

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392886 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.12.06

(22) Дата подачи заявки
2022.04.14

(51) Int. Cl. *B01D 53/62* (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)
C01B 32/60 (2017.01)
B01D 53/78 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
C01B 32/50 (2017.01)
C01F 11/18 (2006.01)
C01F 5/24 (2006.01)

(54) СПОСОБЫ И КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СЕКВЕСТРАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

(31) 63/174,977

(32) 2021.04.14

(33) US

(86) PCT/US2022/071726

(87) WO 2022/221861 2022.10.20

(71) Заявитель:

КАРБОНФРИ КЕМИКАЛЗ
ХОЛДИНГЗ, ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:

Джоунз Джо (US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способам улавливания диоксида углерода и долговременной секвестрации диоксида углерода в форме карбонатов металла II группы. Изобретением предусматривается получение HCl по реакции между паром и материалом, содержащим гидрат хлорида магния. Образующуюся при этом HCl используют для выщелачивания минеральных солей металла II группы из различных материалов, в том числе минералов и промышленных отходов. Выщелоченные минеральные соли металла II группы применяют для улавливания диоксида углерода посредством образования карбонатов металла II группы.

A1

202392886

202392886

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-579650EA/019

СПОСОБЫ И КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СЕКВЕСТРАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Настоящей заявкой испрашивается приоритет предварительной заявки на патент США № 63/174977, поданной 14 апреля 2021 г., во всей полноте включаемой в настоящий документ путем ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0002] Изобретение относится, в целом, к снижению содержания диоксида углерода в атмосфере, более конкретно, к улавливанию и секвестрации диоксида углерода.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Из-за усиления глобального потепления, связанного с наличием и образованием парниковых газов, в том числе диоксида углерода, настоятельно необходимо улавливание и долговременная секвестрация диоксида углерода экономически выгодными способами.

[0004] Технология улавливания и хранения диоксида углерода (Carbon dioxide capture and storage, CCS) обладает потенциалом значительного сокращения выбросов парниковых газов в тех отраслях промышленности, где используются процессы сжигания, например, на электростанциях и предприятиях по производству цемента. К сожалению, улавливание диоксида углерода при помощи технологии CCS является энергоемким из-за потребности в тепловой энергии и необходимости сжатия уловленного диоксида углерода для подземного хранения. Следствием такого энергопотребления может быть уменьшение полезной отдачи электростанций более, чем на 20%.

[0005] В газодобывающих компаниях для отделения диоксида углерода от метана используют процесс аминовой очистки; очень похожий процесс может быть применен для удаления диоксида углерода из дымовых газов. Основная проблема аминовой очистки состоит в том, что регенерация раствора амина и последующее сжатие диоксида углерода являются очень энергоемкими. Таким образом, оборудование электростанции системой улавливания углерода с использованием амина ведет к снижению эффективности до 35%.

[0006] Способ, альтернативный CCS, основан на процессе кислородно-топливного горения, то есть, сжигании угля в присутствии чистого кислорода с образованием в качестве продуктов горения диоксида углерода и воды. CO₂ выделяют, конденсируя воду из смеси диоксид углерода/вода. Чистый кислород, используемый для кислородно-топливного горения, получают энергоемким способом разделения воздуха, включающим криогенное охлаждение воздуха до жидкого состояния и дистилляционное отделение чистого кислорода от азота в жидком воздухе.

[0007] Учитывая зависимость от ископаемого топлива, широкое внедрение CCS является необходимым условием снижения выбросов парниковых газов и борьбы с глобальным потеплением. Несмотря на то, что некоторые компании сосредоточены на

поиске альтернатив CCS, значительные исследовательские усилия направлены на повышение эффективности существующих процессов улавливания диоксида углерода.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0008] Целью настоящего изобретения является обеспечение способа абсорбции и отделения диоксида углерода, позволяющего преодолеть многие недостатки известного уровня техники. Автором изобретения выявлены способы производства минеральных ионных солей, пригодных для секвестрации диоксида углерода в форме минеральных ионных карбонатов. Минеральные ионные соли могут быть получены из различных источников, в том числе, из промышленных отходов и различных силикатных минералов геологического происхождения.

[0009] Некоторые варианты осуществления настоящего изобретения направлены на способ применения отходного материала для секвестрации диоксида углерода. В некоторых вариантах своего осуществления способ включает стадии, на которых проводят реакцию материала, содержащего гидрат хлорида магния, с паром с образованием соляной кислоты и гидроксида магния, приводят гидроксид магния в контакт с газовым потоком, содержащим диоксид углерода, получая частично или полностью карбонизированный поток, приводят отходный материал в контакт с соляной кислотой и, возможно, водой, для выщелачивания минеральных ионных солей из отходного материала в рассол или суспензию, извлекают минеральные ионные соли из рассола или суспензии и проводят реакцию между минеральными ионными солями и частично или полностью карбонизированным потоком с целью секвестрации диоксида углерода в форме минеральных ионных карбонатов. В некоторых вариантах осуществления изобретения частично или полностью карбонизированный поток содержит $Mg(OH)_x(HCO_3)_y$, где $x+y=2$. В некоторых вариантах осуществления изобретения минеральные ионные карбонаты включают осажденный карбонат кальция (precipitated calcium carbonate, PCC). В некоторых вариантах осуществления изобретения минеральные ионные карбонаты также включают менее ценные смешанные карбонаты.

[0010] Некоторые варианты осуществления настоящего изобретения направлены на способ применения силикатного минерала геологического происхождения для секвестрации диоксида углерода. В некоторых вариантах своего осуществления способ включает стадии, на которых проводят реакцию материала, содержащего гидрат хлорида магния, с паром с образованием соляной кислоты и гидроксида магния, приводят гидроксид магния в контакт с газовым потоком, содержащим диоксид углерода, получая частично или полностью карбонизированный поток, приводят силикатный минерал геологического происхождения в контакт с соляной кислотой и, возможно, водой, для выщелачивания минеральных ионных солей из силикатного минерала геологического происхождения в рассол или суспензию, извлекают минеральные ионные соли из рассола или суспензии и проводят реакцию между минеральными ионными солями и частично или полностью карбонизированным потоком с целью секвестрации диоксида углерода в форме минеральных ионных карбонатов. В некоторых вариантах осуществления

изобретения частично или полностью карбонизированный поток содержит $Mg(OH)_x(HCO_3)_y$, где $x+y=2$. В некоторых вариантах осуществления изобретения минеральные ионные карбонаты включают осажденный карбонат кальция. В некоторых вариантах осуществления изобретения минеральные ионные карбонаты также включают менее ценные смешанные карбонаты.

[0011] В некоторых вариантах осуществления изобретения минеральные ионные соли содержат, по меньшей мере, один катион металла II группы. В некоторых вариантах осуществления изобретения катион металла II группы является катионом кальция. В некоторых вариантах осуществления изобретения катион металла II группы является катионом магния. В некоторых вариантах осуществления изобретения отходный материал представляет собой промышленные отходы. В некоторых вариантах осуществления изобретения промышленные отходы выбраны из группы, состоящей из кирпичных отходов, бетонных отходов, шлака сталеплавильных печей, шлака производства топлива из биомассы и зольной пыли отходов углеобогащения.

[0012] В некоторых вариантах осуществления изобретения диоксид углерода является компонентом потока дымовых газов. В некоторых вариантах осуществления изобретения диоксид углерода является атмосферным диоксидом углерода. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадию приведения отходного материала в контакт с соляной кислотой осуществляют при температуре окружающей среды. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадию приведения отходного материала в контакт с соляной кислотой осуществляют при большей температуре, чем температура окружающей среды. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадию приведения отходного материала в контакт с соляной кислотой осуществляют при атмосферном давлении.

[0013] В некоторых вариантах осуществления изобретения на стадии приведения отходного материала в контакт с соляной кислотой отсутствует механическое перемешивание или истирание твердой фазы. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадия приведения отходного материала в контакт с соляной кислотой включает механическое перемешивание или истирание твердой фазы. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадия приведения отходного материала в контакт с соляной кислотой дополнительно включает рециркуляцию жидкостей с целью интенсификации контакта между отходным материалом и соляной кислотой.

[0014] В некоторых вариантах осуществления изобретения стадию приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с соляной кислотой осуществляют при температуре окружающей среды. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадию приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с HCl осуществляют при большей температуре, чем температура окружающей среды. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадию приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с соляной кислотой осуществляют при атмосферном давлении. В некоторых вариантах

осуществления изобретения стадию приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с соляной кислотой осуществляют при давлении выше атмосферного.

[0015] В некоторых вариантах осуществления изобретения на стадии приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с соляной кислотой отсутствует механическое перемешивание или истирание твердой фазы. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадия приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с соляной кислотой включает механическое перемешивание или истирание твердой фазы. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадия приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с соляной кислотой дополнительно включает рециркуляцию жидкостей с целью интенсификации контакта между силикатным минералом геологического происхождения и соляной кислотой.

[0016] В некоторых вариантах осуществления изобретения проводят извлечение минеральных ионных солей, присутствующих в рассоле или суспензии. В некоторых вариантах осуществления изобретения рассол или суспензию направляют в отстойный резервуар. В некоторых вариантах осуществления изобретения обеспечивают условия для осаждения твердой фазы в рассоле или суспензии на дно отстойного резервуара. В некоторых вариантах осуществления изобретения рассол или суспензию направляют в пруд-испаритель. В некоторых вариантах осуществления изобретения обеспечивают условия для испарения жидкости из рассола или суспензии. В некоторых вариантах осуществления изобретения для ускорения испарения используют солнечную энергию и/или возникающий естественным путем ветер. В некоторых вариантах осуществления изобретения для ускорения испарения не используют энергию из невозобновляемых источников. В некоторых вариантах осуществления изобретения в пруд-испаритель не подводят энергию для ускорения испарения.

[0017] В некоторых вариантах осуществления изобретения минеральные ионные соли содержат, по меньшей мере, один катион металла II группы. В некоторых вариантах осуществления изобретения катион металла II группы является катионом кальция. В некоторых вариантах осуществления изобретения катион металла II группы является катионом магния. В некоторых вариантах осуществления изобретения силикатный минерал геологического происхождения выбран из группы, состоящей из оливина, форстерита, пиропы, спессартина, гроссуляра, андрадита, уваровита, гидрогоссуляра, норбергита, хондродита, гумита, клиногумита, датолита, титанита, хлоритоида, лавсонита, аксинита, ильваита, эпидота, цоизита, танзанита, клинозоизита, алланита, долласеита, везувияна, папгоита, турмалина, осумилита, кордерита, секанинаита, эвдиалита, миларита, энстатита, пигеонита, диопсида, геденбергита, авгита, проксферроита, волластонита, пектолита, антофиллита, куммингтонита, тремолита, актинолита, роговой обманки, глаукофана, арфведсонита, антигорита, хризотила, лизардита, талька, иллита, монтмориллонита, хлорита, вермикулита, сепиолита, палыгорскита, биотита, флогопита,

маргарита, глауконита, олигоклаза, андезина, лабрадора, битовнита, анортита, канкринита, гауина, лазурита, эрионита, шабазита, гейландита, стильбита, сколецита, морденита, клиноэнстатита и их сочетаний.

[0018] Особенно следует подчеркнуть, что любое ограничение, описываемое в отношении одного из вариантов осуществления изобретения, может быть применено к любому другому варианту осуществления. Кроме этого, любая композиция, соответствующая изобретению, может быть использована в любом способе, соответствующем изобретению, а любой способ, соответствующий изобретению, может быть использован для производства или применения любой композиции, соответствующей изобретению.

[0019] Другие цели, отличительные особенности и преимущества настоящего изобретения станут ясны из дальнейшего подробного описания. Однако, следует понимать, что подробное описание и конкретные примеры, хотя и поясняют предпочтительные варианты осуществления изобретения, являются лишь иллюстративными, поскольку специалистам в данной области на основании описания станут очевидны различные изменения и модификации, не выходящие за рамки существа и объема изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0020] На фиг. 1 представлена блок-схема процесса секвестрации диоксида углерода в соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0021] Настоящее изобретения относится к способам улавливания диоксида углерода и длительной секвестрации диоксида углерода в форме карбонатов металла. Настоящим изобретением предусматривается производство HCl по реакции между паром и материалом, содержащим гидрат хлорида магния. Образующуюся в этом процессе HCl используют для выщелачивания минеральных солей из различных материалов, в том числе, природных минералов и промышленных отходов. Выщелоченные минеральные соли используют для улавливания диоксида углерода посредством образования карбонатов с катионами минеральных солей.

[0022] Из множества существующих минеральных солей для улавливания CO₂ применяют, как правило, соли металлов II группы. Входящие во II группу кальций и магний относительно повсеместно встречаются в различных минеральных геологических отложениях и входят в состав промышленных отходов. Широко распространенные минералы и отходные материалы, содержащие кальций и магний, являются довольно недорогим сырьем для производства химикатов, применяемых для секвестрации CO₂.

A. Определения

[0023] В настоящем контексте термин «карбонаты» означает в целом минеральные компоненты, содержащие карбонатную группу, [CO₃]²⁻. Этот термин охватывает также смеси карбонат/бикарбонат и соединения, содержащие только карбонат-ионы. Термин

«бикарбонаты» означает в целом минеральные компоненты, содержащие бикарбонатную группу, $[\text{HCO}_3]^{-1}$. Этот термин охватывает также смеси карбонат/бикарбонат и соединения, содержащие только бикарбонат-ионы.

[0024] В настоящем контексте «Ca/Mg» означает либо только Ca, либо только Mg, либо смесь Ca и Mg. Отношение Ca к Mg может лежать в диапазоне от 0:100 до 100:0, включая, например, 1:99, 5:95, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 95:5 и 99:1. Символы «Ca/Mg», « $\text{Mg}_x\text{Ca}_{(1-x)}$ » и « $\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ » являются синонимичными. Выражение «II группа» и «2 группа» равнозначны. «Гидрат» хлорида магния означает любой гидрат, в том числе, помимо прочего, гидраты, включающие 2, 4, 6, 8 или 12 эквивалентов воды на один эквивалент хлорида магния. В зависимости от контекста сокращение «MW» означает либо молекулярный вес, либо мегаватты (в тексте на русском языке «Mw» и «МВт», соответственно). Сокращением «PFD» обозначена технологическая схема процесса. «Q» означает тепло (или тепловую нагрузку), а тепло является типом энергии и не включает энергию других типов.

[0025] В настоящем контексте термин «секвестрация» означает в целом технологии или методики, отчасти или специально предназначенные для удаления CO_2 из точечных источников выбросов и хранения CO_2 в форме, предотвращающей его возвращение в атмосферу. Использование этого термина не исключает возможности рассматривать какую-либо форму описываемых вариантов осуществления изобретения как технологию секвестрации.

[0026] Использование артиклей «a» или «an» (в тексте на английском языке) в сочетании с термином «включающий» в формуле изобретения и/или описании может означать «один», но также согласуется со значением «один или несколько», «по меньшей мере, один» и «один или более».

[0027] Во всей заявке термин «около» (или «примерно») используется для указания на то, что величина включает неустранимое отклонение погрешности прибора или способа, применяемых для ее определения, или отклонение, существующее между изучаемыми объектами.

[0028] Термины «содержит», «имеет» и «включает» являются глаголами-связками, допускающими добавления. Любая спрягаемая или временная форма одного или нескольких из этих глаголов, например, «содержит», «содержащий», «имеет», «имеющий», «включает», «включающий», также является открытой. Например, любой способ, который «включает» или «имеет» одну или несколько стадий, не ограничивается только этой одной или несколькими стадиями, напротив, охватывает и другие, не указанные стадии.

[0029] Приведенные выше определения превалируют над любым противоречащим определением в любом ссылочном материале, включаемым в настоящий документ путем ссылки. Однако сам факт наличия некоторых определений не должен рассматриваться как указание на то, что любой термин, определение которого отсутствует, является неопределенным. Напротив, выбор всех используемых терминов делает возможным

понимание сущности и практического осуществления настоящего изобретения любым средним специалистом.

В. Секвестрация CO_2 с использованием солей металлов II группы, выщелоченных из минералов геологического происхождения или промышленных отходов

[0030] На фиг. 1 представлена упрощенная технологическая схема, поясняющая общие, примерные варианты осуществления устройств и способов настоящего изобретения. Схема преследует лишь иллюстративные цели и поэтому отражает только определенные варианты осуществления настоящего изобретения и не предусматривает какого-либо ограничения объема формулы изобретения.

[0031] Далее описаны способы улавливания диоксида углерода. Как показано на фиг. 1, эти способы включают первую стадию, на которой в реакторе 25 проводят реакцию между паром 10 и материалом 20, содержащим гидрат хлорида магния, получая HCl 30 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40. Материал 20, содержащий гидрат хлорида магния, может включать хлорид магния в форме дигидрата, тетрагидрата, гексагидрата, октагидрата, додекагидрата или в другой гидратированной форме. При разложении гидрата хлорида магния образуется $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40 и HCl 30. HCl 30 может образовываться в форме газообразной HCl , раствора HCl в воде или газообразного раствора HCl в паре.

[0032] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40 приводят в контакт с газовым потоком, содержащим диоксид углерода 50 с получением частично или полностью карбонизированного потока 110. Частично или полностью карбонизированный поток 110 содержит продукт реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 40 и диоксида углерода 50, $\text{Mg}(\text{OH})_x(\text{HCO}_3)_y$, где $x+y=2$.

[0033] HCl 30 направляют в реактор 35, где приводят в контакт с промышленным отходным материалом 60 и/или силикатным минералом 70 геологического происхождения. Если нужно, в реактор 35 может быть подана вода 80 в жидкой или газообразной форме. Контакт промышленного отходного материала 60 и/или силикатного минерала 70 геологического происхождения с HCl 30 может проводиться при атмосферном давлении. В качестве альтернативы, контакт промышленного отходного материала 60 и/или силикатного минерала 70 геологического происхождения с HCl 30 может проводиться при давлении выше атмосферного. Контакт промышленного отходного материала 60 и/или силикатного минерала 70 геологического происхождения с HCl 30 может проводиться при температуре окружающей среды. В качестве альтернативы, контакт промышленного отходного материала 60 и/или силикатного минерала 70 геологического происхождения с HCl 30 может проводиться при большей температуре, чем температура окружающей среды. Концентрацию HCl 30 в реакторе 35 можно регулировать путем изменения условий в реакторе 25 и/или путем изменения времени и/или расхода подачи HCl 30 в реактор 35. Регулируя концентрацию HCl 30 в реакторе 35, можно управлять встраиванием хлоридов в различные комплексы SiO или предотвращать его.

[0034] Реакция между HCl 30 и промышленным отходным материалом 60 и/или силикатным минералом 70 геологического происхождения в реакторе 35 может

происходить без механического перемешивания или истирания твердой фазы. Может предусматриваться механическое перемешивание и/или истирание твердой фазы HCl 30 и промышленного отходного материала 60 и/или силикатного минерала 70 геологического происхождения в реакторе 35. В реакторе 35 может быть организована рециркуляция жидкости с целью интенсификации контакта между промышленным отходным материалом 60 и/или силикатным минералом 70 геологического происхождения и HCl 30.

[0035] В результате контакта промышленного отходного материала 60 и/или силикатного минерала 70 геологического происхождения с HCl 30 происходит реакция HCl 30 с промышленным отходным материалом 60 и/или силикатным минералом 70 геологического происхождения, заключающаяся в выщелачивании минеральных ионных солей из отходного материала в рассол или суспензию 90. Рассол или суспензию 90, содержащую минеральные ионные соли из промышленного отходного материала 60 и/или силикатного минерала 70 геологического происхождения, отводят из реактора. Минеральные ионные соли, присутствующие в рассоле или суспензии 90, могут иметь форму раствора, твердую форму или сочетание раствора и нерастворенной твердой фазы.

[0036] Минеральные ионные соли 100, присутствующие в рассоле или суспензии 90, отделяют. Для отделения минеральных ионных солей 100 от рассола или суспензии 90 могут применяться различные способы. Рассол или суспензия 90 может быть подана в отстойный резервуар. Могут быть созданы условия для осаждения твердой фазы из рассола или суспензии 90 на дно отстойного резервуара. В качестве альтернативы, для отделения твердой фазы от рассола или суспензии 90 могут быть использованы песчаные фильтры. Рассол или суспензия 90 может быть подана в пруд-испаритель, где создают условия для испарения жидкости из рассола или суспензии 90. Для ускорения испарения может быть использована солнечная энергия и/или возникающий естественным путем ветер. В некоторых вариантах осуществления изобретения для ускорения испарения не используют энергию из невозобновляемых источников. В некоторых вариантах осуществления изобретения в пруд-испаритель не подводят энергию для ускорения испарения. Рассол или суспензия 90 может быть подана в испарительную установку. Испарительная установка может представлять собой однокорпусную, двухкорпусную или трехкорпусную испарительную установку.

[0037] Затем осуществляют реакцию между минеральными ионными солями 100 и $Mg(OH)_x(HCO_3)_y$, присутствующим в частично или полностью карбонизированном потоке 110, с целью секвестрации диоксида углерода в форме минеральных ионных карбонатов 120.

С. Примеры

[0038] Далее представлены примеры, демонстрирующие предпочтительные варианты осуществления изобретения. Специалистам в данной области понятно, что раскрываемые в нижеследующих примерах технологии являются технологиями, которые по мнению автора изобретения хорошо реализуемы на практике и, таким образом, представляют собой предпочтительные варианты его осуществления. Однако в свете

настоящего описания специалистам в данной области станут очевидны многочисленные изменения, которые могут быть внесены в конкретные раскрываемые варианты осуществления изобретения с получением того же или подобного результата в рамках существа и объема изобретения.

Пример 1

Оценка материалов для производства РСС

[0039] В качестве сырья для производства осажденного хлорида кальция (РСС, осажденная минеральная ионная соль) исследовали три промышленных отходных материала (шлак сталеплавильных печей, шлак производства топлива из биомассы и зольную пыль отходов углеобогащения). Исследования проводили в контексте возможности использования сырого необработанного рассола, полученного из этих трех источников. Для оценки процесса осаждения в некотором диапазоне технологических условий проводили испытания в различных условиях. Для повышения селективности осаждения солей кальция относительно солей магния и железа, присутствующих в испытуемых материалах, техническим процессом можно управлять посредством регулирования температуры осаждения, объемного соотношения осаждающаяся соль/восходящая жидкость и рН восходящей жидкости.

[0040] Испытуемые материалы приводили в контакт с соляной кислотой в рециркуляционной ванне, получая рассол, от которого после растворения отфильтровывали твердую фазу. Анализ раствора проводили методом сканирующей электронной микроскопии с индуктивно-связанной плазмой (scanning electron microscopy, induction-coupled plasma, SEM/ICP), чтобы определить химический состав растворенных солей. Результаты, приведенные в таблице 1 ниже, показали, что рассол с высоким содержанием кальция может быть получен путем растворения соляной кислотой различных промышленных отходов. Эти рассолы с высоким содержанием кальция могут быть использованы для получения РСС или непосредственно в процессе секвестрации диоксида углерода.

Таблица 1. Состав растворов солей

Испытуемый материал	Ca (% вес.)	Mg (% вес.)	Fe (% вес.)
Шлак сталеплавильных печей	88,22	11,47	0,31
Шлак производства топлива из биомассы	86,99	9,7	3,31
Зольная пыль отходов углеобогащения	62,77	24,69	12,54

Пример 2

Растворение отходного материала и улавливание CO₂

[0041] В реакторе разложения проводили реакцию между образцом материала, содержащего гидрат MgCl₂, и паром с образованием водного Mg(OH)₂ и газообразной HCl. Смесь непрореагировавшего пара и газообразной HCl собирали в форме водного раствора HCl. Этот раствор разбавляли до концентрации 15% и использовали для

растворения зольной пыли отходов углеобогащения и шлака производства топлива из биомассы. Процесс растворения отходного материала включал смешивание каждого образца отходного материала с раствором HCl в отдельном реакторе и наблюдение за температурой реакции. В ходе реакции растворения для разбавления или повторного ожигения добавляли воду. В ходе реакции растворения шлака производства топлива из биомассы происходило выделение водяного пара и убыль воды, следовательно, для восполнения убыли добавляли воду. В таблице 2 ниже приведены данные по температуре, объему и массе в различных экспериментах по растворению отходных материалов.

Таблица 2. Данные экспериментов по растворению отходных материалов

№ испытания	Материал	Масса (г)	Объем HCl (мл)	Добавление H ₂ O (мл)	Макс. температура (°C)
1	Биомасса	150	250	80	75
2	Биомасса	120	166	50	75
3	Уголь	350	50	100	32
4	Биомасса	120	120	50	76
5	Биомасса	120	130	25	75
6	Уголь	487	75	200	35
7	Биомасса	240	240	100	78
8	Уголь	423	50	75	35

[0042] После тщательного перемешивания материалов и, если нужно, повторного ожигения водой полученный рассол или суспензию выдерживали 30 мин для завершения всех возможных реакций. В это время температура рассола/суспензии начинала снижаться, возвращаясь к температуре окружающей среды; при этом при помощи калиброванного pH-метра измеряли pH суспензии. В образцы с низким pH (<3,5) добавляли NH₄OH, увеличивая pH до ≥6. Когда суспензия остывала до температуры окружающей среды, твердую фазу отфильтровывали, получая кек и отфильтрованную жидкость. В некоторых случаях рассол, полученный при растворении отходного материала, как описано выше, может быть использован непосредственно без фильтрации.

[0043] Поток газообразного CO₂ барботировали через водный раствор Mg(OH)₂, полученный путем парового разложения гидрата MgCl₂, с образованием карбонизированного раствора, содержащего Mg(HCO₃)₂. Карбонизированный раствор соединяли с рассолом или отфильтрованной жидкостью, полученной как описано выше, с образованием продуктов, содержащих карбонат кальция (твердый) и MgCl₂ в растворе. Продукты отфильтровывали с целью отделения осажденного карбоната кальция (PCC) от раствора MgCl₂. Анализ PCC, полученного в испытаниях 7 и 8 (табл. 2), проводили методом индуктивно-связанной плазмы (ICP). Состав катионов приведен в таблице 3 ниже.

Таблица 3. ICP анализ карбоната кальция

Катион	Испытание 7 (моль/кг)	Испытание 8 (моль/кг)
Ca	10,227	9,877
Fe	0,0002	0,053
Mg	0,448	0,987
Na	0,08	0,011

Be	0,0004	0,0036
Ba	0,0001	0,0032
Sr	0,008	0,0421
Mn	0,032	0,045

[0044] Из результатов, представленных в таблице 3, явствует, что с использованием HCl, образующейся при разложении материала, содержащего гидрат хлорида магния, может быть получен карбонат кальция высокой степени чистоты. Путем растворения HCl различных отходов материалов получали рассол или суспензию с высоким содержанием кальция. Гидроксид магния, образующийся при разложении материала, содержащего гидрат хлорида магния, карбонизировали газообразным диоксидом углерода, получаемый в результате карбонизированный раствор соединяли с рассолом или суспензией, полученной из отходов материалов, с образованием раствора хлорида магния, содержащего осажденный карбонат кальция. Раскрываемые способы обеспечивают новую возможность рециркуляции различных отходов материалов, превращающихся в ключевой компонент экологически ответственной секвестрации газообразного диоксида углерода. Эти способы могут быть распространены на использование силикатных минералов геологического происхождения в качестве альтернативы отходным материалам.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ применения отходного материала для секвестрации диоксида углерода, при этом способ включает стадии, на которых:

проводят реакцию материала, содержащего гидрат хлорида магния, с паром с образованием HCl и $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

приводят $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в контакт с газовым потоком, содержащим диоксид углерода, получая частично или полностью карбонизированный поток;

приводят отходный материал в контакт с HCl и, возможно, водой, для выщелачивания минеральных ионных солей из отходного материала в рассол или суспензию;

извлекают минеральные ионные соли из рассола или суспензии и

проводят реакцию между минеральными ионными солями и частично или полностью карбонизированным потоком с целью секвестрации диоксида углерода в форме минеральных ионных карбонатов.

2. Способ по п. 1, в котором частично или полностью карбонизированный поток содержит $\text{Mg}(\text{OH})_x(\text{HCO}_3)_y$, где $x+y=2$.

3. Способ по п. 1, в котором минеральные ионные соли содержат, по меньшей мере, один катион металла II группы.

4. Способ по п. 3, в котором катион металла II группы является катионом кальция.

5. Способ по п. 3, в котором катион металла II группы является катионом магния.

6. Способ по п. 3, в котором отходный материал представляет собой промышленные отходы.

7. Способ по п. 6, в котором промышленные отходы выбраны из группы, состоящей из кирпичных отходов, бетонных отходов, шлака сталеплавильных печей, шлака производства топлива из биомассы и зольной пыли отходов углеобогащения.

8. Способ по п. 1, в котором диоксид углерода является компонентом потока дымовых газов.

9. Способ по п. 1, в котором диоксид углерода является атмосферным диоксидом углерода.

10. Способ по п. 1, в котором стадию приведения отходного материала в контакт с HCl осуществляют при температуре окружающей среды.

11. Способ по п. 1, в котором стадию приведения отходного материала в контакт с HCl осуществляют при атмосферном давлении.

12. Способ по п. 1, в котором на стадии приведения отходного материала в контакт с HCl отсутствует механическое перемешивание или истирание твердой фазы.

13. Способ по п. 1, в котором стадия приведения отходного материала в контакт с HCl дополнительно включает рециркуляцию жидкостей с целью интенсификации контакта между отходным материалом и соляной кислотой.

14. Способ по п. 1, дополнительно включающий подачу рассола или суспензии в отстойный резервуар.

15. Способ по п. 14, в котором обеспечивают условия для осаждения твердой фазы в рассоле или суспензии на дно отстойного резервуара.

16. Способ по п. 1, дополнительно включающий подачу рассола или суспензии в пруд-испаритель.

17. Способ по п. 1, в котором обеспечивают условия для испарения жидкости из рассола или суспензии.

18. Способ по п. 16, в котором для ускорения испарения используют солнечную энергию и/или возникающий естественным путем ветер.

19. Способ по п. 16, в котором для ускорения испарения не используют энергию из невозобновляемых источников.

20. Способ по п. 16, в котором в пруд-испаритель не подводят энергию для ускорения испарения.

21. Способ по п. 1, в котором минеральные ионные карбонаты включают карбонат кальция.

22. Способ применения силикатного минерала геологического происхождения для секвестрации диоксида углерода, при этом способ включает стадии, на которых:

проводят реакцию материала, содержащего гидрат хлорида магния, с паром с образованием HCl и $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

приводят $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в контакт с газовым потоком, содержащим диоксид углерода, получая частично или полностью карбонизированный поток;

приводят силикатный минерал геологического происхождения в контакт с HCl и, возможно, водой, для выщелачивания минеральных ионных солей из силикатного минерала геологического происхождения в рассол или суспензию;

извлекают минеральные ионные соли из рассола или суспензии и

проводят реакцию между минеральными ионными солями и частично или полностью карбонизированным потоком с целью секвестрации диоксида углерода в форме минеральных ионных карбонатов.

23. Способ по п. 22, в котором частично или полностью карбонизированный поток содержит $\text{Mg}(\text{OH})_x(\text{HCO}_3)_y$, где $x+y=2$.

24. Способ по п. 22, в котором минеральные ионные соли содержат, по меньшей мере, один катион металла II группы.

25. Способ по п. 24, в котором катион металла II группы является катионом кальция.

26. Способ по п. 24, в котором катион металла II группы является катионом магния.

27. Способ по п. 22, в котором силикатный минерал геологического происхождения выбран из группы, состоящей из оливина, форстерита, пироба, спессартина, гроссуляра, андрадита, уваровита, гидрогогроссуляра, норбергита, хондродита, гумита, клиногумита, датолита, титанита, хлоритоида, лавсонита, аксинита, ильваита, эпидота, цоизита, танзанита, клинозоизита, алланита, долласеита, везувиана, папгоита, турмалина, осумилита, кордерита, секанинита, эвдиалита, миларита, энстатита, пигеонита, диопсида, геденбергита, авгита, проксферроита, волластонита, пектолита, антофиллита,

куммингтонита, тремолита, актинолита, роговой обманки, глаукофана, арфведсонита, антигорита, хризотила, лизардита, талька, иллита, монтмориллонита, хлорита, вермикулита, сепиолита, палыгорскита, биотита, флогопита, маргарита, глауконита, олигоклаза, андезина, лабрадора, битовнита, анортита, канкринита, гауина, лазурита, эрионита, шабазита, гейландита, стильбита, сколецита, морденита, клиноэнстатита и их сочетаний.

28. Способ по п. 22, в котором диоксид углерода является компонентом потока дымовых газов.

29. Способ по п. 22, в котором диоксид углерода является атмосферным диоксидом углерода.

30. Способ по п. 22, в котором стадию приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с HCl осуществляют при температуре окружающей среды.

31. Способ по п. 22, в котором стадию приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с HCl осуществляют при атмосферном давлении.

32. Способ по п. 22, в котором на стадии приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с соляной кислотой отсутствует механическое перемешивание или истирание твердой фазы.

33. Способ по п. 22, в котором стадия приведения силикатного минерала геологического происхождения в контакт с HCl дополнительно включает рециркуляцию жидкостей с целью интенсификации контакта между силикатным минералом геологического происхождения и HCl.

34. Способ по п. 22, дополнительно включающий подачу рассола или суспензии в отстойный резервуар.

35. Способ по п. 34, в котором обеспечивают условия для осаждения твердой фазы в рассоле или суспензии на дно отстойного резервуара.

36. Способ по п. 22, дополнительно включающий подачу рассола или суспензии в пруд-испаритель.

37. Способ по п. 36, в котором обеспечивают условия для испарения жидкости из рассола или суспензии.

38. Способ по п. 36, в котором для ускорения испарения используют солнечную энергию и/или возникающий естественным путем ветер.

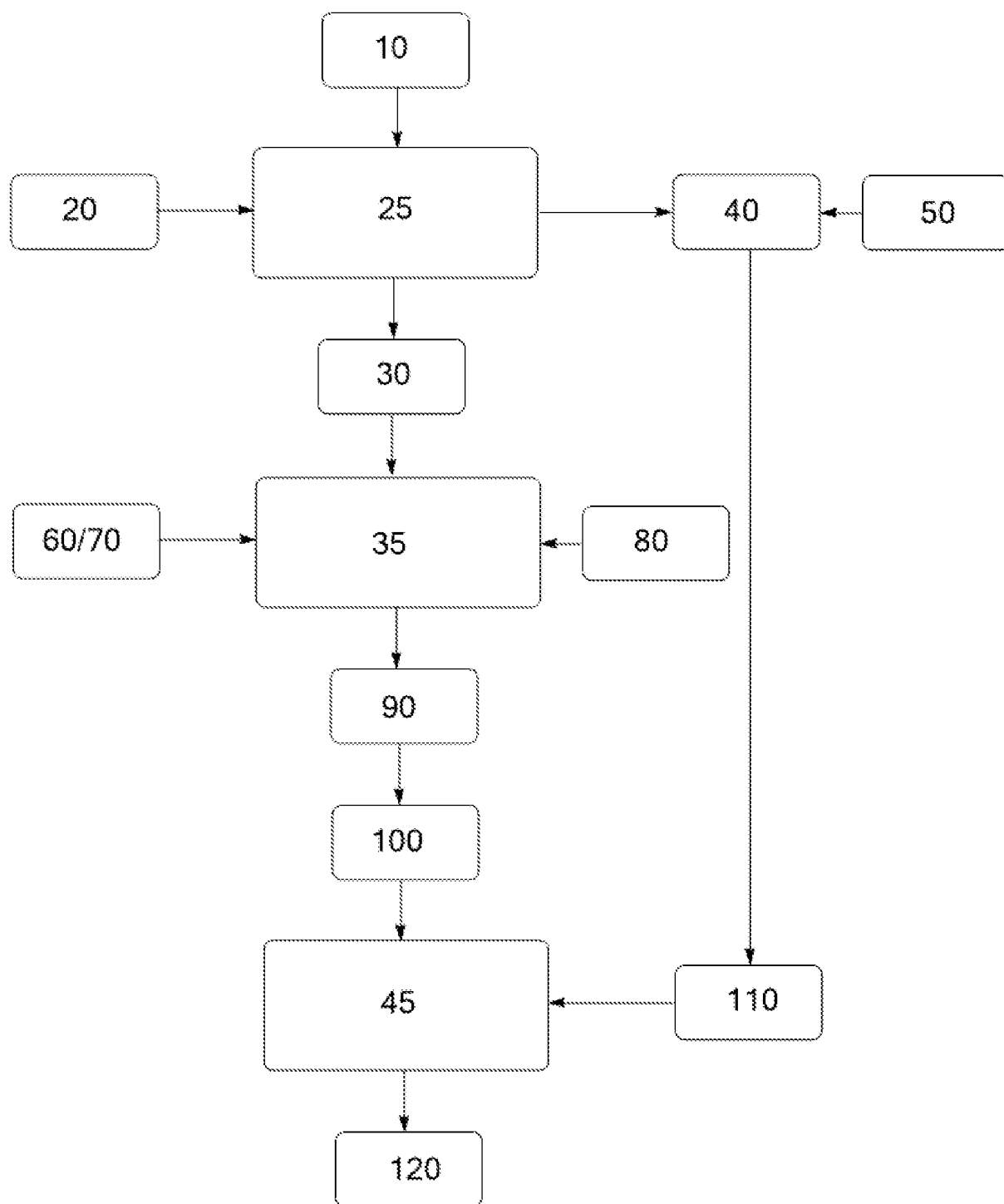
39. Способ по п. 36, в котором для ускорения испарения используют солнечную энергию и/или возникающий естественным путем ветер.

40. Способ по п. 36, в котором для ускорения испарения не используют энергию из невозобновляемых источников.

41. Способ по п. 36, в котором в пруд-испаритель не подводят энергию для ускорения испарения.

42. Способ по п. 22, в котором минеральные ионные карбонаты включают карбонат кальция.

По доверенности



ФИГ. 1