снижается до уровня менее 7. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления источник CO_2 и воду приводят в контакт перед добавлением железосодержащего продукта сгорания угля, так что водный раствор карбоновой кислоты образуется с pH в диапазоне от примерно 5,5 до примерно 6,5, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. Раствор может быть приготовлен в реакторе или предварительно приготовлен в блоке насыщения. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления блок насыщения предварительно охлаждают до температуры ниже 10°C . Блок насыщения может представлять собой модуль добавления газа, колонну сатуратора или напорный насос. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Если раствор готовят вне реактора, то для загрузки раствора в реактор используют насос высокого давления. После приготовления раствор, как правило, выдерживают под давлением. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления давление превышает 1 бар.

[0082] В соответствии с различными вариантами осуществления в результате приведения источника CO_2 в контакт с водой давление в закрытом реакторе находится в диапазоне от 1 бар до примерно 350 бар, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. Типичные диапазоны давления в закрытом реакторе включают в себя, без ограничений, от примерно 40 до примерно 350 бар, от примерно 1 до примерно 100 бар, от примерно 100 до примерно 350 бар или от

примерно 100 до примерно 250 бар, включая каждое значение в пределах указанных диапазонов. Примеры значений давления включают в себя, без ограничений, примерно 1, примерно 5, примерно 10, примерно 20, примерно 50, примерно 100, примерно 150, примерно 200, примерно 250 или примерно 300 бар, при этом каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В одном варианте осуществления давление внутри закрытого реактора превышает давление окружающей среды. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления давление внутри закрытого реактора составляет по меньшей мере 1 бар.

[0083] Следует понимать, что в результате прогрессирования реакции образуется газообразный H_2 , который поднимает внутреннее давление газа в закрытом реакторе в соответствии с некоторыми вариантами осуществления. В частности, в отличие от диоксида углерода, который имеет тенденцию конденсироваться в жидкость или твердое вещество при высоком давлении, водороду не свойственна аналогичная тенденция, что приводит к значительному увеличению давления внутри закрытого реактора в соответствии с некоторыми вариантами осуществления.

[0084] В соответствии с некоторыми аспектами и вариантами осуществления период времени реакции между водой, железосодержащим продуктом сгорания угля и источником CO_2 в соответствии с принципами настоящего изобретения составляет по меньшей мере 30 минут, например от примерно 30 минут до примерно 1 недели, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с некоторыми аспектами и вариантами осуществления период времени реакции между водой, железосодержащим продуктом сгорания угля и источником CO_2 в соответствии с принципами настоящего изобретения составляет по меньшей мере 60 минут, например от примерно 60 минут до примерно 100 часов, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. Примеры периодов времени, в течение которых происходят реакции, включают в себя, без ограничений, примерно 30 минут, примерно 1 час, примерно 2 часа, примерно 3 часа, примерно 4 часа, примерно 5 часов, примерно 6 часов, примерно 7 часов, примерно 8 часов, примерно 10 часов, примерно 12 часов, примерно 15 часов, примерно 18 часов, примерно 20 часов, примерно 22 часа, примерно 24 часа, примерно 48 часов, примерно 72 часа,

примерно 4 дня, примерно 5 дней, примерно 6 дней или примерно 7 дней, при этом каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления.

[0085] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает добавление к реакции глицерина.

[0086] Было обнаружено, что реакционная смесь по настоящему способу, как правило, является умеренно кислой. В некоторых вариантах осуществления при растворении CO_2 в воде умеренно кислый pH получается без добавления кислоты. Однако в настоящем изобретении также предусматривается добавление кислоты или основания к реакционной смеси. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ дополнительно включает стадию добавления в воду кислоты. В соответствии с другими вариантами осуществления после запуска реакции проводят стадию добавления кислоты. В соответствии с еще одними вариантами осуществления кислоту выбирают из группы, состоящей из серной кислоты, фосфорной кислоты, соляной кислоты, уксусной кислоты и лимонной кислоты. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления кислота представляет собой соляную кислоту.

[0087] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления стадия добавления кислоты предшествует стадии добавления источника CO_2 . В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ включает стадии (a) диспергирования в воде железосодержащего продукта сгорания угля; (b) добавления кислоты к дисперсии, полученной на стадии (a); и (c) добавления источника CO_2 к дисперсии, полученной на стадии (b), таким образом вызывая реакцию и получая водород.

[0088] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления в результате приведения источника CO_2 в контакт с железосодержащим продуктом сгорания угля и водой образуется водная дисперсия, причем эта дисперсия имеет pH 6,5 или менее. В соответствии с различными вариантами осуществления pH реакции составляет менее 6,5, например находится в диапазоне от примерно 4 до примерно 6, включая

каждое значение в пределах указанного диапазона. Альтернативно рН реакции может быть выше 6,5, например находится в диапазоне от примерно 7 до примерно 10, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. Если желательны основные условия, способ может дополнительно включать добавление основания в воду. В соответствии другими вариантами осуществления стадию добавления основания проводят после запуска реакции. В соответствии с еще одними вариантами осуществления основание выбирают из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия и гидроксида аммония. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления

[0089] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ дополнительно включает стадию добавления к реакционной смеси агента, препятствующего слеживанию. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией или механизмом действия, агент, препятствующий слеживанию, облегчает продуцирование водорода, уменьшает продолжительность реакции, действует как дисперсант, влияет на адсорбционные свойства и предотвращает агломерацию или комкование железосодержащего продукта сгорания угля. Приемлемые агенты, препятствующие слеживанию, в рамках объема настоящего изобретения включают в себя, без ограничений, трикальцийфосфат, порошкообразную целлюлозу, стеарат магния, ферроцианид натрия, ферроцианид калия, ферроцианид кальция, фосфат кальция, силикат натрия, диоксид кремния, силикат кальция, трисиликат магния, порошок талька, алюмосиликат натрия, силиката алюминия, алюмосиликат кальция, бентонит, силикат алюминия, стеариновую кислоту, полидиметилсилоксан и их смеси или комбинации. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В настоящее время предпочтительным является применение диоксида кремния в форме кремнезема, такого как высокодисперсный кремнезем.

[0090] Агент, препятствующий слеживанию, может быть добавлен к дисперсии, содержащей воду, железосодержащий продукт угледобычи и источник CO_2 , в концентрации от 1% до 10% по массе, включая каждое значение в пределах указанного диапазона. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления

добавка дополняет агент, препятствующий слеживанию, входящий в состав железосодержащего продукта угледобычи. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления агент, препятствующий слеживанию, представляет собой поверхностно-активное вещество, которое имеет амфифильную структуру. Согласно другим вариантам осуществления агент, препятствующий слеживанию, содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из -ОН, -COOH, -SOOH и их солей. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления агент, препятствующий слеживанию, выбирают из группы, состоящей из кремнеземных соединений, высокодисперсного кремнезема и пирогенного диоксида кремния.

[0091] Следует понимать, что при использовании железосодержащего продукта угледобычи, который содержит значительные количества диоксида кремния, можно избежать добавления агента, препятствующего слеживанию. Соответственно вышеупомянутые преимущества уже получены в отсутствие внешнего агента, препятствующего слеживанию. Тем не менее, в некоторых вариантах осуществления добавляют внешний агент, препятствующий слеживанию, как описано выше в настоящем документе.

[0092] Хотя добавление конкретных добавок, как подробно описано выше, может способствовать конкретным параметрам настоящего изобретения, некоторые варианты реализации получения водорода могут получить преимущество благодаря отсутствию добавок, таких как органические соединения. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ не включает добавление органических соединений. В соответствии с другими вариантами осуществления способ не включает добавление соединений, отличных от воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO₂.

[0093] Способ, представленный в настоящем документе, можно выполнять с использованием закрытого реактора, который, как правило, подходит для проведения реакций с участием газа в качестве продукта и/или в качестве

устанавливающего материала, в соответствии с некоторыми вариантами осуществления. Реакцию можно проводить периодически или непрерывно, при этом каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В частности, в соответствии с некоторыми вариантами осуществления реакцию можно выполнять в виде периодического процесса (например, в реакторе периодического действия) для получения отдельных партий водорода в отдельных реакциях, или реакцию можно выполнять в виде непрерывного процесса с использованием серии реакторов периодического действия или проточного реактора непрерывного действия для непрерывного получения водорода. Ниже представлены неограничивающие примеры обычных реакторов, в которых могут происходить реакции, такие как реакция по настоящему изобретению.

[0094] Далее обратимся к **Фиг. 1**. В рамках настоящего изобретения способ выполняют в виде периодического процесса получения водорода. На **Фиг. 1** представлена стандартная конфигурация системы для получения водорода в периодическом процессе в соответствии с некоторыми вариантами осуществления. В соответствии с этими вариантами осуществления система содержит реактор **4** для проведения реакции, резервуар **1** с диоксидом углерода, выполненный с возможностью хранения диоксида углерода, необходимого для проведения реакции, компрессор **2**, выполненный с возможностью повышения уровня и/или регулирования газообразного диоксида углерода, поступающего в реактор **4**. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления система дополнительно содержит шаровой клапан **3**, выполненный с возможностью регулирования потока газообразного диоксида углерода из резервуара **1** с диоксидом углерода в реактор **4**. В этой конфигурации диоксид углерода добавляют в нижнюю часть реактора и диспергируют в реакционной суспензии. В соответствии с другими вариантами осуществления реактор **4** содержит зону **6** хранения газа и область **5** для водной дисперсии. В соответствии с дополнительными вариантами осуществления система для получения водорода в периодическом процессе дополнительно содержит шаровой клапан и регулятор **7** давления для установления давления внутри реактора **4**.

[0095] В некоторых вариантах осуществления реактор 4 содержит по меньшей мере один смесительный блок (не показан). Реактор должен быть изготовлен из химически инертного материала, способного выдерживать давление до 350 бар. Смесительный блок может быть основан на механическом, магнитном, ультразвуковом и жидкостном смесителе высокого давления, как известно в данной области. В одном варианте осуществления водную дисперсию смешивают посредством циркуляции.

[0096] Далее обратимся к **Фиг. 2**. В рамках настоящего изобретения способ также выполняют в виде непрерывного (потокowego) процесса получения водорода, например в реакторе 21, как представлено в настоящем документе. Реактор 21 может быть изготовлен из химически инертного материала, способного выдерживать давление до 350 бар или более. В некоторых вариантах осуществления изобретения реактор 21 содержит по меньшей мере один смесительный блок 22, который может быть активным, пассивным или статическим. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Активные смесительные блоки 22 могут быть основаны на механических, магнитных, ультразвуковых или жидкостных смесителях высокого давления, известных в данной области, приводимых в действие механическим или магнитным приводом 31. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В некоторых вариантах осуществления смесь внутри реактора 21 смешивают посредством циркуляции. В других вариантах осуществления реактор 21 содержит по меньшей мере одно отверстие 23 24 25 подачи/загрузки, предназначенное для непрерывного добавления реагентов (в виде твердых веществ 33, жидкостей 34 и/или газов 35) в соответствии с некоторыми вариантами осуществления. В дополнительных вариантах осуществления реактор включает в себя систему 26 выпуска газов, содержащую регулятор, такой как односторонний клапан 36 или фасетка.

[0097] В некоторых вариантах осуществления система 26 выпуска также может содержать систему обработки газообразного водорода, продуцируемого в результате реакции. Соответственно система может включать в себя систему 27 разделения или

фильтрации газа, содержащую абсорбенты, такие как, без ограничений, кремнезем, цеолит, полимерные абсорбенты, перовскит или нанопористые мембранные абсорбенты, позволяющие проходить более мелким молекулам, таким как H_2 , блокируя при этом более крупные молекулы, такие как, например, CO_2 . Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. В некоторых вариантах осуществления полимерная мембрана содержит полиэтилен, полиамиды, полиимиды, ацетат целлюлозы, полисульфон, полидиметилсилоксан или палладиевые мембраны. Каждый возможный вариант представляет собой отдельный вариант осуществления. Также можно использовать установку адсорбции при переменном давлении. Система может также включать в себя дополнительную систему **28** обезвоживания или влагопоглощения, которая может содержать абсорбент, такой как, без ограничений, кремнезем, цеолит, полимеры или металлоорганические каркасные структуры. Очищенный водород может быть впоследствии направлен по трубопроводу для дальнейшего применения, сжатия, сжижения или хранения. Реактор дополнительно содержит систему **29** удаления прореагировавших твердых веществ и/или жидкостей.

[0098] В настоящем документе и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа допускают использование форм множественного числа, если контекстом явно не предусмотрено иное. Таким образом, например, ссылка на «железосодержащий продукт сгорания угля» включает в себя множество продуктов сгорания угля. Следует также понимать, что термин «и» или термин «или» по существу используется в своем значении, включая «и/или», если из контекста явно не следует иное. Используемый в настоящем документе термин «примерно» означает, что он охватывает отклонения $\pm 10\%$.

ПРИМЕРЫ

[0099] Следующие примеры представлены для более полной иллюстрации определенных вариантов реализации изобретения. Тем не менее, их не следует рассматривать как ограничивающие каким-либо образом широкий объем изобретения. Специалист в данной области техники сможет легко предложить

множество изменений и модификаций на основе принципов, раскрытых в данном документе, не выходя за рамки объема изобретения.

ПРИМЕР 1

[0100] 1000 г отходов из котла угольной электростанции («железный шлак») измельчали до среднего размера частиц $3,0 \pm 0,5$ мкм. Элементный состав используемого железного шлака приведен в таблице 1 ниже. 320 мл воды смешивали с измельченным железным шлаком в реакторе объемом 1000 мл при комнатной температуре (25 °C). После смешивания добавляли 13%-й водный раствор соляной кислоты (Sigma Aldrich) до получения pH 5. Затем в реактор добавляли 78 г диоксида углерода (технический класс, Sigma Aldrich) и измеряли давление в реакторе, которое составило 50 бар. Реактор выдерживали герметично закрытым в течение 24 часов. Во время реакции внутреннее давление нарастало до 250 бар, а температура достигала 38 °C. Внешнюю энергию не подавали. Реакция завершилась, получено 14 г водорода с чистотой 91,7%.

Таблица 1. Элементный анализ железного шлака

Железный шлак	
Элемент	Доля, % массы
<i>Al</i>	8 ± 5
<i>Si</i>	55 ± 3
<i>S</i>	11 ± 1
<i>Cr</i>	$1,0 \pm 0,2$
<i>Mn</i>	$0,75 \pm 0,08$
<i>Fe</i>	20 ± 1
<i>Zn</i>	$0,86 \pm 0,07$

ПРИМЕР 2

[0101] Две тысячи пятьсот миллилитров (2500 мл) воды смешивали с 3000 г железных отходов с угольной электростанции («железный шлак», обогащенный с помощью магнитно-ленточного фильтра) в реакторе объемом 10 л при комнатной температуре (25 °C). После смешивания в реактор добавляли 300 г диоксида углерода (технический класс, Sigma Aldrich) и измеряли давление в реакторе, которое составило 50 атм. Реактор выдерживали герметично закрытым в течение 48 часов. Во время реакции внутреннее давление нарастало до 160 атм, а температура достигала 38 °C. Внешнюю энергию не подавали.

[0102] Реакция завершилась, получено 125 г водорода с чистотой 99,75%. Анализ газа показал, что уровень CO₂ и других газов был очень низким (таблица 2).

Таблица 2. Анализ полученного газообразного водорода

Свойства	Единицы измерения	Результаты
Водород	% об.	99,75
Кислород	ч/млн об.	0,3
Азот	ч/млн об.	0,18
Монооксид углерода	ч/млн об.	6
Метан	ч/млн об.	10
Диоксид углерода	% об.	0,0292

ПРИМЕР 3

[0103] Пример 2 повторяли с использованием железных отходов с угольной электростанции («железный шлак», обогащенный с помощью магнитно-ленточного фильтра) в реакторе объемом 10 л при комнатной температуре (25 °C). После смешивания в реактор добавляли 300 г диоксида углерода (технический класс, Sigma Aldrich) и измеряли давление в реакторе, которое составило 50 атм. Реактор выдерживали герметично закрытым в течение 15 часов. Во время реакции внутреннее давление нарастало до 110 атм. Внешнюю энергию не подавали.

[0104] Реакция не завершилась, получено 112 г водорода с чистотой 90,7%. Анализ газа показал, что уровень CO₂ в этот момент составил 9,21%, а уровень других газов был очень низким (таблица 3).

Таблица 3. Анализ полученного газообразного водорода

Свойства	Единицы измерения	Результаты
Водород	% об.	90,7
Метан	ч/млн об.	65
Другие углеводороды	ч/млн об.	73
Кислород	ч/млн об.	34
Азот	ч/млн об.	725
Монооксид углерода	ч/млн об.	< 0,14
Диоксид углерода	% об.	9,21

[0105] Несмотря на то, что были проиллюстрированы и описаны определенные варианты осуществления изобретения, должно быть очевидным, что изобретение не ограничено вариантами осуществления, описанными в настоящем документе. Специалистам в данной области техники будут понятны многочисленные модификации, изменения, вариации, замещения и эквиваленты, не выходящие за рамки сущности и объема настоящего изобретения, описанных в последующей формуле изобретения

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения H_2 , включающий стадию приведения в контакт воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO_2 , выбранного из группы, состоящей из CO_2 и предшественника CO_2 , с получением таким образом H_2 , причем способ выполняют в реакторе в отсутствие внешнего нагрева.
2. Способ по п. 1, который выполняют при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ или менее.
3. Способ по п. 1 или 2, который выполняют при температуре от примерно $-5\text{ }^\circ\text{C}$ до примерно $50\text{ }^\circ\text{C}$.
4. Способ по любому из пп. 1–3, который выполняют без добавления внешней электрической энергии.
5. Способ по любому из пп. 1–4, дополнительно включающий стадию сбора полученного H_2 .
6. Способ по любому из пп. 1–5, дополнительно включающий стадию последующей обработки полученного H_2 .
7. Способ по п. 6, в котором последующая обработка включает по меньшей мере одно из разделения, фильтрации, сжижения и сушки газа.
8. Способ по любому из пп. 1–7, в котором полученный H_2 имеет степень чистоты по меньшей мере примерно 85%.
9. Способ по любому из пп. 1–8, в котором вода находится в жидкой фазе.
10. Способ по любому из пп. 1–9, в котором воду выбирают из группы, состоящей из водопроводной воды, морской воды, частично очищенной воды, деионизированной воды, дистиллированной воды, солоноватой воды и сточной воды.
11. Способ по любому из пп. 1–10, в котором железосодержащий продукт сгорания угля выбирают из группы, состоящей из угольной золы, летучей золы, донной золы, котельного шлака, мазутной золы и их смеси или комбинации.
12. Способ по любому из пп. 1–11, в котором источником железосодержащего продукта сгорания угля является электростанция, топливный котел или производство цемента.

13. Способ по любому из пп. 1–12, в котором железосодержащий продукт сгорания угля содержит двухвалентный оксид железа, трехвалентный оксид железа или их комбинацию.
14. Способ по любому из пп. 1–12, в котором железосодержащий продукт сгорания угля содержит трехвалентный оксид железа.
15. Способ по любому из пп. 1–12, в котором железосодержащий продукт сгорания угля содержит по меньшей мере одно из оксида железа (II) (FeO), оксида железа (II, III) (Fe₃O₄) и оксида железа (III) (Fe₂O₃).
16. Способ по любому из пп. 1–15, в котором железосодержащий продукт сгорания угля содержит от примерно 2% до примерно 40% оксида железа по массе.
17. Способ по п. 16, в котором железосодержащий продукт сгорания угля дополнительно содержит от примерно 25% до примерно 75% диоксида кремния по массе.
18. Способ по любому из пп. 1–17, дополнительно включающий предварительную обработку железосодержащего продукта сгорания угля перед стадией приведения в контакт воды, железосодержащего продукта сгорания угля и источника CO₂.
19. Способ по п. 18, в котором предварительная обработка включает в себя по меньшей мере одно из измельчения железосодержащего продукта сгорания угля и повышения содержания железа в железосодержащем продукте сгорания угля.
20. Способ по любому из пп. 1–19, в котором источник CO₂ представляет собой газообразный CO₂.
21. Способ по п. 20, в котором источником газообразного CO₂ является по меньшей мере одно из чистого промышленного CO₂, дымового газа, установки производства CO₂ и атмосферного CO₂.
22. Способ по п. 21, в котором газообразный CO₂ представляет собой атмосферный CO₂, и способ дополнительно включает секвестирование атмосферного CO₂.

23. Способ по любому из пп. 1–19, в котором источник CO_2 представляет собой сухой лед.
24. Способ по любому из пп. 1–19, в котором предшественника CO_2 выбирают из группы, состоящей из карбоновой кислоты, карбоната, бикарбоната и их смеси или комбинации.
25. Способ по любому из пп. 1–24, который представляет собой периодический процесс производства.
26. Способ по любому из пп. 1–24, который представляет собой непрерывный процесс производства.
27. Способ по любому из пп. 1–26, который выполняют при pH 6,5 или менее.
28. Способ по любому из пп. 1–27, который выполняют при давлении от примерно 1 бар до примерно 350 бар.
29. Способ по п. 28, который выполняют при давлении от примерно 1 бар до примерно 100 бар.
30. Способ по любому из пп. 1–29, дополнительно включающий добавление в реактор агента, препятствующего слеживанию.
31. Способ по п. 30, в котором агент, препятствующий слеживанию, выбирают из группы, состоящей из трикальцийфосфата, порошкообразной целлюлозы, стеарата магния, ферроцианида натрия, ферроцианида калия, ферроцианида кальция, фосфата кальция, силиката натрия, диоксида кремния, силиката кальция, трисиликата магния, порошка талька, алюмосиликата натрия, алюмосиликата калия, алюмосиликата кальция, бентонита, силиката алюминия, стеариновой кислоты, полидиметилсилоксана и их смеси или комбинации.
32. Способ по любому из пп. 1–31, включающий (a) диспергирование в воде железосодержащего продукта сгорания угля; и (b) добавление источника CO_2 к дисперсии, полученной на стадии (a), таким образом вызывающий реакцию.
33. Способ по любому из пп. 1–31, включающий (a) добавление CO_2 из источника CO_2 в воду; и (b) добавление в воду железосодержащего продукта

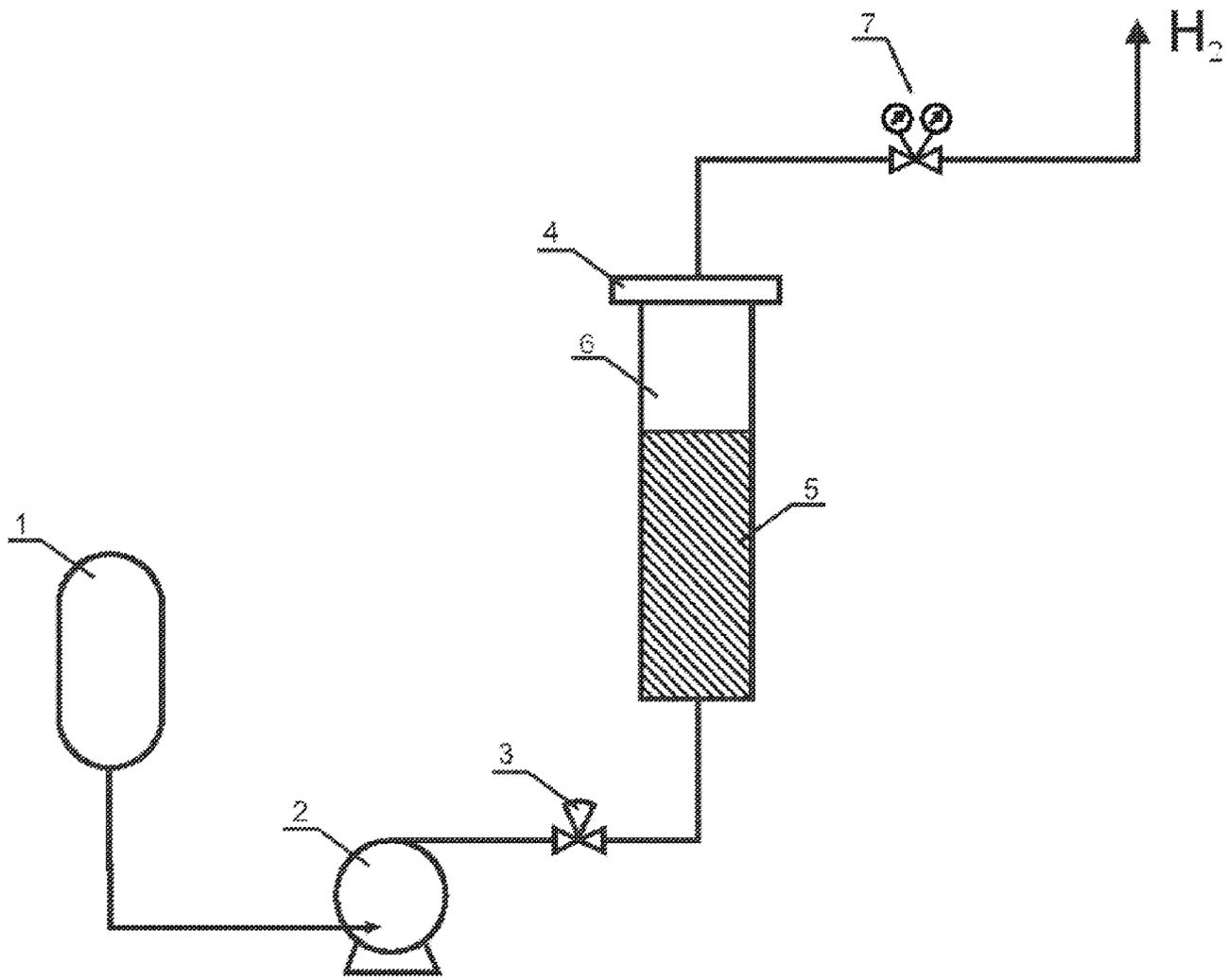
сгорания угля, обогащенного CO_2 на стадии (а), таким образом вызывающий реакцию.

34. Способ по любому из пп. 1–33, дополнительно включающий стадию добавления в воду кислоты.

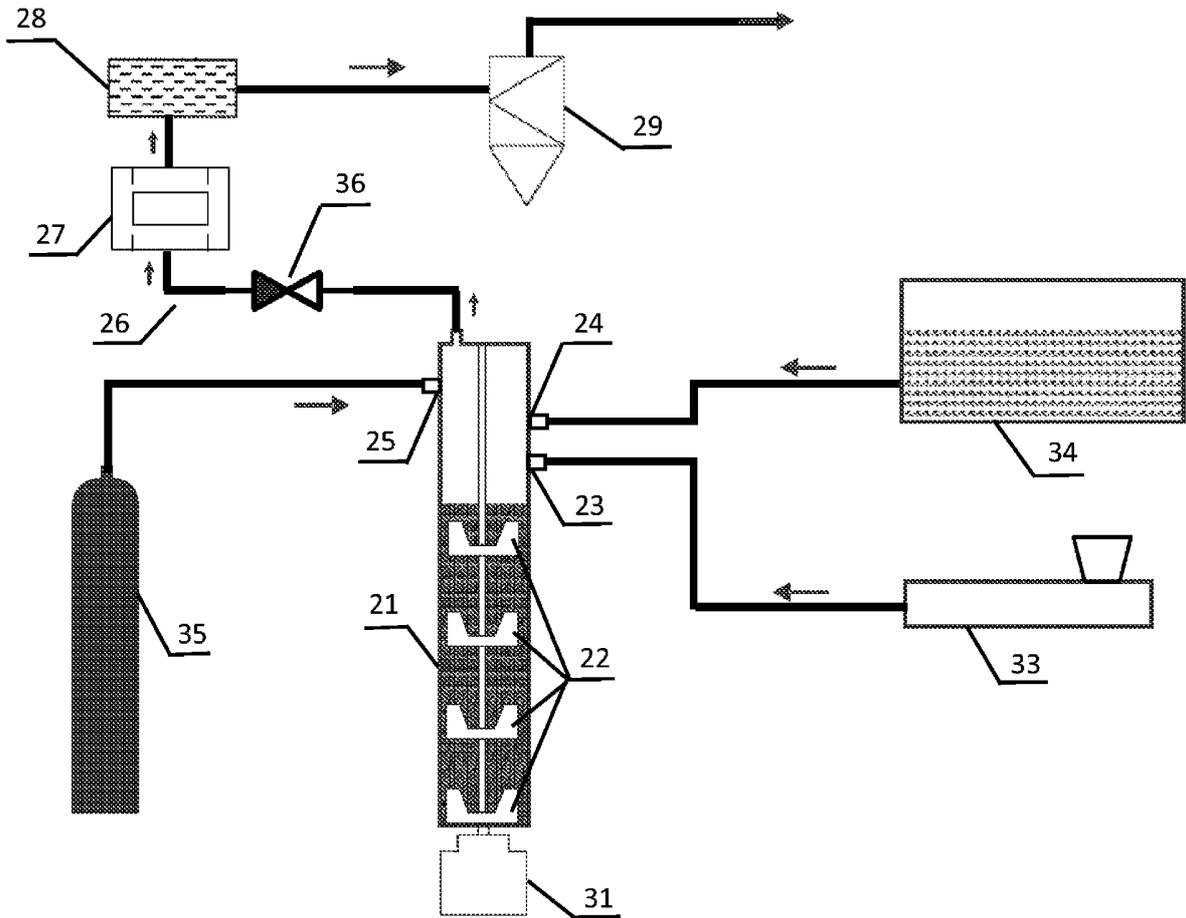
35. Способ по п. 34, включающий стадии (а) диспергирования в воде железосодержащего продукта сгорания угля; (b) добавления соляной кислоты к дисперсии, полученной на стадии (а); и (с) добавления источника CO_2 к дисперсии, полученной на стадии (b), с получением таким образом водорода.

36. Способ по любому из пп. 1–35, дополнительно включающий улавливание и хранение CO_2 .

37. Способ по любому из пп. 1–36, дополнительно включающий переработку продукта сгорания угля.



Фиг. 1



Фиг. 2