



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96669 (13) C2

(51) МПК

C01B 31/20 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/73 (2006.01)

B01D 53/34 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З КОНЦЕНТРОВАНИХ ДЖЕРЕЛ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

2

(21) a201005253

(22) 29.04.2010

(24) 25.11.2011

(46) 25.11.2011, Бюл.№ 22, 2011 р.

(72) ПАТОН БОРИС ЄВГЕНОВИЧ, БОНДАРЕНКО БОРИС ІВАНОВИЧ, ГОЖИК ПЕТРО ФЕДОСІЙОВИЧ, ДМІТРІЄВ ВАЛЕРІЙ МАКСИМОВИЧ, ЖУК ГЕННАДІЙ ВІЛІОРОВИЧ, ІВАНОВ ВІТАЛІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ОРШАНСЬКИЙ ЮРІЙ РОМАНОВИЧ, ПЛІЧКО ВАЛЕРІЙ СТЕПАНОВИЧ, П'ЯТНИЧКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, СМІРНОВ ЛЕОНАРД ФЕДОРОВИЧ, ШМІДТ ІГОР КОСТЯНТИНОВИЧ, DE

(73) ІНСТИТУТ ГАЗУ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) Hanisch Carola. The pros and cons of carbon dioxide dumping. // Environmental Science & Technology. 1998. V.32, N1. С. 20А-24А

US 5662837, А, 02.09.1997

US 6254667, В1, 03.07.2001

JP 7303830, А, 21.11.1995

WO 03/008071, А1, 30.01.2003

Caldeira K., Rau G.H. Accelerating carbonate dissolution to sequester carbon dioxide in the ocean: Geochemical implications. // Geophysical Research Letters. V.27, 2000. С. 225-228

Anderson S., Newell R. Prospects for Carbon Capture and Storage Technologies. 2003. С.29-31

(57) 1. Спосіб утилізації діоксиду вуглецю з концентрованих джерел його одержання, що включає відділення діоксиду вуглецю від цільових і побічних продуктів технологічного процесу, перетворення його в рідкий стан і подавання на дно природного водоймища, який **відрізняється** тим, що рідкий діоксид вуглецю подають на дно природного водоймища на глибину не менш 450 м у зону дна, де вміст сірководню становить не менш 1,5 мг/л.

2. Спосіб утилізації діоксиду вуглецю за п. 1, який **відрізняється** тим, що рідкий діоксид вуглецю подають на дно Чорного моря в ґрунт на глибину 1-3 м.

Винахід належить до способу утилізації діоксиду вуглецю, що утворюється в значних обсягах при різного роду технологічних процесах. Спосіб може бути використаний для депонування діоксиду вуглецю при термічній і термоденатурованій переробці твердого палива, зокрема при газифікації бурого вугілля.

Відомо, що при пароповітряній газифікації вугілля (Химическая технология твердых горючих ископаемых: Учеб. для ВУЗов / Под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича. - М.: Химия, 1986, с. 348) з горючого газу шляхом селективного розчинення і наступної регенерації розчинника виділяють діоксид вуглецю, який потім викидають в атмосферу. Такого роду утилізація діоксиду вуглецю призводить до підвищення вмісту парникових газів у повітрі, що обумовлює відомі екологічні проблеми.

Відомий також спосіб утилізації діоксиду вуглецю в процесі термоденатурованої переробки вугілля в рідке паливо і горючий газ (A direct coal-liquefaction process goes commercial. // Chemical engineering, June 2009, p. 11), в якому з горючого газу, що містить водень, оксид і діоксид вуглецю, методом селективного розчинення виділяють діоксид вуглецю, який потім зріджують і подають на дно природного водоймища, зокрема, на дно моря або океану, де він депонується у вигляді озер рідкої вуглекислоти або шляхом утворення гідратів діоксиду вуглецю $\text{CO}_2 \times 7\text{H}_2\text{O}$.

Однак, такого роду утилізація діоксиду вуглецю має ряд недоліків. У випадку депонування діоксиду вуглецю шляхом формування на дні моря або океану озер рідкої вуглекислоти неминуче її часткове розчинення в морській воді, через це порушується її кислотний баланс, що негативно впливає на морську флору і фауну. Озера рідкої

(13) C2

(11) 96669

(19) UA

вуглекислоти також блокують певні ділянки морського дна, які є основною зоною життєдіяльності більшості видів морської фауни. Крім того, при досягненні певної концентрації CO_2 у морській воді різко зростає інтенсивність його виділення в атмосферу, що збільшує вищезгадані екологічні проблеми. При депонуванні діоксиду вуглецю шляхом утворення газових гідратів у зоні депонування повинні підтримуватися певні параметри морської води: тиск не нижче 4,5 МПа за температури не вище 8 °С. Однак, навіть при витримуваних таких параметрів у зоні депонування незначні коливання тиску і температури, викликані підводними плинами, природною циркуляцією води і надходженням через щілини морського дна гідротермальних вод із глибин земної кори, викликають розкладання гідратів CO_2 з виділенням вільного діоксиду вуглецю, що призводить до виникнення вищевказаних негативних наслідків.

В основу винаходу поставлена задача вдосконалення способу утилізації діоксиду вуглецю з концентрованих джерел його одержання, у якому в результаті подачі рідкого діоксиду вуглецю на глибину не менш 450 м у зону з вмістом сірководню (H_2S) у придонному шарі води не менш 1,5 мг/л, що має місце в Чорному морі, у ґрунт дна на глибину 1-3 м, забезпечується ефективно і надійне депонування діоксиду вуглецю у вигляді його гідратів, збереження кислотного балансу морської води і завдяки цьому виключається надходження діоксиду вуглецю з поверхні моря в атмосферу.

Поставлена задача вирішена за рахунок того, що в способі утилізації діоксиду вуглецю з концентрованих джерел його одержання, що включає відділення діоксиду вуглецю від цільових і побічних продуктів технологічного процесу, перетворення його в рідкий стан і його подачу на дно природного водоймища, відповідно до винаходу, рідкий діоксид вуглецю подають на дно природного водоймища на глибину не менш 450 м у зону дна, де вміст сірководню становить не менш 1,5 мг/л. Додатковою ознакою є те, що рідкий діоксид вуглецю подають на дно Чорного моря в ґрунт на глибину 1-3 м.

При подачі рідкого діоксиду вуглецю на дно моря, зокрема, Чорного моря, на глибину не менш 450 м у зоні депонування забезпечується необхідні умови для утворення гідратів діоксиду вуглецю $\text{CO}_2 \times 7\text{H}_2\text{O}$, а саме: тиск не менш 4,5 МПа і температура не вище 8 °С при ступені солоності води 2-3, 44 %. Зазначені вище параметри є граничними в тому випадку, якщо вміст сірководню в придонному шарі води не перевищує 1,5 мг/л. Тобто навіть при незначних змінах зазначених параметрів, а саме - при зниженні тиску і підвищенні температури гідрати діоксиду вуглецю втрачають стабільність і розкладаються з виділенням діоксиду вуглецю. Починаючи із цього значення концентрації сірководню в морській воді, при збільшенні його концентрації має місце різке зниження граничного тиску і підвищення граничної температури утворення гідратів діоксиду вуглецю, тобто підвищується ступінь стабільності гідратів, що вже утворилися. Так, наприклад, при концентрації H_2S у морській воді 1,3 мг/л граничний тиск становить

4,2 МПа, а гранична температура - 9,5 °С, а при концентрації H_2S 1,5 мг/л - відповідно 3,9 МПа і 11 °С. Тобто при вмісті H_2S у придонному шарі морської води 1,5 мг/л забезпечується досить висока стабільність гідратів діоксиду вуглецю, що утворилися, і, отже, виключається небезпека їхнього розкладання з наступним розчиненням діоксиду вуглецю в морській воді. Подача рідкого діоксиду вуглецю в ґрунт дна водоймища на глибину 1-3 м додатково сприяє збільшенню швидкості утворення газових гідратів і формуванню стабільного придонного шару гідратів діоксиду вуглецю. Наведені вище параметри природної морської води (тиск, температура і вміст H_2S) є у Чорному морі, у якому сірководнева зона займає 90 % об'єму моря. Так, наприклад, вміст H_2S у воді Чорного моря на глибині 150 м становить 0,19 мг/л, на глибині 200 м - 0,83 мг/л, а на глибині 2000 м - 9,6 мг/л (Г. Кузьминская. О Черном море // Краевед Черноморья, 2006-2007, № 8-9). На глибині 450 м температура придонного шару води становить 8-9 °С, а вміст H_2S - 2,1 мг/л, що забезпечує виконання наведених вище умов утворення і забезпечення стабільності гідратів діоксиду вуглецю.

Запропонований спосіб утилізації діоксиду вуглецю з концентрованих джерел його утворення, зокрема при термічній та термокалітичній переробці твердого палива, здійснюють таким чином. Утворену в процесі багатостадійної термічної і термокаталітичної переробки твердого палива, зокрема, у процесі газифікації бурого вугілля, газову фазу, що містить водень, оксид і діоксид вуглецю, піддають промиванню селективним розчинником, наприклад, моноетиламіном або метанолом під тиском 2,0-2,5 МПа, після чого суміш водню і оксиду вуглецю використовують як паливо. При регенерації селективного розчинника шляхом зниження тиску до 0,12-0,7 МПа відділяють діоксид вуглецю, який компримують до тиску 6-7 МПа, а потім шляхом охолодження до температури нижче 15 °С перетворюють у рідку фазу. Вказаний діапазон значень тиску компримування діоксиду вуглецю є оптимальним у технологічному і енергетичному аспектах. Отриманий рідкий діоксид вуглецю закачують у резервуари, які можуть бути розміщені на спеціалізованих плавзасобах. З накопичувальних резервуарів рідкий діоксид вуглецю подають на дно Чорного моря у зону із вмістом сірководню не менш 1,5 мг/л в ґрунт дна на глибину 1-3 м. Параметри середовища (тиск понад 4,5 МПа і температура біля 8 °С) при солоності морської води 2-3,44 % сприяють утворенню гідратів діоксиду вуглецю $\text{CO}_2 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, які утримують призначений для утилізації діоксид вуглецю в хімічно зв'язаному стані в шарі ґрунту на дні моря чи океану. При зазначеній концентрації H_2S в морській воді забезпечується ефективно та надійне депонування діоксиду вуглецю, виключається порушення кислотного балансу морської води та надходження діоксиду вуглецю в атмосферу.

Приклад 1 (за прототипом).

Утворений в процесі термокаталітичної переробки вугілля горючий газ, що містить водень, оксид і діоксид вуглецю, піддавали промиванню селективним розчинником - моноетиламіном під

тиском 2,5 МПа, у результаті чого одержували синтез-газ, а насичений діоксидом вуглецю розчинник піддавали регенерації шляхом зниження тиску до 0,7 МПа, і одержували діоксид вуглецю, який зріджували шляхом підвищення тиску до 7,0 МПа та зниження температури до 15 °С. Зріджений діоксид вуглецю подавали в робочу капсулу дослідного стенду, заповнену водою зі ступенем солоності 3,0 ‰, у якій штучно підтримувався тиск 4,5 МПа та температуру води близько 8 °С. При цьому частину зрідженого діоксиду вуглецю депонували у вигляді рідких плям на дні робочої капсули (водоймища), частина утворювала гідрати діоксиду вуглецю, а частина зрідженого діоксиду вуглецю розчинялась у воді. При вихідному рівні рН води в дослідному водоймищі 8,0, що відповідає оптимальній кислотності морської води для забезпечення життєдіяльності морської флори і фауни, після закачування 0,8 м³ діоксиду вуглецю рівень рН знизився до 6,9, що виходить за діапазон оптимальних значень, що для морської води становить 7,9-8,4 (Андреева Н.А., Смирнова В.А., Хомич Т.В. Экологические аспекты загрязнения и самоочищения моря. // Экология моря, 2002, вып. 62, с. 73-75).

Приклад 2 (за заявленим способом).

Утворений в процесі газифікації бурого вугілля горючий газ, що містить водень, незначну кількість оксиду вуглецю і діоксид вуглецю, піддавали промиванню селективним розчинником - моноетила-

міном при тиску 2,5 МПа, після чого одержували практично чистий водень як енергетичне паливо. При регенерації розчинника шляхом зниження тиску до 0,7 МПа відділяли діоксид вуглецю, який компримували до тиску 6,0 МПа, а потім охолоджували до температури 10 °С. При цьому діоксид вуглецю переходив у рідку фазу і його подавали в робочу капсулу дослідного стенду, заповнену водою зі ступенем солоності 3,0 ‰, у якій штучно підтримували такі параметри: тиск 4,5 МПа, температура 8 °С, вміст Н₂С 1,5 мг/л. У цих умовах на дні робочої капсули формувался шар гідратів діоксиду вуглецю CO₂ × 7 H₂O товщиною 4-6 см. При подачі діоксиду вуглецю в робочу капсулу практично було відсутнє його розчинення у воді, оскільки як при вихідному значенні рН води 8,0 після закачування 12 кг рідкого CO₂, що відповідає обсягу в газоподібному стані 0,7 м³, значення рН води склало 7,9, тобто кислотність води практично не змінилася, з чого можна зробити висновок, що мало місце вкрай незначне розчинення CO₂ у воді.

Таким чином, заявлений спосіб утилізації діоксиду вуглецю з концентрованих джерел його утворення, зокрема при термічній і термокаталітичній переробці твердого палива, дозволяє ефективно та безпечно здійснювати депонування діоксиду вуглецю в ґрунті дна моря чи океану, зокрема Чорного моря, запобігти надходженню діоксиду вуглецю в атмосферу з водної поверхні та зміні кислотного балансу морської води.