

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(43) Дата международной публикации
07 сентября 2023 (07.09.2023)



(10) Номер международной публикации
WO 2023/167612 A1

- (51) Международная патентная классификация:
C01F 11/18 (2006.01) *C01B 32/60* (2017.01)
- (21) Номер международной заявки: РСТ/RU2023/000054
- (22) Дата международной подачи:
02 марта 2023 (02.03.2023)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (30) Данные о приоритете:
2022105728 03 марта 2022 (03.03.2022) RU
- (71) Заявители: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЭКОСТАР-НАУТЕХ"** (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTIU "ECOSTAR-NAUTECH") [RU/RU]; ул. Б. Хмельницкого, 2, Москва, 630075, Moscow (RU). **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ИРКУТСКАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИЯ"** (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTIU "IRKUTSK OIL COMPANY") [RU/RU]; пр-кт Большой Литейный, 4, г. Иркутск, 664007, Irkutsk (RU).
- (72) Изобретатели: **БЕЗБОРОДОВ, Виктор Александрович** (BEZBORODOV, Viktor Aleksandrovich); ул. Лыткина, д. 11/7, кв. 13, г. Иркутск, 664002, Irkutsk (RU). **КУРАКОВ, Александр Александрович** (KURAKOV, Aleksandr Aleksandrovich); ул. Шевченко, д. 34, кв. 113, г. Новосибирск, 630008, g. Novosibirsk (RU). **ЛЕТУЕВ, Александр Викторович** (LETUEV, Aleksandr Viktorovich); ул. Танковая, д. 45/3, кв. 18, г. Новосибирск, 630075, g. Novosibirsk (RU). **ПИВОВАРЧУК, Алексей Олегович** (PIVOVARCHUK, Aleksei Olegovich); ул. Дачная, д. 21/5, кв. 41, Завельцовский район, г. Новосибирск, 630082, g. Novosibirsk (RU). **РЯБЦЕВ, Александр Дмитриевич** (RIABTSEV, Aleksandr Dmitriyevich); ул. Советская, д. 15, кв. 16, г. Новосибирск, 630007, g. Novosibirsk (RU). **ЧЕРТОВСКИХ, Евгений Олегович** (CHERTOVSKIKH, Evgenii Olegovich); ул. Набережная, д. 37, с. Пивовариха, Иркутский район, Иркутская область, 664511, s. Pivovarikha, Irkutskaya oblast (RU).
- (74) Агент: **ЖАМОЙДИК, Кирилл Михайлович** (ZHAMOYDIK, Kirill Mikhaylovich); пр-кт Большой Литейный, 4, г. Иркутск, 664007, Irkutsk (RU).
- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Опубликована:
— с отчётом о международной поиске (статья 21.3)
— до истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений (правило 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CALCIUM CARBONATE FROM CALCIUM-CONTAINING MEDIA

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИИ

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemical techniques for producing inorganic compounds, and more particularly to methods for producing calcium carbonate. The present method comprises producing precipitated calcium carbonate from multi-component industrial brines originating from oil and gas production operations. As calcium carbonate precipitant, a saturated solution of ammonium carbonate, or soda is used. The method also makes it possible to produce precipitated calcium carbonate from solutions having a low concentration of calcium by first concentrating such solutions under direct contact with high-temperature gas flows.

(57) Реферат: Изобретение относится к области химической технологии получения неорганических соединений, а именно, к способам получения карбоната кальция. Способ включает получение осажденного карбоната кальция из поликомпонентных промышленных рассолов нефтегазодобывающих предприятий. В качестве осадителя карбоната кальция используют насыщенный раствор углеаммонийной соли или соды. Способ также позволяет производить осажденный карбонат кальция из растворов с низкой концентрацией кальция путем их предварительного концентрирования при прямом контакте с высокотемпературными газовыми потоками.



WO 2023/167612 A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИИ

Область техники

Изобретение относится к области химической технологии получения неорганических соединений, а именно к способам получения карбоната кальция.

Уровень техники

Известен способ получения осажденного карбоната кальция обработкой отвального хлорида кальция от производства хлората калия содой в присутствии диоксида углерода [1]. По существу в 19 веке по этому способу первым производителем осажденного CaCO_3 стала английская компания John E. Sturge Ltd.

В России аналогом осаждённого карбоната кальция (ОКК) является производство химически осаждённого мела (ХОМ) на предприятии, размещённом в Саратовской области, которое использует традиционную технологию с использованием известняка в качестве исходного сырьевого источника и соды и углекислого газа в качестве реагента [2]. Существенным недостатком способа получения осаждённого карбоната кальция, основанного на использовании известняка, является использование для этих целей только высококачественного известняка с минимальным содержанием примесей, а также использование дорогостоящего реагента – кальцинированной соды.

Имеется предложение [3] использовать для получения ОКК в качестве источника кальция раствор хлорида кальция, который благодаря своей хорошей растворимости отделяют от нерастворимых примесей и далее карбонизируют в аммиачной среде, получая тонкодисперсный осадок карбоната кальция. Данный способ позволяет улучшить технико-экономические показатели способов, основанных на использовании известняка. Однако, существенным недостатком данного способа является то, что данный способ может быть реализован только на производствах, производящих хлористый кальций в качестве побочного продукта или в составе производственного отхода. Кроме того, для данного способа характерно зарастание контактных элементов абсорберов-карбонизаторов карбонатом кальция.

В патенте КНР [4] описан способ получения пористого сверхчистого осаждённого карбоната кальция, основанный на взаимодействии водного раствора хлорида кальция с

водным раствором гидрокарбоната аммония в присутствии CO_2 , исключая необходимость применения абсорберов-карбонизаторов и связанным с этим зарастанием контактной поверхности оборудования карбонатом кальция.

По своей технической сущности и достигнутому результату данный способ получения осаждённого карбоната кальция из сред, содержащих кальций, наиболее близок к заявляемому способу и поэтому он принят в качестве прототипа. Однако данный способ имеет недостатки.

Недостатками данного способа являются:

- 1) ограниченность номенклатуры сырьевых источников только чистыми растворами хлорида кальция;
- 2) неизбежность выделения углекислого газа в окружающую среду в процессе производства;
- 3) необходимость использования для получения осаждённого CaCO_3 только товарных реагентов в виде бикарбоната аммония и углекислого газа.

Указанные недостатки могут быть устранены реализацией следующих технических решений, положенных в основу заявляемого способа:

- использование для производства осаждённого карбоната кальция очищенных от нефти, железа и марганца промышленных поликомпонентных рассолов нефтегазодобывающих предприятий, содержащих хлорид кальция;
- получение осадителя карбоната кальция в виде насыщенного раствора углеаммонийной соли с использованием водного раствора аммиака и содержащих углекислый газ различных газовых смесей;
- возможность использования для получения осаждённого карбоната кальция водных растворов с низким содержанием кальция.

Реализация предлагаемых технических решений позволяет существенно расширить номенклатуру сырьевых источников, пригодных для получения осаждённого карбоната кальция, исключить выброс углекислого газа в окружающую среду, обеспечив при этом получение насыщенного раствора углеаммонийной соли, являющейся эффективным осадителем карбоната кальция.

Сущность изобретения

Технический результат достигается тем, что в качестве среды, содержащей хлорид кальция, используют промышленные поликомпонентные рассолы нефтегазодобывающих предприятий, которые подвергают очистке от нефти, железа и марганца и приводят в контакт или с оксидом кальция, или с гидроксидом кальция, или с газообразным аммиаком,

образующийся в процессе контакта осадок гидроксида магния отделяют от промышленного рассола, освобождённый от магния промышленный рассол приводят в контакт с насыщенным раствором углеаммонийной соли, образующийся при этом осадок карбоната альция отделяют от маточного промышленного рассола, промывают и сушат, а маточный промышленный рассол операции осаждения карбоната кальция используют в технологии нефтегазодобычи.

Технический результат достигается тем, что насыщенный раствор углеаммонийной соли получают абсорбцией углекислого газа насыщенным водным раствором аммиака, производимым в свою очередь абсорбцией газообразного аммиака водой.

Технический результат достигается тем, что в качестве источника углекислого газа используют содержащие CO₂ газовые смеси, образующиеся при сжигании углеводородных материалов, таких как природный газ, нефть, мазут, каменный и бурый угли, древесина, а также углекислый газ, образующийся в результате паровой конверсии оксида углерода при очистке азотоводородной смеси в технологическом цикле производства аммиака.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве источника углекислого газа высокотемпературные газовые смеси, содержащие CO₂, их вначале охлаждают до температуры точки росы путём прямого контакта с рассолами или растворами, содержащими хлорид кальция, предельно насыщая при этом содержащие CO₂ газовые смеси водяными парами и одновременно концентрируя рассолы или растворы до предельного их насыщения по хлориду кальция, далее предельно насыщенные водяными парами и содержащие CO₂ газовые смеси охлаждают, получая и выводя из газовой фазы образующийся при охлаждении конденсат водяных паров и используют для получения насыщенного раствора углеаммонийной соли абсорбцией находящегося в составе газовых смесей углекислого газа насыщенным водным раствором аммиака.

Технический результат достигается тем, что в качестве осадителя кальция используют соду или раствор соды, при этом образующийся в процессе осаждения карбоната кальция из освобождённого от магния промышленного рассола маточный обогащённый хлоридом натрия промышленный рассол используют в технологии нефтедобычи, а образующийся в процессе осаждения карбоната кальция из насыщенного раствора хлорида кальция маточный раствор хлорида натрия используют либо в качестве товарного продукта в виде концентрированного раствора хлорида натрия, либо в качестве сырья для производства безводного хлорида натрия.

Технический результат достигается тем, что в качестве среды, содержащей хлорид кальция, используют промышленные поликомпонентные рассолы нефтегазодобывающих предприятий, которые подвергают очистке от нефти, железа и марганца и приводят в контакт или с оксидом кальция, или с гидроксидом кальция, или с газообразным аммиаком, образующийся в процессе контакта осадок гидроксида магния отделяют от промышленного рассола, освобождённый от магния промышленный рассол приводят в контакт с содой или раствором соды, образующийся при этом осадок карбоната кальция отделяют от маточного промышленного рассола, промывают и сушат, а маточный промышленный рассол операции осаждения карбоната кальция используют в технологии нефтегазодобычи.

Технический результат достигается тем, что оксид кальция и гидроксид кальция, используемые для осаждения магния, получают из произведённого карбоната кальция путём его прокаливанию.

Пример 1. Образец промышленного рассола Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения ООО «ИНК» объёмом 100 дм³, имеющего показатель рН=4,7 и содержащий (мг/дм³): железа – 98, нефтепродуктов – 115, марганца – 63, подщелачивали путём контакта с газообразным аммиаком до показателя рН=8,0-8,5 и аэрировали атмосферным воздухом до полного окисления Fe²⁺ в Fe³⁺, далее в рассол дозировали при перемешивании концентрированный раствор NaOCl до полного окисления Mn²⁺ в Mn⁴⁺, после дозирования в образцы рассола флокулянта и коагулянта образцы подвергали флотированию в радиальном флотаторе. После флотирования и контрольной фильтрации на нутч-фильтрах образец очищенного рассола с остаточным содержанием (мг/дм³): железа <5, нефтепродуктов <5, марганца <5 использовали для удаления магния путём осаждения его в виде Mg(OH)₂ при контакте проб промышленного рассола объёмом 80 дм³ с различными дозами газообразного аммиака. При подаче газообразного аммиака непосредственно в промышленный рассол абсорбированный аммиак, частично гидролизуясь, образует в составе рассола гидроксид аммония, который является эффективным осадителем магния. Состав исходных образцов промышленного рассола и составы образцов, образующихся после осаждения магния и отделения Mg(OH)₂ фильтрацией маточных растворов представлены в таблице 1.

Из полученных результатов однозначно следует, что глубина осаждения магния из очищенного от железа, нефтепродуктов и марганца промышленного рассола зависит от исходного количества вводимого аммиака. При большом избытке аммиака (500% от стехиометрии) степень осаждения магния составляет 99%. Однако, при этом степень соосаждения кальция составляет 19%. Целесообразно ограничиться массовым избытком NH₃ не более 150% от стехиометрии, так как можно обеспечить степень осаждения магния выше

90% при степени соосаждения кальция не более 10%. При этом длительность процесса осаждения $Mg(OH)_2$ составляет не более 1 часа.

Пример 2. Промысловый раствор Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения (ЯНГКМ) очищали от нефти, железа и марганца по методике, описанной в примере 1. Очищенный рассол делили на равные порции. Порции подвергали очистке от магния по методике, описанной в примере 1, и из каждой очищенной от магния порции осаждали карбонат кальция, используя в качестве осадителя раствор углеаммонийной соли различной концентрации при стехиометрическом массовом содержании $(NH_4)_2CO_3$ в объёмах осадителя. Использовали осадитель с концентрацией $(NH_4)_2CO_3$ ($г/дм^3$): 137,5; 202,0; 363,2 (насыщенный раствор). При этом выход $CaCO_3$ в осадок составил соответственно (%): 86; 88; 96. Из полученных результатов следует, что насыщенный раствор осадителя приводит к минимальному разбавлению рассола, обеспечивая максимальный выход $CaCO_3$ в осадок, исключая при этом соосаждение NH_4Cl . Таким образом, в качестве осадителя целесообразно использовать насыщенный раствор углеаммонийной соли.

Таблица 1 – Составы образцов очищенного промышленного раствора и маточных рассолов процесса осаждения $Mg(OH)_2$ из промышленного рассола газобразным аммиаком

Время, мин	Доля NH_3 от стехиометрии, %	pH	Содержание, г/дм ³						Плотность, г/см ³	Степень осаждения Mg^{2+}	
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Si^{2+}	NH_4^+	OH^-	CO_3^{2-}			Cl^-
			87,654	13,400	3,385	0,000	0,054	0,019	233,900	1,255	
Очищенный промышленный рассол ЯНГКМ											
Маточные растворы											
60	498	10,3	70,895	0,139	2,858	98,780	73,400	13,200	204,800	1,200	98,82
60	127	9,33	83,822	1,400	3,018	25,200	12,070	3,600	221,600	1,235	88,97
сутки	168	9,09	83,266	1,070	3,140	31,970	15,200	6,480	217,700	1,230	90,96

Пример 3. Промысловый рассол ЯНГКМ очищали от нефти, железа и марганца по методике, описанной в примере 1, делили на равные порции. Порции после очистки от магния приводили в контакт с насыщенными растворами углеаммонийной соли, содержащими различное массовое количество карбоната аммония, получая различные образцы осаждённого карбоната кальция и маточные рассолы операций осаждения. Каждый из полученных образцов делили на две части. Одну часть образца сушили, не проводя промывку, другую часть образца вначале промывали водой, а затем сушили. Высушенные образцы анализировали на содержание основного вещества и содержание основных примесей. Полученные результаты приведены в таблицах 2, 3, 4.

Из полученных результатов (таблица 2) следует, что степень осаждения кальция в виде CaCO_3 карбонатом аммония при стехиометрическом его дозировании превышает 99%. При этом в случае отмывки образцов осаждённого CaCO_3 от маточного рассола высушенные осадки (таблица 4) по своему составу соответствуют требованиям, предъявляемым к товарным продуктам на основе карбоната кальция, представленным в таблице 5. При этом ситовой анализ полученных образцов показал их полное соответствие второму сорту химически осаждённого CaCO_3 (ГОСТ 8253-79). Остаток на сите 325 меш (0,045 мм) составил 0,5% при требовании 1%. Микроскопический анализ карбонатных осадков показал, что частицы исследованных образцов представляют собой агломерации мелко-дисперсных кристаллических частиц размером менее 5 мкм.

Пример 4. Пластовый поликомпонентный пересыщенный по хлориду кальция природный рассол, добываемый на Знаменском месторождении рассолов Жигаловского района Иркутской области, откачиваемый из недр на поверхность с температурой 36-37°C элементного количественного состава (г/дм³): Li – 0,46; Na – 2,4; K – 4,3; Ca – 143,3; Mg – 28,3; Cl – 347,9; Br – 8,5, общей минерализацией 641 г/дм³, pH=5,3 и объёмом 0,65 м³ охлаждали до 15°C, высаливая при этом 60,7 кг кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом содержание $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соосаждаемого с $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в полученном осадке составило 3,8 % мас.

Таблица 2 – Состав маточных растворов после осаждения CaCO₃ из образцов, предварительно очищенных от нефти, железа, марганца и магния промышленного рассола ЯНГКМ

Доля (NH ₄) ₂ CO ₃ от стехиометрии, %	Доля NH ₃ от стехиометрии к Mg ²⁺ при подготовке раствора, %	pH	Содержание, г/дм ³										Степень осаждения ионов, %		
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	NH ₄ ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺		
90	127	8,4	2,925	0,440	0,975	59,600	0,000	4,800	1,220	151,300	95,16	56,39	55,17		
90	68	6,1	6,199	1,030	1,054	54,580	0,000	0,000	0,732	158,900	89,40	58,11	49,52		
80	68	5,5	10,873	1,240	1,374	51,600	0,000	0,000	0,635	160,400	81,57	50,04	34,81		
100	80	6,8	2,227	1,250	0,510	52,630	0,000	0,000	0,780	156,600	96,41	57,54	77,66		
100	80	6,6	2,385	1,290	0,536	58,370	0,000	0,000	1,180	160,400	96,25	57,22	77,08		
100	142	8,4	0,090	0,543	0,365	61,300	0,680	4,800	0,000	150,300	99,84	79,38	82,13		
100	168	8,43	0,017	0,374	0,575	68,500	3,290	4,920	0,000	142,900	99,97	46,75	72,10		

Таблица 3 – Состав не промытых осадков после сушки, полученных из образцов, предварительно очищенных от нефти, железа, марганца и магния промыслового рассола ЯНГКМ

Доля (NH ₄) ₂ CO ₃ от стехиометрии, %	Доля NH ₃ от сте- хиометрии к Mg ²⁺ при подготовке рас- твора, %	Содержание, %								Сумма
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	NH ₄ ⁺	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	Основное вещество		
90	127	33,32	0,20	0,61	2,47	42,77	10,60	71,29	89,97	
90	68	31,07	0,80	0,72	0,78	42,06	8,75	70,10	84,18	
80	68	31,53	0,46	0,60	0,73	39,47	9,77	65,78	82,56	
100	80	31,13	0,54	0,81	0,76	40,02	10,31	66,70	83,57	
100	80	34,97	0,54	0,95	0,73	43,14	10,60	71,90	90,93	
100	142	35,30	0,41	1,10	0,09	41,76	11,90	69,60	90,56	
100	168	34,11	0,20	0,85	0,10	46,36	9,93	77,26	91,54	

Таблица 4 – Состав карбонатных осадков после трех промывок и сушки, полученных из образцов, предварительно очищенных от нефти, железа, марганца и магния промыслового рассола ЯНПКМ

Доля $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ от стехиометрии, %	Доля NH_3 от стехиометрии к Mg^{2+} при подготовке раствора, %	Содержание, %							
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}	NH_4^+	CO_3^{2-}	Cl^-	Основное вещество	Сумма
90	127	39,20	1,11	0,81	0,16	55,59	0,00	92,65	96,06
90	68	38,46	0,75	0,31	0,14	56,90	0,31	94,84	96,87
80	68	39,03	0,43	0,58	0,00	58,93	0,00	98,21	98,97
100	80	38,71	0,56	1,07	0,08	59,88	0,44	99,80	100,74
100	80	38,60	0,55	1,10	0,00	59,88	0,34	99,80	100,47
100	142	38,50	0,41	1,17	0,05	58,92	0,31	98,20	99,37
100	168	38,76	0,22	0,96	0,05	59,46	0,32	99,10	99,86

Таблица 5 – Характеристики товарных продуктов на основе карбоната кальция

Наименование продукта	Область применения	Химический состав, %				Фракционный состав
		CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	SiO ₂	мм
Известняк технологический	Производство соды	≥95,8	2,0	0,7	1,0	40-120
Флюсовый известняк ТУ 0751-47-502653242010	Металлургия	94,6-95,9	5,0	Не нормируется	1,6-2,0	20-50
Известняк кусковой для стекольной промышленности ГОСТ 23671-79	Производство стекла	91,1-96,4	1,3-5,25	0,1-0,3	1,0-2,5	20-300
Микрокальцит для строительных материалов ГОСТ Р 56775-2015	Строительные материалы	98	-	0,1	0,3	0,010-0,340(*)
Известняковая (доломитовая) мука ГОСТ 14050-93	Известкование кислых почв	80-85		Не нормируется		0-0,16
Мел химически осажденный ГОСТ 8253-79	Производство бумаги, пластмасс, красок, косметики, лекарств	97,0 - 98,5		0,4-0,7	0,014	0-0,045

(*) микрокальцит подразделяют на 10 марок с крупностью частиц d₉₈ от 10 до 340 мкм

Осадок кристаллогидрата нагревали до 45°C, получая расплав $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащий кристаллы $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ удаляли из расплава фильтрацией. Остаточное содержание магния в отфильтрованном расплаве не превышало 0,1% мас. Очищенный от магния расплав после затвердевания растворяли в воде, получая насыщенный раствор CaCl_2 . Образец насыщенного раствора CaCl_2 смешивали с насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ из расчёта стехиометрического ввода в раствор карбонат-ионов по отношению к ионам кальция. Степень перевода кальция в CaCO_3 в этом эксперименте составила 99,99%. Полученный осадок после трёхкратной промывки сушили и анализировали на содержание основного вещества и размера частиц. Содержание основного вещества (CaCO_3) составило 99,4%; размер частиц – в диапазоне 2-5 мкм.

Маточный раствор представляет собой концентрированный раствор NH_4Cl , содержащий 1,7 г/дм³ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в виде примеси.

Пример 5. На пилотной установке, включающей узел получения источника углекислого газа в виде содержащей CO_2 газовой смеси с температурой 40°C, составом (% об.): N_2 – 74,4; O_2 – 15,13; CO_2 – 2,33; H_2O – 7,28 и объёмным расходом 3,73 м³/ч, два абсорбционных агрегата, содержащих тарельчатые абсорберы, ёмкости для циркуляции и перекачки абсорбента, циркуляционные насосы, узел приёма отработанного абсорбента (насыщенного раствора углеаммонийной соли) и узел приготовления исходного абсорбента (насыщенный водный раствор аммиака) проводили экспериментальную проверку процесса получения раствора углеаммонийной соли путём абсорбции CO_2 из газовой смеси аммиачным водным раствором. В установившемся режиме эксплуатации пилотной установки (постоянная подпитка исходным абсорбентом при постоянном отборе производимой углеаммонийной соли) при объёмной подпитке исходным абсорбентом 1 дм³/ч, содержащим 116 г/дм³ растворённого в воде аммиака, производили 1 дм³/ч углеаммонийного раствора состава (г/дм³): 312,5 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 18,9 - NH_4HCO_3 , имеющего показатель рН=9,4. Степень улавливания углекислого газа (двухступенчатая абсорбция) составляла 99,8%. Полученные результаты подтверждают возможность получения насыщенных растворов углеаммонийной соли абсорбцией углекислого газа из содержащих CO_2 газовых смесей в условиях их контакта с насыщенным аммиаком водным раствором.

Пример 6. На пилотной установке, включающей узел получения высокотемпературной газовой смеси, содержащей углекислый газ, в теплогенераторе (циклонная топка, камера дожигания, камера охлаждения топочного газа смешением с атмосферным воздухом), узел форсированного охлаждения топочного газа до точки росы и предельного насыщения его парами воды путём прямого контакта с водным раствором в тарельчатой

испарительной колонне была проведена экспериментальная проверка форсированного охлаждения газообразного теплоносителя, получаемого сжиганием в атмосферном воздухе природного лёгкого газа.

Исходный водный раствор, поступающий на форсированное охлаждение топочного газа и концентрирование, содержал в своём составе $116 \text{ г/дм}^3 \text{ CaCl}_2$. В установившемся режиме на пилотной установке перерабатывали $50 \text{ дм}^3/\text{ч}$ исходного раствора CaCl_2 и получали $15,3 \text{ дм}^3$ концентрированного (близкого к насыщению) рассола с концентрацией CaCl_2 379 г/дм^3 , при этом $34,7 \text{ кг/ч}$ воды переходило в состав топочного газа. Объёмный расход теплоносителя состава (% об.): $\text{N}_2 - 76,03$; $\text{O}_2 - 15,47$; $\text{CO}_2 - 2,48$; $\text{H}_2\text{O} - 5,14$ поступал на испарение при температуре 650°C с расходом $352,3 \text{ м}^3/\text{ч}$. Объёмный расход лёгкого газа состава (% об.): $\text{CH}_4 - 86,5600$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 9,1870$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 0,2171$; $\text{H}_2 - 0,0417$; $\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,0025$; $\text{N}_2 - 3,5950$; $\text{He} - 0,2171$ для получения теплоносителя составлял $2,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ (поступал на сжигание при 21°C). Температура мокрого термометра (температура предельно увлажнённого газа на выходе из испарительной колонны) составляла 72°C при составе увлажнённого газового потока (% об.): $\text{N}_2 - 53,770$; $\text{H}_2\text{O} - 32,970$; $\text{O}_2 - 10,794$; $\text{CO}_2 - 0,175$. При охлаждении увлажнённого газового потока до 40°C в конденсаторе получили $32,4 \text{ кг/ч}$ конденсата сокового пара. Объёмный расход газовой смеси на выходе из конденсатора составлял $122,8 \text{ м}^3/\text{ч}$ и имел состав (% об.): $\text{N}_2 - 74,4$; $\text{O}_2 - 15,13$; $\text{H}_2\text{O} - 7,28$; $\text{CO}_2 - 2,4$. Из полученных результатов однозначно следует, что содержащиеся в своём составе CO_2 высокотемпературные топочные газы могут быть использованы для концентрирования содержащих CaCl_2 растворов и рассолов, сопровождаемого получением обессоленной воды в виде конденсата сокового пара. При этом охлаждённый и содержащий CO_2 топочный газ является сырьевым источником для получения растворов углеаммонийной соли.

Пример 7. Пробу промышленного рассола одного из нефтяных месторождений в количестве 30 л очищали от нефти, железа и марганца и использовали для удаления магния с использованием в качестве осадителя CaO . Элементный состав очищенного промышленного рассола (г/дм^3) составляет: $\text{Li} - 0,174$; $\text{Na} - 22,5$; $\text{K} - 12,8$; $\text{Cl} - 74,5$; $\text{Mg} - 15,1$; $\text{Cl} - 220$; $\text{B} - 0,02$; $\text{Br} - 4,85$; $\text{HCO}_3^- - 0,37$. Плотность рассола $1,25 \text{ кг/дм}^3$, общая минерализация 356 г/дм^3 ; $\text{pH} = 5,16$. Остаточное содержание $\text{Fe} < 5,0 \text{ мг/дм}^3$, нефти $< 5,0 \text{ мг/дм}^3$, марганца $< 5,0 \text{ мг/дм}^3$. В качестве осадителя использовали свежепрокалённый ($t = 900^\circ\text{C}$) оксид кальция с содержанием $\text{CaO} 96,5\% \text{ мас.}$ Удаление магния проводили в две ступени. На второй ступени осуществляли глубокое осаждение магния путём контакта промышленного рассола, прошедшего первую ступень осаждения, с CaO , вводимым в стехиометрическом количестве по отношению к массовому содержанию магния в поступающем на первую

ступень осаждения промыслового рассола. Полученный на второй ступени осаждения осадок (смесь $Mg(OH)_2$ и CaO) использовали в качестве осадителя магния на первой ступени осаждения, обеспечивая тем самым достижение максимального значения степени полезного освоения осадителя при минимальном (стехиометрическом) его использовании. Полученные результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты двухстадийного осаждения $Mg(OH)_2$ из рассола при введении стехиометрического количества CaO на второй стадии

Стадия	pH	Объём филь- трата, мл	Содержание основных элементов в фильтрате, г/дм ³				Степень осажде- ния Mg, %	Степень осаждения CaO, %
			Ca	Mg	Na	K		
2-я	10,7	86	94,2	0,007	22,5	12,5	99,95	41,1
1-я	8,34	10	84,6	8,63	не ана- лиз.	не ана- лиз.	49,8	100

Из полученных результатов следует, что организация процесса осаждения магния в две стадии позволяет при стехиометрическом введении CaO обеспечить глубокое извлечение магния при 100%-ном значении степени полезного освоения осадителя. Содержание $Mg(OH)_2$ в полученном осадке после его троекратной ступенчатой отмывки и сушки составило 98,7% при остаточном влагосодержании 0,6%.

Пример 8. Образец осадка $CaCO_3$ массой 126 г, полученный в примере 3, содержащий 99,86% основного вещества прокаливали в муфеле при температуре 960°C до постоянного веса, который составил 69,63 г. Полученный после прокалки образец содержал 99,6% CaO .

Пример 9. Образец кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, произведённый охлаждением поликомпонентного и пересыщенного по хлориду кальция пластового рассола и очищенного от магния по методике, описанной в примере 4, растворяли в пресной воде, получив раствор хлорида кальция с концентрацией $CaCl_2$ 361 г/дм³. Раствор хлорида кальция объёмом 1 дм³ смешивали с раствором Na_2CO_3 концентрацией 297 г/дм³ объёмом 2,16 дм³. Вес полученного осадка $CaCO_3$ после его трёхкратной промывки и сушки до постоянного веса составил 224,91 г, концентрация $NaCl$ в маточном растворе осаждения составила 176,1 г/дм³. Из полученных результатов однозначно следует, что степень осаждения кар-

боната кальция из раствора CaCl_2 содой превышает 99%. При этом образуется концентрированный раствор хлорида натрия, содержание NaCl в котором составило 271 г/дм^3 .

Источники информации

1. Информационный ресурс “Minerals technologies” [Электронный ресурс] – URL: [https://www.mineralstech.com/business-segments/specialty-minerals/paper-pcc/precipitated-calcium-carbonate-\(pcc\)](https://www.mineralstech.com/business-segments/specialty-minerals/paper-pcc/precipitated-calcium-carbonate-(pcc)), свободный. - Загл.С. Экрана- яз. англ. Дата обращения 02.12.2021.
2. Информационный ресурс “Коммерсантъ” [Электронный ресурс] - URL: <https://www.kommersant.ru/doc/4025499>, свободный.- Загл. С экрана.- Яз. рус. Дата обращения: 01.12.2021.
3. Патент US № 9725330. Production of high purity precipitated calcium carbonate/ Tavakkoli B., Sotemann J., Pohl. M., Schmolzer T. Заяв. 23.02.2015, опуб. 02.07.2015.
4. CN № 1757597A. Method for preparing porous super fine calcium carbonate. Shanghai Institute of Technology. Заяв. 25.10.2005, опуб. 12.04.2006.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения осаждённого карбоната кальция из сред, содержащих кальций

1. Способ получения осаждённого карбоната кальция из сред, содержащих хлорид кальция, включающий осаждение карбоната кальция из растворов аммонийными осадителями, отличающийся тем, что в качестве среды, содержащей кальций, используют промышленные поликомпонентные рассолы нефтегазодобывающих предприятий, которые подвергают очистке от нефти, железа и марганца и приводят в контакт или с оксидом кальция, или с гидроксидом кальция, или с газообразным аммиаком, образующийся в процессе контакта осадок гидроксида магния отделяют от промышленного рассола, освобождённый от магния промышленный рассол приводят в контакт с насыщенным раствором углеаммонийной соли, образующийся при этом осадок карбоната кальция отделяют от маточного, обогащённого хлоридом аммония, промышленного рассола, промывают и сушат, а маточный обогащённый хлоридом аммония промышленный рассол операции осаждения карбоната кальция используют в технологии нефтедобычи.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что насыщенный раствор углеаммонийной соли получают абсорбцией углекислого газа насыщенным водным раствором аммиака, производимым в свою очередь абсорбцией газообразного аммиака водой.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве источников углекислого газа используют содержащие CO_2 высокотемпературные газовые смеси, образующиеся при сжигании углеводородных материалов, таких как природный газ, нефть, мазут, каменный и бурый угли, древесина, а также углекислый газ, образующийся в результате реакции паровой конверсии оксида углерода при очистке азотоводородной смеси в технологическом цикле производства аммиака.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что при использовании в качестве источника углекислого газа высокотемпературных газовых смесей, содержащих CO_2 , их вначале охлаждают до температуры точки росы путём прямого контакта с рассолами или растворами, содержащими хлорид кальция, предельно насыщая при этом содержащие CO_2 охлаждённые до температуры точки росы газовые смеси водяными парами и одновременно концентрируя рассолы или растворы до достижения предельной концентрации в них хлорида кальция, далее предельно насыщенные водяными парами, содержащие CO_2 газовые смеси и имеющие температуру точки росы охлаждают, выводя из газовой фазы

образующийся при охлаждении конденсат водяного пара, и используют в качестве источника углекислого газа для получения насыщенного раствора углеаммонийной соли абсорбцией находящегося в составе газовых смесей углекислого газа насыщенным водным раствором аммиака.

5. Способ получения осаждённого карбоната кальция из сред, содержащих хлорид кальция, включающий осаждение карбоната кальция из растворов содой, отличающийся тем, что в качестве среды, содержащей кальций, используют промышленные поликомпонентные рассолы нефтегазодобывающих предприятий, которые подвергают очистке от нефти, железа и марганца и приводят в контакт или с оксидом кальция, или с гидроксидом кальция, или с газообразным аммиаком, образующийся в процессе контакта осадок гидроксида магния отделяют от промышленного рассола, освобождённый от магния промышленный рассол приводят в контакт с содой или раствором соды, образующийся при этом осадок карбоната кальция отделяют от маточного, обогащённого хлоридом натрия, промышленного рассола, промывают и сушат, а обогащённый хлоридом натрия рассол используют в технологии нефтедобычи.

6. Способ по п. 1 или п. 5, отличающийся тем, что оксид кальция и гидроксид кальция получают из карбоната кальция, производимого по п. 1 или п. 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2023/000054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01F 11/18 (2006.01); C01B 32/60 (2017.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01F 11/00, 11/18, C01B 32/00, 32/60, C02F 9/00, B01D 21/00, E21B 43/00, 43/34 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Espacenet, PatSearch, Google Patents, RUPTO		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
D, A	CN 1757597 A (SHANGHAI APPLIED TECH. COLLEGE) 12.04.2006	1-6
A	RU 2543214 C2 (ZAKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO (ZAO) "EKOSTAR-NAUTEKH") 27.02.2015	1-6
A	CN 104386729 A (LIAONING PETROCHEMICAL VOCATIONAL AND TECHNOLOGY COLLEGE) 04.03.2015	1-6
A	RU 2602140 C2 (OMIA INTERNESHNL AG) 10.11.2016	1-6
A	RU 2724779 C1 (PUBLICHNOE AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "TATNEFT" IMENI V.D. SHASHINA et al.) 25.06.2020	1-6
A	US 9138688 B2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 22.09.2015	1-6
A	US 10604416 B2 (OMYA INTERNATIONAL AG OFTRINGEN) 31.03.2020	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 June 2023 (14.06.2023)		Date of mailing of the international search report 06 July 2023 (06.07.2023)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2023/000054

<p>A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ <i>C01F 11/18</i> (2006.01) <i>C01B 32/60</i> (2017.01)</p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>																										
<p>B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p>C01F 11/00, 11/18, C01B 32/00, 32/60, C02F 9/00, B01D 21/00, E21B 43/00, 43/34</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p>Espacenet, PatSearch, Google Patents, RUPTO</p>																										
<p>C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Категория*</th> <th>Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th>Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>D, A</td> <td>CN 1757597 A (SHANGHAI APPLIED TECH. COLLEGE) 12.04.2006</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2543214 C2 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО (ЗАО) "ЭКОСТАР-НАУТЕХ") 27.02.2015</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104386729 A (LIAONING PETROCCHEMICAL VOCATIONAL AND TECHNOLOGY COLLEGE) 04.03.2015</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2602140 C2 (ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ) 10.11.2016</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2724779 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ТАТНЕФТЬ" ИМЕНИ В.Д. ШАШИНА и др.) 25.06.2020</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 9138688 B2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 22.09.2015</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 10604416 B2 (OMYA INTERNATIONAL AG OFTRINGEN) 31.03.2020</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	D, A	CN 1757597 A (SHANGHAI APPLIED TECH. COLLEGE) 12.04.2006	1-6	A	RU 2543214 C2 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО (ЗАО) "ЭКОСТАР-НАУТЕХ") 27.02.2015	1-6	A	CN 104386729 A (LIAONING PETROCCHEMICAL VOCATIONAL AND TECHNOLOGY COLLEGE) 04.03.2015	1-6	A	RU 2602140 C2 (ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ) 10.11.2016	1-6	A	RU 2724779 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ТАТНЕФТЬ" ИМЕНИ В.Д. ШАШИНА и др.) 25.06.2020	1-6	A	US 9138688 B2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 22.09.2015	1-6	A	US 10604416 B2 (OMYA INTERNATIONAL AG OFTRINGEN) 31.03.2020	1-6
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №																								
D, A	CN 1757597 A (SHANGHAI APPLIED TECH. COLLEGE) 12.04.2006	1-6																								
A	RU 2543214 C2 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО (ЗАО) "ЭКОСТАР-НАУТЕХ") 27.02.2015	1-6																								
A	CN 104386729 A (LIAONING PETROCCHEMICAL VOCATIONAL AND TECHNOLOGY COLLEGE) 04.03.2015	1-6																								
A	RU 2602140 C2 (ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ) 10.11.2016	1-6																								
A	RU 2724779 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ТАТНЕФТЬ" ИМЕНИ В.Д. ШАШИНА и др.) 25.06.2020	1-6																								
A	US 9138688 B2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 22.09.2015	1-6																								
A	US 10604416 B2 (OMYA INTERNATIONAL AG OFTRINGEN) 31.03.2020	1-6																								
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>																										
<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>"А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>"D" документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>"E" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>"L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>"O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> <p>"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>"Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>"&" документ, являющийся патентом-аналогом</p>																										
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p>14 июня 2023 (14.06.2023)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p>06 июля 2023 (06.07.2023)</p>																								
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация тел. +7(499)240-60-15, факс +7(495)531-63-18</p>		<p>Уполномоченное лицо: Сычикова О. Телефон № 8(495)531-64-81</p>																								