

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **037789**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |  |   |
|--|---|
| (45) Дата публикации и выдачи патента<br><b>2021.05.21</b> | (51) Int. Cl. <i>F23G 5/027</i> (2006.01)<br><i>F23G 7/00</i> (2006.01)<br><i>F23G 7/07</i> (2006.01)<br><i>B09C 1/06</i> (2006.01)<br><i>C02F 11/10</i> (2006.01)<br><i>B09B 3/00</i> (2006.01)<br><i>C10B 57/02</i> (2006.01)<br><i>C22B 7/00</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки<br><b>201892292</b>                      |   |
| (22) Дата подачи заявки<br><b>2017.04.18</b>               |   |

---

**(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ИЛИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ НЕПОЛНОГО СЖИГАНИЯ**


---

- |  |                       |
|--|-----------------------|
| (31) <b>62/324,590</b>   | (56) WO-A1-2014074295 |
| (32) <b>2016.04.19</b>   | WO-A2-2014093469      |
| (33) <b>US</b>   | US-A1-2012272878      |
| (43) <b>2019.03.29</b>   | DE-A1-2020612         |
| (86) <b>PCT/US2017/028134</b>  |                       |
| (87) <b>WO 2017/184602 2017.10.26</b>  |                       |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:<br><b>ДЖЕОСИНТЕК КОНСАЛТАНТС,<br/>ИНК. (US)</b>  |                       |
| (72) Изобретатель:<br><b>Грант Гэйвин, Мэйджор Дэвид,<br/>Скоулз Грант, Герхард Джейсон,<br/>Браун Джошуа, Рашван Тарек (СА),<br/>Тореро Хосе (US)</b> |                       |
| (74) Представитель:<br><b>Медведев В.Н. (RU)</b>   |                       |

- (57) Изобретением обеспечиваются способы производства или извлечения газообразных материалов, таких как водород, и твердых материалов, таких как металлы, путем неполного сжигания органического материала. Способы включают смешивание материала пористой матрицы с органическим материалом и в некоторых вариантах осуществления изобретения катализатором с образованием пористой смеси. Смесь подвергают воздействию окислителя, инициируя самоподдерживающееся неполное сжигание смеси, и улавливают пары и продукты горения или после сжигания подвергают пористую матрицу обработке, направленной на физическое отделение материала пористой матрицы от золы, содержащей ценные неорганические материалы. В дополнительных вариантах осуществления изобретения органический материал или катализатор, или материал пористой матрицы, или их смесь соединяют в накопителе, таком как реакционный резервуар, отстойник или отвал матрицы. В дополнительных вариантах осуществления изобретения по меньшей мере один нагреватель используют для инициирования горения и по меньшей мере одно выпускное отверстие для воздуха используют для подачи окислителя с целью инициирования и поддержания горения.

**037789**  
**B1**

**037789**  
**B1**

### **Перекрестная ссылка на родственные заявки**

Настоящая заявка на изобретение испрашивает приоритет предварительной заявки на патент США № 62/324590, поданной 19 апреля 2016 г., описание которой во всей полноте включается в настоящий документ путем ссылки.

### **Область техники**

Настоящее изобретение относится к способам производства или извлечения материалов путем неполного сжигания органических материалов, включая неполное сжигание органических жидкостей, заключенных в пористой матрице или смешанных с пористой матрицей. Настоящими способами могут быть получены газообразные продукты, такие как водород, и твердые продукты, такие как металлы.

### **Уровень техники**

Недавние успехи в области изучения горения показали, что органические жидкости могут быть подвергнуты обработке путем неполного сжигания. Неполное сжигание применительно к рекультивации загрязненных почв известно как технология Self-sustaining Treatment for Active Remediation (STAR) (Самоподдерживающаяся обработка для активной рекультивации), являющаяся объектом патента США № 8132987.

Обычно при проведении неполного сжигания для запуска и поддержания реакции неполного сжигания требуется кратковременный подвод энергии и добавление окислителя (например, кислорода или воздуха). Одним из примеров реакции неполного сжигания является горение брикета древесного угля. Неполное сжигание в нормальных условиях возможно только в присутствии источника топлива и пористой матрицы. В случае брикета древесного угля, древесный уголь является и топливом, и пористой матрицей; тогда как в процессе STAR топливом является органический загрязнитель, а пористой матрицей - подземный объем почвы.

В области производства водорода имеется множество способов получения водорода, и их обычно подразделяют на способы получения водорода из углеводородного топлива и из воды. Из способов получения водорода из углеводородного топлива, наиболее распространенным является паровой реформинг. Способ парового реформинга основан на проведении реакции углеводородного топлива с паром при высокой температуре (обычно от 700 до 1100°C) в присутствии катализатора. Обычно согласно этому способу пар вступает в реакцию с метаном в присутствии никелевого катализатора с образованием монооксида углерода и водорода, дополнительное количество водорода может быть получено по реакции низкотемпературной конверсии с монооксидом углерода в присутствии медного или железного катализатора. Первая реакция сильно эндотермическая, тогда как вторая реакция слабо экзотермическая; таким образом, в случае первой, высокотемпературной реакции для проведения процесса необходимо подвести к системе значительное количество тепловой энергии.

Неполное сжигание органического топлива, такого как углеводороды, обычно представляет собой экзотермическую реакцию (в целом энергия выделяется), которая может быть инициирована только кратковременным локальным подводом небольшого количества энергии, после чего продолжается в самоподдерживающемся режиме; в сущности, энергия на неполное сжигание углеводородного топлива черпается, преимущественно, из собственной энергии топлива.

Кроме того, будучи подвергнуты неполному сжиганию, негорючие материалы органического топлива образуют золу. Зола может содержать металлы или фосфорсодержащие соединения в концентрациях, представляющих экономическую ценность. В ходе недавних исследований обнаружено, что биологические твердые вещества - полутвердые органические материалы, образующиеся при обработке бытовых сточных вод на водоочистных станциях - могут содержать металлы и другие материалы, такие как соединения фосфора, которые могут быть извлечены, если только их можно отделить или изъять из органического материала, в котором они пребывают.

Одним из современных способов отделения имеющих ценность неорганических материалов от биологических твердых веществ или других горючих материалов является сжигание этих материалов и последующее извлечение неорганических материалов из золы. Однако, при сжигании для осуществления разложения органических материалов необходимо подавать топливо извне, поэтому способ с экономической точки зрения представляется более дорогостоящим и менее конкурентоспособным.

### **Сущность вариантов осуществления изобретения**

В первом аспекте изобретением обеспечивается способ производства и улавливания по меньшей мере одного газа путем неполного сжигания органического материала, например, органической жидкости, полутвердого материала, суспензии или твердого материала в присутствии катализатора. Способ включает: обеспечение смеси органического материала, пористой матрицы и по меньшей мере одного катализатора; нагревание части смеси; воздействие на смесь по меньшей мере одним окислителем с тем, чтобы инициировать самоподдерживающееся неполное сжигание смеси с целью производства по меньшей мере одного газа; и улавливание по меньшей мере одного газа. Примеры являющихся продуктом газов включают водород, бензол, толуол, этилбензол или ксилол. Воздействие на смесь по меньшей мере одним окислителем может включать нагнетание воздуха в смесь через одно или множество форсуночных отверстий. В примерных вариантах осуществления изобретения воздух протекает через смесь с линейной скоростью от 0,0001 до 100 см/с. Воздух или другие газообразные окислители могут быть пропущены

через смесь путем приложения разрежения.

Неполное сжигание может быть инициировано путем подвода к смеси тепла по меньшей мере одним внутренним источником нагревания посредством теплопроводности, находящимся в непосредственном контакте со смесью. Неполное сжигание также может быть инициировано путем подвода к смеси тепла, по меньшей мере, одним источником конвективного нагревания. Источник конвективного нагревания может находиться вне смеси или внутри смеси. Иницирование неполного сжигания может включать нагревание смеси излучением. Материал пористой матрицы может быть выбран из группы, состоящей из песка, гравия, щебня, стекла, керамики, цеолита, деревянной щепы и их сочетаний. Неполное сжигание может быть проведено при температуре, лежащей в диапазоне от 200 до 2000°C. Катализатор может быть выбран из группы, состоящей из оксидов кальция и карбонатов кальция, протонных кислот, многофункциональных твердых материалов и переходных металлов, включая синтезированные или встречающиеся в природе металлы, такие как серебро, алюминий, мышьяк, золото, бор, барий, бериллий, висмут, кадмий, церий, кобальт, хром, цезий, медь, железо, германий, гафний, ртуть, индий, калий, лантан, литий, магний, марганец, молибден, натрий, ниобий, никель, фосфор, свинец, палладий, платина, рубидий, рений, сера, сурьма, скандий, селен, олово, стронций, тантал, теллур, торий, титан, таллий, уран, ванадий, вольфрам, иттрий, цинк и цирконий во всех формах и состояниях окисления и их сочетания.

Способ может дополнительно включать смешивание органического материала, по меньшей мере, с одним катализатором. Способ также может дополнительно включать соединение пористой матрицы и катализатора в реакционном резервуаре, отвале или отстойнике. Смесь может быть образована в реакционном резервуаре, отвале или отстойнике, образование смеси может включать периодическую подачу в резервуар органической жидкости. Для смешивания органической жидкости с катализатором и пористой матрицей с образованием смеси может быть использовано смесительное устройство. Смесь может быть образована путем создания постоянного или полупостоянного обособленного слоя, содержащего пористую матрицу, и непрерывного вливания органической жидкости в обособленный слой. Пористая матрица может быть смешана с катализатором и органической жидкостью при помощи винтовой мешалки с получением смеси, которую подают в зону неполного сжигания посредством первого конвейера, а получаемые пористая матрица и катализатор могут быть отведены посредством второго конвейера. Органическая жидкость может быть собрана выше уровня земли или ниже уровня земли и может представлять собой эмульсию или суспензию.

В втором аспекте изобретением обеспечивается способ производства и улавливания газообразного водорода посредством неполного сжигания органического материала в присутствии катализатора. Этот способ включает: обеспечение смеси органического материала и, по меньшей мере, одного катализатора; нагревание части смеси; воздействие на смесь, по меньшей мере, одним окислителем с тем, чтобы инициировать самоподдерживающееся неполное сжигание смеси с образованием газообразного водорода; и улавливание газообразного водорода. Воздействие на смесь по меньшей мере одним окислителем может включать нагнетание воздуха в смесь через одно или множество форсуночных отверстий. В примерных вариантах осуществления изобретения воздух протекает через смесь с линейной скоростью от 0,0001 до 100 см/с. Воздух или другие газообразные окислители могут быть пропущены через смесь путем приложения разрежения.

Неполное сжигание может быть инициировано путем подвода к смеси тепла по меньшей мере одним внутренним источником нагревания посредством теплопроводности, находящимся в непосредственном контакте со смесью. Неполное сжигание также может быть инициировано путем подвода к смеси тепла, по меньшей мере, одним источником конвективного нагревания. Источник конвективного нагревания может находиться вне смеси или внутри смеси. Иницирование неполного сжигания может включать нагревание смеси излучением. Материал пористой матрицы может быть выбран из группы, состоящей из песка, гравия, щебня, стекла, керамики, цеолита, деревянной щепы и их сочетаний. Неполное сжигание может быть проведено при температуре, лежащей в диапазоне от 200 до 2000°C.

Способ может дополнительно включать смешивание материала пористой матрицы, по меньшей мере, с одним катализатором с образованием смеси. Способ также может включать смешивание материала пористой матрицы с органическим материалом. Распространение горения может быть организовано в направлении от точки инициирования сжигания. Пористая матрица и катализатор могут быть соединены в реакционном резервуаре. Пористая матрица, катализатор и органический материал могут быть соединены в реакционном резервуаре. Органический материал и катализатор могут быть соединены в отвале. Пористая матрица, катализатор и органический материал и могут быть соединены в отвале. Органический материал и катализатор могут быть соединены в отстойнике. Пористая матрица, катализатор и органический материал и могут быть соединены в отстойнике. Смесь может непрерывно подаваться в зону неполного сжигания. Образование смеси может включать периодическую подачу органического материала и катализатора в резервуар. Для смешивания органического материала с катализатором с образованием смеси может быть использовано смесительное устройство, смесительное устройство может включать вращающуюся винтовую лопасть. Смесь может быть образована путем создания постоянного

или полупостоянного обособленного слоя, содержащего материал пористой матрицы, и непрерывного вливания органического материала в обособленный слой. Смешивание пористой матрицы с катализатором и органическим материалом с образованием смеси может включать создание обособленного слоя, содержащего органический материал, и непрерывное вливание в обособленный слой материала пористой матрицы.

Способ может дополнительно включать смешивание материала пористой матрицы с катализатором и органическим материалом при помощи винтовой мешалки с получением смеси; подачу смеси посредством первого конвейера в зону неполного сжигания; и отведение получаемых пористой матрицы и катализатора посредством второго конвейера. Органический материал может быть собран выше уровня земли или ниже уровня земли. Органический материал может представлять собой жидкость, суспензию, полутвердый или твердый материал. Катализатор может быть выбран из группы, состоящей из оксидов кальция и карбонатов кальция, протонных кислот, многофункциональных твердых материалов и переходных металлов, включая синтезированные или встречающиеся в природе металлы, такие как серебро, алюминий, мышьяк, золото, бор, барий, бериллий, висмут, кадмий, церий, кобальт, хром, цезий, медь, железо, германий, гафний, ртуть, индий, калий, лантан, литий, магний, марганец, молибден, натрий, ниобий, никель, фосфор, свинец, палладий, платина, рубидий, рений, сера, сурьма, скандий, селен, олово, стронций, тантал, теллур, торий, титан, таллий, уран, ванадий, вольфрам, иттрий, цинк и цирконий во всех формах и состояниях окисления и их сочетания.

В третьем аспекте изобретением обеспечивается способ производства и улавливания по меньшей мере одного газа путем неполного сжигания органической жидкости, при этом способ включает: смешивание материала пористой матрицы и органической жидкости с получением смеси; нагревание части смеси; воздействие на смесь, по меньшей мере, одним окислителем с тем, чтобы инициировать самоподдерживающееся неполное сжигание смеси и образование, по меньшей мере, одного газа; и улавливание, по меньшей мере, одного газа.

В четвертом аспекте изобретением обеспечивается способ производства и улавливания газообразного водорода путем неполного сжигания органического материала, при этом, способ включает: смешивание материала пористой матрицы и органического материала с получением смеси; нагревание части смеси; воздействие на смесь, по меньшей мере, одним окислителем с тем, чтобы инициировать самоподдерживающееся неполное сжигание смеси с образованием газообразного водорода; и улавливание газообразного водорода.

Способ может включать воздействие на смесь по меньшей мере одним окислителем так, чтобы инициировать самоподдерживающееся неполное сжигание смеси с образованием бензола, толуола, этилбензола или ксилола; и улавливание бензола, толуола, этилбензола или ксилола. Неполное сжигание может быть инициировано путем подведения к смеси тепла по меньшей мере одним источником излучения, соединенным со смесью.

В пятом аспекте изобретением обеспечивается способ производства и улавливания побочного продукта путем неполного сжигания органического материала, при этом способ включает: создание пористой смеси, содержащей органический материал и неорганический материал; нагревание по меньшей мере части смеси; пропускание через смесь окислителя с тем, чтобы инициировать самоподдерживающееся неполное сжигание органического материала с образованием побочного продукта; и улавливание побочного продукта. Побочный продукт может быть твердым. Пористая смесь может содержать пористую матрицу. Неорганический материал может включать химический элемент, выбранный из группы, состоящей из фосфора, металла и их сочетаний. Органический материал и неорганический материал могут представлять собой биологические твердые вещества.

Распространение горения может быть организовано в направлении от точки инициирования сжигания. Компоненты пористой смеси могут быть соединены в реакционном резервуаре, отвале или отстойнике. По меньшей мере, один компонент пористой смеси может непрерывно подаваться в зону неполного сжигания. Создание смеси может включать периодическую подачу, по меньшей мере, одного компонента пористой смеси в резервуар.

#### **Краткое описание чертежей**

Приведенные выше отличительные особенности вариантов осуществления изобретения станут более понятны из нижеследующего подробного описания в сочетании с прилагаемыми чертежами, на кото-

рых  
 фиг. 1 представляет собой схематичный вид в разрезе смесительного резервуара вариантов осуществления настоящего изобретения и примерного смесительного устройства;

фиг. 2 представляет собой схематичный вид в разрезе смесительного или реакционного резервуара, в котором находится закрепленная или сыпучая пористая матрица;

фиг. 3 представляет собой схематичный вид в разрезе отстойника, в котором имеется некоторый объем твердых, полутвердых или жидких органических отходов, в которые добавлен материал матрицы;

фиг. 4 представляет собой схематичный вид в разрезе отвала матрицы или отвала почвы, в который добавлен и с которым смешан органический материал;

фиг. 5 представляет собой увеличенный схематичный вид смеси органического материала/пористой

матрицы в соответствии с вариантами осуществления изобретения;

фиг. 6 представляет собой схематичный вид в разрезе резервуара неполного сжигания, в котором имеется источник окислителя, впускное отверстие для воздуха и нагревательные элементы;

фиг. 7А представляет собой схематичный вид в разрезе отстойника, в котором имеется смесь органического материала и пористой матрицы, со множеством впускных отверстий для воздуха и нагревательных элементов;

фиг. 7В представляет собой схематичный вид в разрезе отвала почвы со смесью органического материала и пористой матрицы и множеством впускных отверстий для воздуха и нагревательных элементов;

фиг. 8А представляет собой схематичный вид в разрезе отстойника, в котором имеется смесь органического материала и пористой матрицы, источник окислителя, впускное отверстие для воздуха внутри отстойника и альтернативные нагревательные элементы;

фиг. 8В представляет собой схематичный вид в разрезе отвала почвы со смесью органического материала и пористой матрицы, источником окислителя, впускными отверстиями для воздуха внутри отвала и альтернативными нагревательными элементами;

фиг. 9 поясняет прохождение фронта горения через смесь органического материала и материала пористой матрицы вдоль направления потока воздуха;

фиг. 10 представляет собой вид в разрезе реакционного резервуара в котором для непрерывной или полунепрерывной подачи смеси органического материала и материала пористой матрицы к фронту реакции неполного сжигания используется конвейер или шнековое устройство;

фиг. 11 представляет собой схематичный вид в разрезе реакционного резервуара с закрепленной или полустационарной пористой матрицей, при этом обеспечивается непрерывная или полунепрерывная подача жидкого органического материала, добавляемого к материалу пористой матрицы;

на фиг. 12 представлены результаты рентгеноструктурного (X-ray diffraction - XRD) анализа образца почвы (фиг. 12А и 12В) в сравнении с известным спектром кальцита (фиг. 12С);

на фиг. 13 представлена общая схема экспериментальной установки неполного сжигания;

на фиг. 14 представлен график температуры, поясняющий распространение неполного сжигания в экспериментальном устройстве;

в таблице фиг. 15 представлены результаты анализа выбросов, в частности концентрация водорода в улавливаемом парообразном потоке;

фиг. 16 представляет собой технологическую схему, поясняющую конкретные стадии способа производства газов;

фиг. 17 представляет собой технологическую схему, поясняющую конкретные стадии способа извлечения ценных материалов из пористой матрицы.

### Определения

В контексте настоящего описания и прилагаемой формулы изобретения следующие термины имеют указанное значение, если контекст не указывает на иное.

Термин "органический материал" определяется как материал, образованный из молекул, содержащих углерод, который может представлять или не представлять собой чистую форму данного соединения. Общим примером является какой-либо органический растворитель с другими растворенными в нем соединениями или без них.

Термин "неорганический материал" относится к соединениям, которые не содержат или, по существу, не содержат углерод. В некоторых случаях неорганические материалы могут быть смешаны с органическим материалом, например, соединения, отличающиеся наличием фосфора или других питательных элементов и металлических примесей в биологических твердых веществах.

Термин "зола" означает остаток после сжигания какого-либо соединения. Примерами золы, имеющими отношение к вариантам осуществления настоящего изобретения, являются негорючие неорганические материалы, отличающиеся наличием фосфора или других питательных элементов, драгоценные металлы, такие как золото, редкоземельные элементы и второстепенные металлы, элементы платиновой группы и оксиды металлов.

Термин "пористая матрица" означает синтезированный или природный твердый материал, имеющий поры (открытые пространства), при этом, твердый материал может представлять собой единый кусок, имеющий поры, или набор твердых гранул с порами между ними. Примерами материалов, пригодных для включения в пористые матрицы вариантов осуществления настоящего изобретения являются песок, гравий, стеклянные бусины, древесная щепа, цеолит, щебень, керамические крошки или бусины и их сочетания. Доля порового пространства в типичной пористой матрице обычно составляет по меньшей мере от 15% до самое большее 75%, при этом более типичным диапазоном является по меньшей мере от 30% до самое большее 35%. "Пористая смесь" это "пористая матрица", смешанная с одним или несколькими другими веществами, такими как органические жидкости и катализаторы.

Термин "катализатор" означает, по меньшей мере, одно или множество веществ, обеспечивающих прохождение какой-либо химической реакции иначе, нежели без них. Различие может включать увеличение скорости химической реакции или саму возможность осуществления химической реакции. В ре-

зультате реакции катализатор не претерпевает каких-либо необратимых химических изменений. Катализаторы могут быть гетерогенными или гомогенными. Катализаторы могут присутствовать в той же фазе или в другой фазе, чем реагирующие друг с другом соединения. Термин "катализаторы" охватывает электрокатализаторы, органокатализаторы, ферменты и биокатализаторы. Примеры катализаторов включают оксиды кальция и карбонаты кальция, протонные кислоты, многофункциональные твердые материалы и переходные металлы, включая синтезированные или встречающиеся в природе металлы, такие как серебро, алюминий, мышьяк, золото, бор, барий, бериллий, висмут, кадмий, церий, кобальт, хром, цезий, медь, железо, германий, гафний, ртуть, индий, калий, лантан, литий, магний, марганец, молибден, натрий, ниобий, никель, фосфор, свинец, палладий, платина, рубидий, рений, сера, сурьма, скандий, селен, олово, стронций, тантал, теллур, торий, титан, таллий, уран, ванадий, вольфрам, иттрий, цинк и цирконий во всех формах и состояниях окисления.

Термин "неполное сжигание" означает явление или процесс горения без пламени; быстрое окисление, сопровождающееся выделением тепла и света, но не пламенем. При неполном сжигании горение происходит на поверхности топлива (т.е., не в газовой фазе над топливом, как в случае пламени), при этом, топливо может быть любым органическим материалом.

Термин "самоподдерживающийся" означает условия реакции, при которых процесс неполного сжигания распространяется через органический материал без подвода энергии извне; то есть, когда сам тлеющий органический материал выделяет достаточно тепла для увеличения температуры прилегающего материала до температуры горения. Условия могут быть самоподдерживающимися даже в том случае, если для инициирования неполного сжигания необходимо начальное подведение тепла.

Термин "отвал матрицы" означает любой отвал, насыпь или скопление или массив материала пористой матрицы. Отвал матрицы может быть либо постоянным, либо полупостоянным.

Термины "воспламенение" и "иницирование" относятся к процессу инициирования неполного сжигания.

Термин "нагревание посредством теплопроводности" означает перенос тепловой энергии при непосредственном физическом контакте.

Термин "конвективное нагревание" означает перенос тепловой энергии посредством текучих сред.

Термин "нагревание излучением" означает перенос тепловой энергии посредством электромагнитного излучения.

Термин "смесительное устройство" означает

приспособление, применение которого обеспечивает соединение или смешивание органического материала, пористой матрицы и катализатора в единую массу или смесь.

"Накопление" органического материала - это сбор органического материала в резервуаре или отвале на поверхности земли или в подземной полости.

Термин "биологические твердые вещества" означает полутвердый органический материал, образующийся при обработке бытовых сточных вод на водоочистных станциях.

#### **Подробное описание конкретных вариантов осуществления изобретения**

В одном из аспектов настоящая заявка относится к применению неполного сжигания для производства или извлечения ценных продуктов, например, водорода или других газов или представляющих ценность неорганических материалов, таких как металлы или другие твердые соединения. Поскольку при неполном сжигании для разложения органических материалов, преимущественно, используется энергия их горения, в отличие от сжигания, основанного на выделении тепла подводимым извне топливом, производство указанных продуктов посредством неполного сжигания намного более рентабельно. Способ самоподдерживающегося неполного сжигания применим как к твердым, так и к жидким органическим отходам и может быть осуществлен в синтезированной или природной пористой среде или гранулированных твердых матрицах.

Неполное сжигание представляет собой горение материала на поверхности самого твердого или жидкого материала. Например, когда горючий материал (например, табак) уплотнен до твердого пористого тела (например, сигареты) и воспламенен, окислитель (например, кислород) диффундирует к поверхности материала, и горение происходит на поверхности фрагмента табачного листа. Неполное сжигание рассматривают как гетерогенную реакцию горения, так как окислитель (например, газ) и топливо (жидкое или твердое) находятся в разных фазах. Это отличается от горения с пламенем, представляющего собой гомогенную реакцию, идущую в газовой фазе.

Когда окислителем является кислород, либо в чистой форме, либо как компонент воздуха, процесс неполного сжигания приводит к выделению энергии, воды и парообразных выбросов, главным образом, диоксида углерода, монооксида углерода и, в меньшем количестве, летучих органических соединений и других соединений в зависимости от условий в системе неполного сжигания и присутствия надлежащих катализаторов. Некоторые из этих выбросов могут быть с выгодой использованы. Кроме того, неорганические соединения горючего материала отделяются от других компонентов горючего материала в результате процесса сжигания, образуя золу, которую затем перерабатывают. Некоторые компоненты перерабатываемой золы могут быть с выгодой использованы.

В соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, пористая матрица выполняет

роль каркаса для удерживания органического материала в форме пористой смеси, образующей окружающую среду, облегчающую неполное сжигание. В случае твердого органического материала пористой матрицей может быть сам органический материал. В случае органической жидкости пористая матрица обычно является отдельным твердым материалом. Жидкость вступает в контакт с порами пористой матрицы, тем самым, образуя пористую смесь. Также предусматриваются другие конфигурации. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения органическая жидкость может быть смешана с неорганической жидкостью с образованием твердого осадка, который затем выполняет роль пористой матрицы.

Неполное сжигание поддерживают посредством эффективной рециркуляции в системе. Во-первых, зажигают органический материал, при этом выделяется тепловая энергия, удерживаемая пористой матрицей. Во-вторых, удерживаемая тепловая энергия возвращается в систему из пористой матрицы и расходуется на предварительное нагревание органического материала, находящегося дальше от той точки в пространстве, где был инициирован процесс горения. Таким образом, после кратковременного подвода энергии с целью инициирования процесса, неполное сгорание может самоподдерживаться (т.е., для поддержания реакции используется энергия сгорания органических материалов, а также подводимый окислитель) и может распространяться от точки воспламенения по горючему материалу. Неполное сжигание является единственным известным типом реакции горения, которая может распространяться в смеси органического материала и пористой матрицы, то есть, в системе, где пламя обычно распространяться не может. В самоподдерживающемся процессе после инициирования неполного сжигания источник нагревания может быть отключен.

Как показано на примерной технологической схеме фиг. 16, самоподдерживающийся процесс неполного сжигания может быть укрупнен с целью производства ценных газообразных продуктов, таких как водород, бензол, толуол, этилбензол или ксилол. Для этого в пористой матрице или органическом материале, либо и там, и там могут присутствовать надлежащие катализаторы. Катализатор также может присутствовать в непосредственной близости от смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения сам катализатор может быть продуктом неполного сжигания. Например, прекурсор катализатора может присутствовать в пористой матрице, органическом материале или в непосредственной близости от смеси и под действием тепла реакции неполного сжигания превращаться в катализатор.

Для содействия экономически эффективному производству газообразных продуктов обычно является предпочтительным выполнение следующих условий: (1) органический материал содержит достаточно собственной энергии для поддержания процесса неполного сжигания (т.е., он является горючим материалом); (2) органический материал сам является пористой матрицей или смешан с пористой матрицей с образованием пористой смеси, которая делает возможным процесс неполного сжигания; (3) имеется источник тепла для инициирования процесса; и (4) по меньшей мере один окислитель (например, кислород, воздух) инициирует и поддерживает процесс.

В отношении производства водорода самоподдерживающийся процесс неполного сжигания имеет множество преимуществ. Например, во многих случаях продукты процесса неполного сжигания включают летучие органические соединения, выбрасываемые в форме паров, диоксид углерода, монооксид углерода, энергию и воду, так что для производства водорода нужно добавить только катализатор. Во-вторых, процесс является самоподдерживающимся (т.е., для поддержания реакции используется энергия горения органических материалов и подводимый окислитель). Следовательно, процесс неполного сжигания исключает необходимость постоянного подвода энергии, тепла или топлива для поддержания высокой температуры, требуемой для производства водорода, как в процессе парового реформинга.

Как показано на примерной технологической схеме фиг. 17, самоподдерживающийся процесс неполного сжигания может быть укрупнен с целью извлечения ценных материалов в форме твердых побочных продуктов реакции неполного сжигания. Типичным примером являются неорганические материалы, смешанные с органическим материалом, например, ценные металлы, присутствующие в органическом материале, таком как смола или биологические твердые вещества, в качестве примесей. Для содействия экономически эффективному извлечению ценных твердых продуктов обычно является предпочтительным выполнение следующих условий: (1) органический материал содержит один или несколько материалов, поддающихся извлечению в качестве ценных твердых побочных продуктов после неполного сжигания; (2) органический материал содержит достаточно собственной энергии для поддержания процесса неполного сжигания несмотря на присутствие в органическом материале неорганических материалов; (3) органический материал сам является пористой матрицей или смешан с пористой матрицей с образованием пористой смеси, которая делает возможным процесс неполного сжигания; (4) имеется источник тепла для инициирования процесса; и (5) по меньшей мере один окислитель (например, кислород, воздух) инициирует и поддерживает процесс. Благодаря самоподдерживающейся природе, процесс неполного сжигания исключает необходимость постоянного подвода энергии, тепла или топлива, как в случае пламенного горения. Обычно для содействия извлечению неорганических материалов присутствие катализатора ненужно, хотя один или несколько катализаторов все же могут быть использованы для содействия образованию желательных газообразных продуктов.

На фиг. 1 показан смесительный резервуар, соответствующий определенным вариантам осуществ-

ления изобретения, в котором размещают органический материал, пористую матрицу и/или катализатор. Смесительное устройство 12 используют для создания смеси органического материала, катализатора и материала 13 пористой матрицы. В конкретных вариантах осуществления изобретения смешивание может проводиться в реакционном резервуаре или накопителе, в котором инициируют неполное сжигание. В конкретном, показанном на фиг. 1 варианте осуществления изобретения используется винтовая мешалка 12, хотя может быть использовано смесительное устройство любой формы, включая спиральное и лопастное.

Смесительный резервуар 11 может представлять собой специально изготовленную цилиндрическую колонну или прямоугольный бак (например, резервуар из нержавеющей стали) или бункер, выкопанную полость, специальный отвал или огороженный участок, где размещают пористую среду и/или катализатор и смешивают с органическим материалом перед началом процесса неполного сжигания.

Пористая матрица может представлять собой сыпучий или закрепленный пористый материал 13. Закрепленный пористый материал может быть специально изготовленным (например, стальная сетка, пористая пластина) или природным (например, вулканическая горная порода, коралл) материалом. Сыпучая пористая матрица может быть специально изготовленным (стальная дробь, стеклянные бусины) или природным (гравий, песок) материалом. Пористая матрица может включать катализатор, либо катализатор добавляют и смешивают с органическим материалом и пористой средой с образованием смеси. Пористая матрица может быть самым органическим материалом.

Размещение смеси может быть осуществлено вручную, при помощи канавокопателя или экскаватора, автоматически посредством шнекового конвейера или ленточного транспортера. Размещение жидкости может быть осуществлено путем наливания, подачи насосом, конвейером или самотеком (например, слив через сифон).

В качестве топлива для производства водорода посредством неполного сжигания способами, описанными в настоящем документе, могут быть использованы органические материалы множества типов. Примерами органических материалов, для которых способы настоящего изобретения являются особенно эффективными, являются смеси углеводородов, такие как каменный уголь, каменноугольный деготь и креозот, измельченные покрывки, сельскохозяйственные отходы, углеводороды нефти и избыточный ил. Описываемые способы особенно хорошо подходят для органических жидкостей и органических суспензий.

Точно так же, многие типы органических материалов могут быть использованы в качестве топлива для извлечения ценных неорганических материалов посредством неполного сжигания способами, описываемыми в настоящем документе. Примерами органических материалов, для которых эти способы являются особенно эффективными, являются биологические твердые вещества. Описываемые способы особенно хорошо подходят для извлечения неорганических материалов из органических жидкостей и органических суспензий.

На фиг. 2 показан другой вариант осуществления изобретения, в котором смесительный или реакционный резервуар 21 содержит закрепленную или сыпучую пористую матрицу 22, в которую добавляют (23) органический материал и/или катализатор с целью создания смеси органического материала, катализатора и материала пористой матрицы. В конкретных вариантах осуществления изобретения, в которых сжигают жидкий или полужидкий органический материал, смесь образуется по мере того, как органический материал просачивается между частицами матрицы. В тех вариантах осуществления изобретения, в которых пористая матрица является сыпучей, смешивание может быть ускорено при помощи смесительного устройства, как описано в настоящем документе. Также возможно добавление твердых органических отходов к сыпучей пористой матрице в смесительном или реакционном резервуаре и последующее создание смеси при помощи смесительного устройства.

Смесительное устройство может представлять собой механическую мешалку 12, такую как шнек, червяк или другие вращающиеся устройства. Смешивание также может быть осуществлено посредством вибрации или вращения (опрокидывания) самого резервуара. Смешивание также может осуществляться пассивно путем добавления жидкого органического материала к пористой матрице в резервуаре и выдерживания для естественного диспергирования под действием силы тяжести или капиллярного эффекта или путем нагнетания под давлением снизу резервуара и заполнения порового пространства матрицы по мере того, как материал перемещается в верхнюю часть резервуара. Органический материал может быть добавлен к пористой матрице в форме потока текучей среды по трубе, каналу или другому передаточному средству.

Процесс смешивания может происходить в том же резервуаре, что и процесс неполного сжигания, в непрерывном, периодическом или полупериодическом режиме или осуществляться в отдельном, специальном смесительном резервуаре.

Добавление материала матрицы 23 может быть проведено вручную, при помощи канавокопателя или экскаватора, или автоматически посредством шнекового конвейера или ленточного транспортера. Конвейерная система может представлять собой шнековый конвейер или ленточный транспортер, идущий от смесительного резервуара до реакционного резервуара и от реакционного резервуара до отвала матричной фазы почвы. Конвейер для смеси может представлять собой шнековый конвейер или любое

другое механическое конвейерное устройство или механизм сбрасывания, обеспечивающий прохождение обрабатываемого материала через реакционный резервуар под действием силы тяжести.

В некоторых вариантах осуществления изобретение включает соединение органического материала с пористой матрицей с получением пористой смеси. В некоторых описываемых вариантах осуществления изобретения соединение происходит, когда накопитель органического материала представляет собой наземный резервуар. Однако, также возможна реализация вариантов осуществления изобретения, в которых органический материал находится в подземном накопителе (т.е., ниже поверхности земли) в полости, такой как отстойник или бассейн. На фиг. 3 показан вариант осуществления изобретения, в котором накопитель представляет собой отстойник 31 органического материала. В отстойнике имеется некоторый объем твердого, полутвердого или жидкого органического материала 32, в который добавляют материал пористой матрицы и/или катализатора 33 и смешивают при помощи смесительного устройства 34 с целью получения смеси органического материала, катализатора и материала пористой матрицы. Примером отстойника 31 органического материала может служить облицованная или необлицованная яма, переоборудованный бассейн или естественное углубление, используемое для накопления и хранения органических отходов 32. Следует понимать, что порядок добавления не имеет значения. Также предусматриваются варианты осуществления изобретения, в которых отстойник сначала заполняют материалом пористой матрицы и органическим материалом, а катализатор добавляют после. В других вариантах осуществления изобретения отстойник сначала заполняют катализатором, а материал пористой матрицы и органический материал добавляют после. В любом случае, в подземном пространстве образуется смесь, пропорции которой позволяют осуществлять неполное сжигание, производство экономически ценных газов или извлечение ценных неорганических материалов.

Предусматриваются другие варианты осуществления изобретения, в которых накопление органических отходов происходит на поверхности земли в отвале или массиве матрицы. На фиг. 4 показан такой вариант осуществления изобретения, в котором отвал 42 материала матрицы лежит на поверхности земли или искусственной конструкции 41, и в него добавляют органический материал и/или катализатор 43. Смесительное устройство 44 может быть использовано для организации циркуляции органического материала и/или катализатора и создания смеси. Отвал матрицы может быть либо свободностоящим, либо поддерживаемым дополнительными структурами. Например, для обрамления отвала могут использоваться стенки.

Примером отвала 42 матрицы может служить отвал материала, изымаемого для создания углубления, отвал загрязненного материала, снятого в ходе реализации стратегии рекультивации какого-либо участка, или запас гранулированного материала. Органический материал может быть добавлен или смешан с отвалом матрицы путем наливания органического материала на поверхность отвала матрицы через находящуюся под давлением трубу, канал или передаточное устройство или самотеком, запахан в отвал матрицы при помощи почвофрезы или культиватора, смешан при помощи канавокопателя, экскаватора или грунтосмесительных/буровых установок.

На фиг. 5 показана смесь органического материала и пористой матрицы, включающая твердые частицы 51, непрерывные или дискретные комья, куски, ступки или капли органического материала 52 и катализатора 53, расположенные в поровом пространстве 54 пористой матрицы. Внедрение горючего материала в пористую матрицу позволяет энергии, выделяющейся в ходе экзотермической реакции горения, оставаться в системе, поэтому реакция становится самоподдерживающейся. Как указано выше, при извлечении ценных неорганических материалов для горения органического материала в процессе неполного сжигания присутствие катализатора 53 обычно не требуется.

Возможны такие варианты осуществления изобретения, в которых катализатор 53 присутствует на поверхности или внутри твердой частицы 51 и может отсутствовать в поровом пространстве 54 пористой матрицы. Возможны дополнительные варианты осуществления изобретения, в которых органический материал 52 также является твердой частицей 51 и может отсутствовать в поровом пространстве 54 пористой матрицы.

Хотя принцип рециркуляции тепла несложен, его практическое применение требует соблюдения баланса между многими переменными, обеспечивающего эффективную, управляемую интенсивность горения (т.е., поддержание неполного сжигания) и управляемую скорость образования продукта. Конкретными параметрами пористой матрицы, которые могут нуждаться в оптимизации, являются размер частиц, размер пор, проницаемость и минералогический состав пористой матрицы. Конкретными параметрами органического материала, которые могут нуждаться в оптимизации, являются химический состав, вязкость, плотность, летучесть и смачиваемость. Конкретными параметрами катализатора, которые могут нуждаться в оптимизации, являются тип катализатора, площадь поверхности и концентрация в смеси.

Конкретными параметрами системы сжигания, которые могут нуждаться в оптимизации, являются интенсивность предварительного нагревания, длительность предварительного нагревания, расход окислителя во время воспламенения, расход окислителя после воспламенения, давление воздуха и содержание окислителя.

В некоторых вариантах осуществления изобретения, как было обнаружено, следующие материалы

пористой матрицы образуют особенно удачные смеси с органическими материалами: песок, гравий, керамические бусины, пористые металлы, пористая керамика, каменный уголь, древесный уголь и стеклянные бусины. Эти материалы при надлежащем размере частиц обладают высоким отношением площади поверхности к объему, поэтому достаточное количество тепла, выделяющегося в процессе горения, поглощается и удерживается материалом матрицы, так что тепло, накопленное в материале матрицы, доступно для поддержания дальнейшего горения органического материала. Материал матрицы может быть дополнительно охарактеризован с точки зрения достаточности порового пространства для приема органического материала, смешиваемого с ним, и поверхностью, формой и параметрами неоднородности, от которых зависит прохождение воздуха через поровое пространство.

Для иницирования неполного сжигания необходим как источник тепла для начала горения, так и источник окислителя для начала и поддержания горения. На фиг. 6 показан реакционный резервуар 61, в котором осуществляют сжигание, заключающий в себе смесь органического материала, пористой матрицы и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатора 62. Окислитель подают в реакционный резервуар из источника 63 окислителя через впускное отверстие 64 для окислителя. Впускное отверстие для окислителя может представлять собой единственное отверстие в реакционном резервуаре, либо может включать коллектор со множеством отверстий, размещенный внутри реакционного резервуара. На чертеже показано два разных источника тепла, которые могут использоваться либо по отдельности, либо в сочетании. Например, источник 65 тепла может быть помещен на одной линии с подаваемым окислителем с целью конвективного нагревания смеси. Источники для конвективного нагревания также могут быть размещены в реакционном резервуаре или во внутреннем пространстве реакционного резервуара. Кроме того, внутренний источник 66 тепла может быть размещен в реакционном резервуаре с целью нагревания посредством теплопроводности или нагревания излучением для воспламенения и поддержания неполного сжигания. Как показано на фиг. 6, внутренний источник нагревания посредством теплопроводности или нагревания излучением может находиться в нижней части реакционного резервуара, чтобы фронт горения распространялся снизу вверх. Дополнительные источники нагревания посредством теплопроводности могут быть размещены во внутреннем пространстве и/или вдоль стенок реакционного резервуара для иницирования горения на разных уровнях внутри смеси. Пары и продукты реакции горения, включая заданные газообразные продукты, такие как водород, могут улавливаться на выходе из реакционного резервуара 61 при помощи системы 67 улавливания паров и направляться (68) на использование или дальнейшую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, после сгорания органического материала будет оставаться смешанной с пористой матрицей. Зола может быть отделена от пористой матрицы различными способами, включая просеивание пористой матрицы, использование магнитного поля, перемешивание смеси или другие способы, а затем подвергнута обработке, направленной на извлечение ценных неорганических материалов.

Источник окислителя может представлять собой воздушный компрессор, вентилятор или пассивный источник, соединенный с реакционным резервуаром трубопроводом или системой трубопроводов с регулируемым или нерегулируемым давлением или расходом. Впускное отверстие для окислителя может представлять собой последовательность или одну секцию перфорированной трубы, отверстие или открытую полость (напорную камеру), предназначенные для распределения окислителя заданным образом по основанию смеси. Нагревательный элемент может представлять собой электрический кабельный нагреватель, электрический патронный нагреватель, электромагнитную нагревательную систему или излучательный трубчатый нагреватель, в который поступает извне и сгорает пропан или другое топливо.

Впускное отверстие для окислителя может представлять собой перфорированные пластины, экраны, перфорированные штанги из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала, перфорированные камеры из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала с фильтрами с проволочной обмоткой или со шелевидными отверстиями, установленные внутри резервуара. Нагревательные элементы могут представлять собой электрические резистивные нагреватели или излучательные нагреватели, установленные или размещенные внутри или вблизи впускных отверстий для воздуха, установленные в смеси, находящейся вблизи и окружающей впускные отверстия, или элемент, нагревающий воздух, проходящий через впускные отверстия в смесь.

В определенных вариантах осуществления изобретения окислитель представляет собой кислород, подаваемый как компонент окружающего воздуха. Реакцией управляют так, что прекращение подачи кислорода к фронту реакции прекращает реакцию. Увеличение или уменьшение расхода кислорода, поступающего к фронту реакции, также увеличивает или уменьшает скорость горения и, следовательно, скорость распространения фронта реакции, соответственно.

Следует понимать, что можно осуществлять контроль горения способами, известными специалистам в данной области, и определять количество кислорода, воздуха или другого окислителя, необходимое для поддержания неполного сжигания. Температуру горения обычно измеряют при помощи термомпар, которые могут быть размещены по всему объему сжигаемого материала.

Газы горения, водород и другие соединения, образующиеся в данном процессе, улавливают на выходе из реакционного резервуара или на поверхности смеси органического материала и материала пористой матрицы. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, может быть собрана при обра-

ботке пористой матрицы после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы от золы.

Как показано на фиг. 7, в вариантах осуществления настоящего изобретения могут использоваться накопители со множеством впускных отверстий для окислителя и множеством нагревательных элементов. На фиг. 7А показан вариант осуществления изобретения, в котором накопитель представляет собой отстойник, в котором имеется смесь органического материала, пористой матрицы 711 и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатора. Окислитель может быть подан в отстойник или отвал матрицы из источника 712 окислителя, который соединен со впускными отверстиями 713 для окислителя. Впускные отверстия для окислителя могут представлять собой скважины, пробуренные в достаточно твердой смеси. В качестве альтернативы, впускные отверстия для окислителя могут представлять собой перфорированные полые стержни, вставленные либо в твердую, либо в относительно жидкую смесь. Впускные отверстия для окислителя могут быть размещены в соответствии с общими размерами отстойника так, чтобы окислитель поступал в достаточном количестве и с достаточным расходом по всему отстойнику, тем самым, облегчая неполное сжигание в отстойнике. Точно так же, один или множество конвективных нагревательных элементов 714 может быть размещено на одной линии с подачей окислителя, чтобы инициировать неполное сжигание во множестве точек внутри отстойника. Дополнительно или в качестве альтернативы, множество нагревательных элементов 715 для нагревания смеси посредством теплопроводности, конвекции или излучения может быть расположено в скважинах или стержнях или в заполняющих материалах так, чтобы они находились внутри отстойника. Пары и продукты реакции горения, содержащие экономически ценные газы, такие как водород, могут улавливаться у поверхности отстойника со смесью органического материала, катализатора и пористой матрицы 711 при помощи системы 716 улавливания паров и направляться (717) на использование или последующую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, может быть собрана при обработке пористой матрицы 711 после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы от золы.

На фиг. 7В показан вариант осуществления изобретения, в котором накопитель представляет собой отвал 721 матрицы. Как и в предшествующем варианте, могут быть использованы и впускные отверстия для воздуха, и нагревательные элементы. Например, окислитель может быть подан в отвал органической матрицы из источника 722 окислителя, соединенного со впускными отверстиями 723 для воздуха. Впускные отверстия для воздуха могут представлять собой скважины, пробуренные в достаточно твердой смеси, или перфорированные полые стержни, вставленные либо в твердую, либо в относительно жидкую смесь. Впускные отверстия для воздуха могут быть размещены в соответствии с общими размерами отвала так, чтобы окислитель везде поступал в достаточном количестве и с достаточным расходом, тем самым, облегчая неполное сжигание во всем отвале. Точно так же, один или множество конвективных нагревательных элементов 724 может быть размещено на одной линии с подачей воздуха, чтобы инициировать неполное сжигание во множестве точек внутри отвала матрицы. Дополнительно или в качестве альтернативы, множество нагревательных элементов 725 для нагревания смеси посредством теплопроводности, конвекции или излучения может быть расположено в скважинах или стержнях или в заполняющих материалах так, чтобы они находились внутри отвала матрицы. Пары и продукты реакции горения, включая водород, могут улавливаться у поверхности отвала матрицы со смесью органического материала, катализатора и пористой матрицы 721 при помощи системы 726 улавливания паров и направляться (727) на использование или последующую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, может быть собрана при обработке пористой матрицы 721 после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы от золы.

На фиг. 8 показаны дополнительные варианты осуществления накопителей со впускными отверстиями для окислителя и нагревательными элементами. На фиг. 8А показан отстойник со смесью органического материала, пористой матрицы 811 и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатора. Окислитель подают в отстойник из источника 812 окислителя через впускное(ые) отверстие(я) 813 для окислителя внутри или под отстойником.

Впускные отверстия для окислителя могут включать множество точек входа в отстойник или, как показано на чертеже, устройство типа коллектора, размещенное в нижней части отстойника.

Нагревательный(е) элемент(ы) 814 может быть размещен на одной линии с подачей окислителя или под отстойником. Дополнительно или в качестве альтернативы, источник нагрева 815 посредством теплопроводности, конвекции или излучения также может находиться внутри отвала или под отвалом. Как и в предшествующем варианте, конкретное положение нагревательного(ых) элемента(ов) и впускных отверстий для окислителя может быть оптимизировано так, чтобы облегчить неполное сжигание данной смеси. Пары и продукты реакции горения, включая такие газы, как водород, могут улавливаться у поверхности отстойника со смесью органического материала, катализатора и пористой матрицы 811 при помощи системы 816 улавливания паров и направляться (817) на использование или последующую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, может быть собрана при обработке пористой матрицы 811 после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы от золы.

На фиг. 8В показан соответствующий вариант осуществления изобретения, в котором накопителем

является отвал матрицы. На фиг. 8В показан отвал матрицы со смесью органического материала, пористой матрицы 821 и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатора. Окислитель подают в отстойник из источника 822 окислителя через впускное отверстие 823 для окислителя внутри или под отвалом. Как описано в отношении вариантов осуществления изобретения для отстойников, возможно несколько конфигураций впускных отверстий для окислителя, включая множество точек входа или одно устройство типа коллектора. Нагревательный(е) элемент(ы) 824 может быть размещен на одной линии с подачей окислителя с целью нагревания путем конвекции. Дополнительно или в качестве альтернативы, нагревательные элементы 825 для нагревания смеси посредством теплопроводности, конвекции или излучения также могут находиться во множестве точек внутри отвала. Пары и газообразные продукты, такие как водород, могут улавливаться у поверхности отвала матрицы со смесью органического материала, катализатора и пористой матрицы 821 при помощи системы 826 улавливания паров и направляться (827) на использование или последующую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, может быть собрана при обработке пористой матрицы 811 после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы от золы.

Впускные отверстия для окислителя могут представлять собой перфорированные проталкиваемые штанги из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала, перфорированные камеры из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала с фильтрами с проволочной обмоткой или со шелевидными отверстиями, установленные горизонтально внутри отвала матрицы или отстойника. Впускные отверстия для окислителя также могут представлять собой перфорацию в конструкции, поддерживающей смесь. Нагревательные элементы могут представлять собой электрические резистивные нагреватели или излучательные нагреватели, установленные или размещенные внутри или вблизи впускных отверстий для окислителя, установленные в отвале матрицы, окружающем впускные отверстия для окислителя, или наземный элемент, нагревающий газообразный окислитель, проходящий через впускные отверстия для окислителя в отвал матрицы.

Варианты осуществления настоящего изобретения могут быть разработаны так, чтоб фронт горения распространялся по реакционному резервуару, отстойнику или отвалу матрицы. Фронтом горения можно управлять посредством нагревания или изменения направления потока воздуха так, чтобы он перемещался вверх или в сторону в любом направлении.

На фиг. 9 показано перемещение 91 фронта горения 92 через смесь органического материала, материала 93 пористой матрицы и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатора. В этих вариантах осуществления изобретения распространение фронта горения направлено вдоль направления потока 94 воздуха. По мере прохождения фронта горения через пористую матрицу, органический материал внутри фронта горения сгорает, а органический материал перед фронтом горения нагревается. Сжигание органического материала происходит практически полностью, и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, позади фронта остается область с пористой матрицей и катализатором 95, в других вариантах осуществления изобретения, позади фронта остается область с пористой матрицей и золой 95, в которой органический материал в результате неполного сжигания уменьшился в объеме. Пары и продукты реакции горения, включая водород, отводят при помощи системы 96 улавливания на выходе резервуара или с поверхности отстойника или отвала и направляют (97) на использование или последующую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, может быть собрана при обработке пористой матрицы 95 после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы от золы.

В дополнительных вариантах осуществления изобретения горючую смесь перемещают относительно фронта горения. На фиг. 10 показан реакционный резервуар 101, соответствующий такому варианту осуществления изобретения, в котором первый конвейер или шнековое устройство 102 используют для непрерывной или полунепрерывной подачи смеси органического материала, материала пористой матрицы и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатора 103 к псевдо-стационарному фронту 104 реакции неполного сжигания. Подачу смеси поддерживают при помощи конвейерной системы 102, транспортирующей предварительно приготовленную смесь органического материала, материала пористой матрицы и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатора 103 в реакционный резервуар. Фронт реакции неполного сжигания поддерживают путем добавления окислителя 105. Смесительное или конвейерное устройство 106 может быть использовано для продвижения смеси через реакционный резервуар. Хотя на чертеже показана винтовая мешалка, могут быть использованы устройства альтернативной формы (например, спиральные, лопастные) или сила тяжести. Смесительное устройство также может обеспечивать циркуляцию окислителя в смеси. У фронта горения органический материал смеси, по существу, расходуется в результате неполного сжигания 106. Образующийся твердый остаток, который может содержать катализатор и пористую матрицу или золу и пористую матрицу 107, отводят из реакционного резервуара в непрерывном или полунепрерывном режиме и транспортируют при помощи второй конвейерной системы 108 в форме смеси 109 катализатор/пористая матрица или зола/пористая матрица. Пары и продукты реакции горения, содержащие образовавшийся водород, отводят при помощи улавливающей системы 110 от выхода резервуара или поверхности отстойника или отвала и направляют (111) на использование или последующую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические

ские материалы, может быть собрана в ходе обработки твердого остатка после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы 107 от золы.

В определенных вариантах осуществления изобретения может быть использована закрепленная или полустационарная матрица. Вместо того, чтобы смешивать органический материал, пористую матрицу и, в некоторых вариантах осуществления изобретения, катализатор как таковые, в данных вариантах осуществления изобретения органическому материалу дают возможность просачиваться через слой закрепленной или полустационарной матрицы. Однако в некоторых вариантах осуществления изобретения с полустационарной матрицей просачивание может быть дополнено применением смесительного устройства.

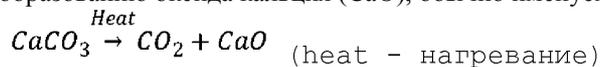
На фиг. 11 показан конкретный вариант осуществления изобретения с закрепленной или полустационарной пористой матрицей, которая, в определенных вариантах осуществления изобретения, включает катализатор. На чертеже показан реакционный резервуар 111 со слоем закрепленной или полустационарной пористой матрицы, которая, в определенных вариантах осуществления изобретения, включает катализатор 112, и в которую непрерывно или полунепрерывно подают органический материал (не показано). После создания смеси у фронта 113 реакции неполного сжигания может быть инициировано горение. Горение может быть инициировано при помощи нагревательных посредством теплопроводности, конвекции или излучения элементов, расположенных снаружи, на или внутри реакционного резервуара вблизи точки, в которой необходимо инициировать горение. Неполное сжигание может поддерживаться посредством добавления окислителя 114 через впускное отверстие 115 для окислителя. Фронт горения продвигается вдоль направления потока окислителя по смеси закрепленной или полустационарной пористой матрицы и органического материала. Положением фронта 113 реакции горения управляют посредством расхода окислителя 115, расхода органического материала, свойств смеси органического материала и материала пористой матрицы и рабочих параметров (например, расхода окислителя). По мере продвижения фронта горения органический материал сгорает. Ниже фронта горения остается пористая матрица, которая, в определенных вариантах осуществления изобретения, содержит катализатор, а в других вариантах осуществления изобретения содержит золу, включающую ценные неорганические материалы 116. Пары и продукты реакции горения, содержащие водород, отводят при помощи улавливающей системы 117 от выхода резервуара или поверхности отстойника или отвала и направляют (118) на использование или последующую обработку. Зола, содержащая ценные неорганические материалы, может быть собрана в ходе обработки пористой матрицы 116 после сжигания путем физического отделения материала пористой матрицы от золы.

Варианты осуществления изобретения, описанные выше, являются лишь примерами; специалистам в данной области станет очевидна возможность многочисленных изменений и модификаций. Предполагается, что все такие изменения и модификации входят в объем настоящего изобретения, определенный в любом из пунктов формулы изобретения.

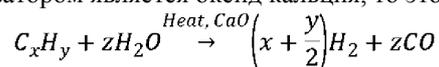
Пример 1.

Испытания неполного сжигания проводили с целью подтверждения образования водорода при неполном сжигании каменноугольной смолы, смешанной с почвой. Анализ содержания металлов в массе почвы показал наличие в почве кальция в количестве 24,9 вес.%, что является однозначным указанием на присутствие кальцита и/или оксида кальция. Кроме этого, провели рентгеноструктурный (XRD) анализ, подтвердивший, что анализируемый материал образован, преимущественно, из кальцита, как показано на фиг. 12A, 12B и 12C.

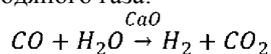
Кальцит является основной кристаллической структурой карбоната кальция и преобладающим компонентом большинства известняковых горных пород. Когда кальцит подвергают воздействию температуры более 800°C, происходит обратимое химическое превращение с высвобождением диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), приводящее к образованию оксида кальция (CaO), обычно именуемого известью:



Без связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что образование газообразного водорода (H<sub>2</sub>) из углеродсодержащих органических материалов происходит за две стадии в присутствии катализатора. Поскольку считается, что катализатором является оксид кальция, то это (i) паровой реформинг:



за которым следует (ii) конверсия водяного газа:



В данном случае, следовательно, катализатор образуется как продукт неполного сжигания. Каталитические свойства оксида кальция, образовавшегося при окислении кальцита из естественных источников, таких как известняк, были предметом предшествующих исследований, в ходе которых было показано, что оксид кальция выполняет роль каталитической поверхности для образования водорода из смолистых модельных соединений. Однако эти исследования были проведены в тщательно регулируемых и оптимизированных реакторах, заключенных в печь с целью поддержания оптимальной рабочей темпера-

туры во всей системе. Это отличается от примеров настоящей заявки, в которых тепло не подводится из внешнего источника, а, напротив, выделяется в ходе самой реакции неполного сжигания. Более того, все каталитические материалы в предшествующих исследованиях уже были обожжены до CaO до начала испытаний, а не образовывались на месте, как в примерах настоящей заявки. Смолы и пар также пропускали через систему с регулируемым расходом. Как таковые, предшествующие исследования не предполагали оценки соответствия процесса неполного сжигания технологическим, термическим и химическим требованиям обжига кальцита, парового реформинга и конверсии водяного газа одновременно. Кроме того, и это так же важно, предшествующие исследования не дали никаких указаний на то, может ли неполное сжигание быть самоподдерживающимся и обеспечивать образование ценных газообразных продуктов, таких как водород.

Испытания неполного сжигания, о которых сообщается в настоящей заявке, показали, что в надлежащих условиях при неполном сжигании может быть достигнута температура более 1000°C. При такой высокой температуре содержащийся в почве кальцит может превращаться в оксид кальция на месте, таким образом, образуя катализатор, необходимый для образования водорода в ходе неполного сжигания.

Испытания по производству водорода при неполном сжигании проводили в колонне из нержавеющей стали длиной 60 см и диаметром 16 см с размещенными на оси с шагом 3,5 см термопарами (типа K, Omega Ltd.). Колонна была изолирована слоем минеральной ваты толщиной 5 см и установлена на основании, снабженном спиральным резистивным нагревателем (Watlow Ltd.) 450 Вт, 120 В, регулируемым посредством однофазного регулируемого источника питания (STACO Energy Products) 120 В переменного тока, и распределителем воздуха. Воздух нагнетали в систему для инициирования и управления реакцией неполного сжигания через распределитель воздуха, которым управляли при помощи блока управления массовым расходом (FMA5400/5500 Series, Omega Ltd.). Основание заполнили чистым, крупным песком (№12, Bell & Mackenzie Co.), которым были покрыты нагреватель и распределитель воздуха. Затем смесь каменноугольный деготь/почва разместили в колонне, начиная от уровня на 1 см выше резистивного нагревателя и заканчивая высотой 15 см. Ее накрыли слоем 10 см чистого крупного песка. Образцы выбросов отбирали из потока газа в силиконовый контейнер и анализировали на присутствие водорода (H<sub>2</sub>), летучих органических соединений (volatile organic compounds - VOC), O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, и углеводородов C1-C4 в TestAmerica Laboratories Ltd. На фиг. 13 показана экспериментальная установка.

Испытание проводили путем предварительного нагревания смеси почва/каменноугольный деготь до тех пор, пока первая термопара не фиксировала температуру 400°C. Затем начинали нагнетать воздух с расходом, обеспечивающим инициирование и поддержание реакции неполного сжигания. В этом испытании использовали расход воздуха 40 л в минуту. После запуска реакции неполного сжигания нагреватель отключали, и реакция продолжалась в самоподдерживающемся режиме. Подачу воздуха продолжали до тех пор, пока реакция не затухала самопроизвольно из-за того, что был достигнут слой чистого песка, и весь органический материал израсходован.

На фиг. 14 представлен профиль температуры в колонне как функция времени. Достигнут пик температуры реакции неполного сжигания, равной 1128°C, при которой возможно превращение кальцита в оксид кальция, а также подвод тепловой энергии, достаточной для парового реформинга.

Аналитические результаты, полученные для образца выбросов, показали, что в ходе неполного сжигания водород образовывался с объемной долей 3,8% об./об. Некоторые результаты анализа выбросов данного эксперимента представлены на фиг. 15.

#### Пример 2.

Испытание неполного сжигания, демонстрирующее извлечение золы, содержащей ценные неорганические материалы, из биологических твердых веществ водоочистой станции, проводили в соответствии с принятыми методиками испытаний, изложенными в Pironi et al., 2011; Switzer et al., 2009; Yermán et al., 2015. Колонна из нержавеющей стали высотой 60 см и диаметром 15 см опиралась на основание, снабженное спиральным резистивным нагревателем (450 Вт, 120 В, Watlow Ltd.) и нагнетательным трубопроводом для подачи воздуха. Шестнадцать термопар (тип K, Omega Ltd.) были вставлены горизонтально по центру колонны с шагом 3,5 см по высоте колонны с целью измерения температуры. Нагреватель был соединен с однофазным регулируемым источником питания (STACO Energy Products), вся колонна была изолирована слоем минеральной ваты толщиной 5 см (McMaster Carr), что типично для исследования неполного сжигания и нужно для уменьшения потерь тепла вовне, связанных с масштабом экспериментальной установки (Switzer и др., 2009). Устройство поместили на весы (KCC150, Mettler Toledo) для измерения убыли массы в реальном режиме времени. Выбросы подвергали анализу с целью определения объемной доли монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода при помощи газоанализатора (MGA3000C, ADC). Весы, термопары и газоанализатор были соединены с регистратором данных (Multifunction Switch/Measure Unit 34980A, Agilent Technologies) и персональным компьютером, регистрирующими все показания каждые две секунды. Чистым песком засыпали нижнюю часть колонны так, чтобы он покрывал распределитель воздуха и нагреватель. Крупный песок (№12, Bell & Mackenzie Co. средний диаметр зерен 0,88 мм, коэффициент неоднородности 1,6) и биологические твердые вещества, механически смешанные в трех порциях, загрузили в колонну над основанием до высоты 40 см тремя

одинаковыми слоями. Сверху поместили 15 см чистого песка.

Биологические твердые вещества получили из Центра контроля загрязнений в Greenway (Greenway Pollution Control Centre) (London, Ontario, Канада). В Greenway используют типичную технологию обработки сточных вод, в соответствии с которой в ходе первичного отстаивания удаляют способные оседать твердые материалы (первичный ил). При вторичном отстаивании оседает избыточный активный ил, после чего проводят аэробное сбраживание и сгущение либо путем флотации растворенным воздухом, либо во вращающихся барабанных загустителях. Соединенные первичный ил и избыточный активный ил обезвоживают путем центрифугирования с полимерной добавкой. Образцы всех биологических твердых веществ, использованных в настоящем исследовании, отбирали после этой заключительной технологической стадии. Начальное влагосодержание и содержание золы в биологических твердых веществах определяли в соответствии с методом EPA 1684 (U.S. EPA, 2001) для оценки потенциального количества золы, которое может быть извлечено после неполного сжигания.

После размещения смеси песок/биологические твердые вещества в экспериментальной установке, в смеси осуществляли однородное воспламенение, которое начинали с предварительного нагревания, для этого включали нагреватель без подачи воздуха до тех пор, пока температура, регистрируемая первой термопарой (2 см над нагревательным элементом), не достигала 200°C. Затем начинали подачу воздуха, регулируемую при помощи блока управления массовым расходом (FMA5400/5500 Series, Omega Ltd.), соединенным с лабораторным источником сжатого воздуха с комнатной температурой.

При поступлении кислорода, содержащегося в потоке воздуха, начиналось неполное сжигание. Когда самой нижней термопарой регистрировался пик температуры, нагреватель выключали. Последующее горение поддерживалось за счет энергии, выделяемой биологическими твердыми веществами при продвижении фронта горения вверх. За исключением неэффективности нагревателя, резистивный нагреватель обеспечивал удельный тепловой поток, приблизительно, 408 Вт (3,4 А при 120 В). Длительность предварительного нагревания составляла от 1 до 4 ч в зависимости от влагосодержания твердых биологических веществ и массового отношения песок/твердые биологические вещества. Подачу воздуха продолжали до затухания реакции, после чего колонну охлаждали до комнатной температуры.

После охлаждения песок извлекали из колонны и просеивали с целью отделения крупного песка от неорганической золы, образовавшейся из твердых биологических веществ в результате реакции неполного сжигания. Зола подвергали анализу с целью оценки количества ценных поддающихся извлечению материалов относительно количества подвергнутого неполному сжиганию ила.

Описанная выше методика эксперимента позволила отделить ценные неорганические материалы от органических твердых веществ способом неполного сжигания. В описанное выше могут быть внесены различные модификации, не выходящие за рамки существа и объема настоящего изобретения. Например, хотя описанная выше методика эксперимента предусматривает распространение фронта горения вертикально вверх, распространение также может быть организовано горизонтально или в любом другом направлении путем изменения места воспламенения и направления потока воздуха в смеси.

Описанные выше варианты осуществления изобретения являются лишь примерами; специалистам в данной области станет очевидна возможность многочисленных изменений и модификаций. Понимается, что все такие изменения и модификации входят в объем настоящего изобретения, определенный в любом из пунктов формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства и улавливания газа путем неполного сжигания органического материала, где способ включает

создание пористой смеси, содержащей органический материал и образование пористой смеси, содержащей органический материал и по меньшей мере одно из добавленного катализатора или добавленного предшественника катализатора, где добавленный катализатор, если он присутствует, ускоряет производство газа, но сам не расходуется во время производства газа, и где добавленный предшественник катализатора, если он присутствует, превращается в катализатор, где образованный из предшественника катализатор ускоряет производство газа, но сам не расходуется во время производства газа;

нагревание по меньшей мере части смеси;

пропускание через смесь окислителя с тем, чтобы инициировать самоподдерживающееся неполное сжигание смеси и образование газа,

при этом предшественник катализатора, если он присутствует, превращается в образованный из предшественника катализатор за счет тепла от неполного сжигания; и

улавливание газа.

2. Способ по п.1, в котором органический материал выбран из группы, состоящей из жидкости, суспензии, полутвердого материала, твердого материала и их смесей.

3. Способ по любому из пп.1-2, в котором пористая смесь дополнительно включает пористую матрицу, и органический материал является жидкостью.

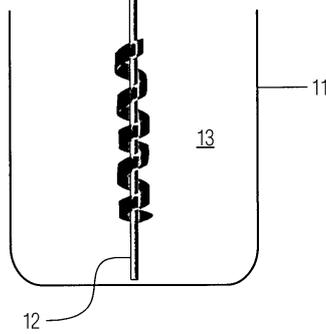
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором газ представляет собой водород.

5. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий организацию распространения горения в направлении от точки инициирования неполного сжигания.

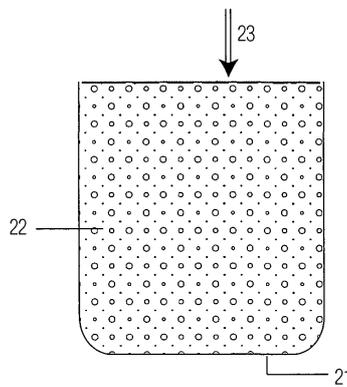
6. Способ по п.1, в котором компоненты пористой смеси соединяют в реакционном резервуаре, отвале или отстойнике.

7. Способ по п.1, дополнительно включающий непрерывную подачу по меньшей мере одного из компонентов пористой смеси в зону неполного сжигания.

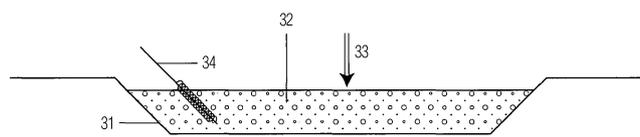
8. Способ по п.1, в котором создание смеси включает периодическую подачу по меньшей мере одного из компонентов пористой смеси в резервуар.



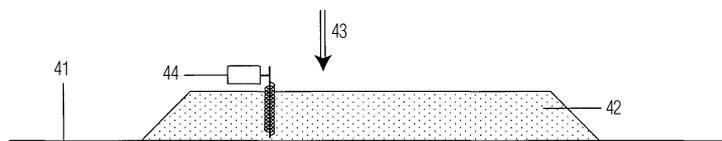
Фиг. 1



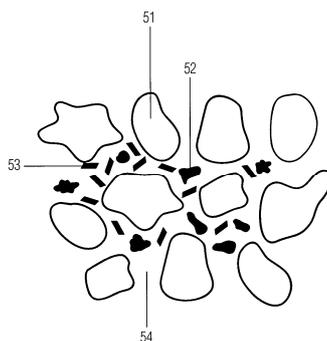
Фиг. 2



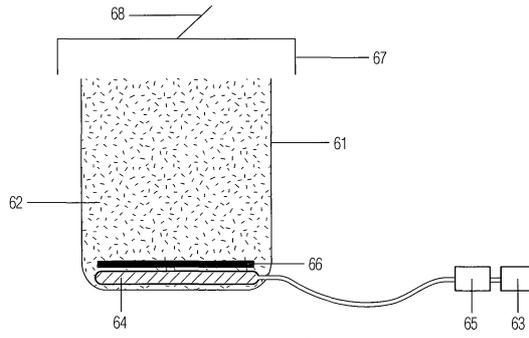
Фиг. 3



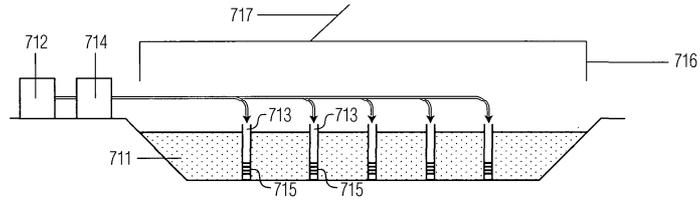
Фиг. 4



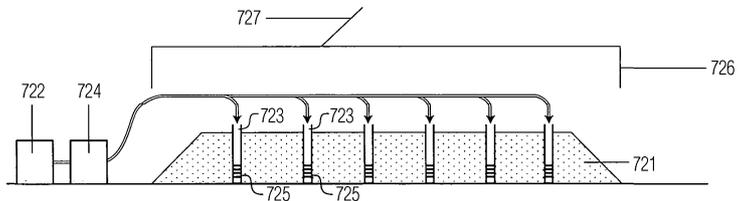
Фиг. 5



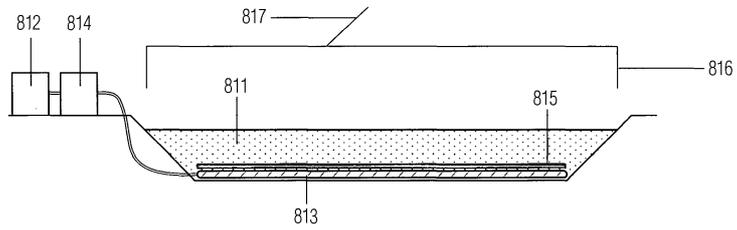
Фиг. 6



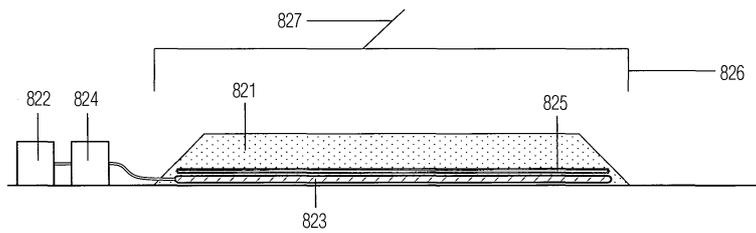
Фиг. 7А



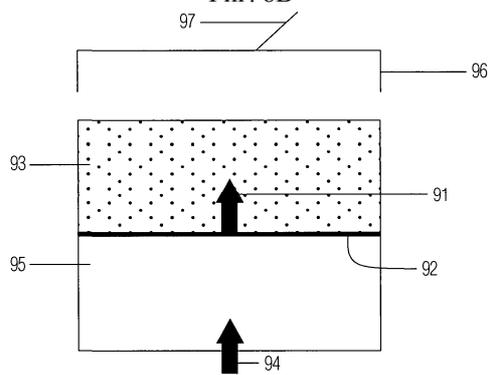
Фиг. 7В



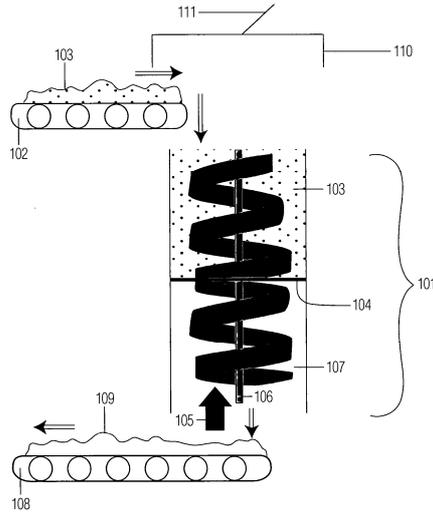
Фиг. 8А



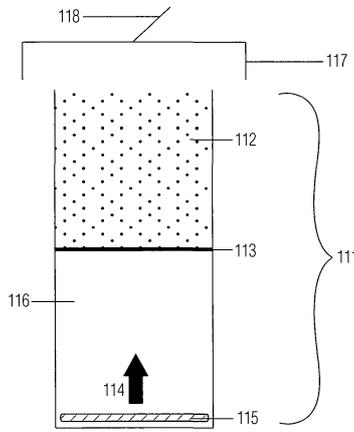
Фиг. 8В



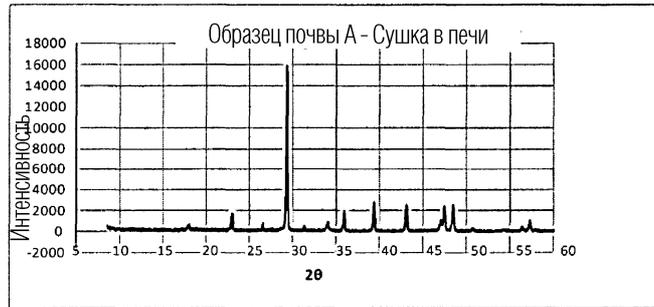
Фиг. 9



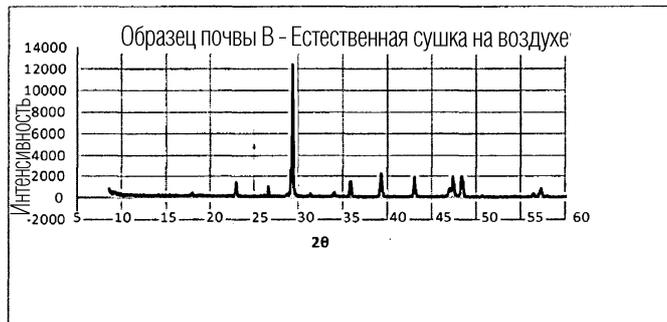
Фиг. 10



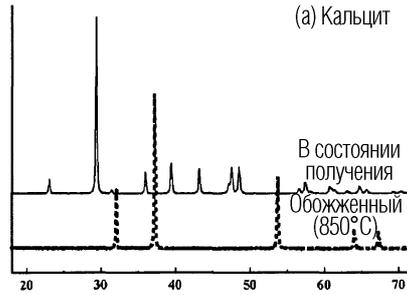
Фиг. 11



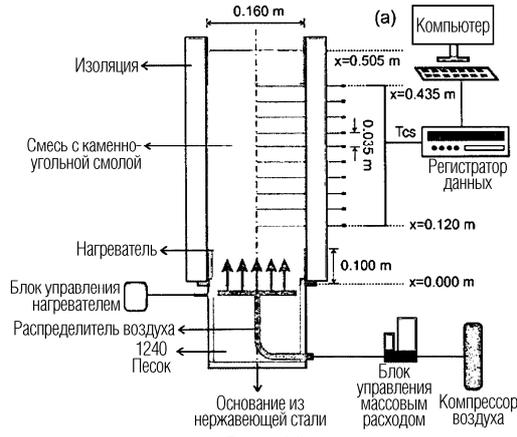
Фиг. 12А



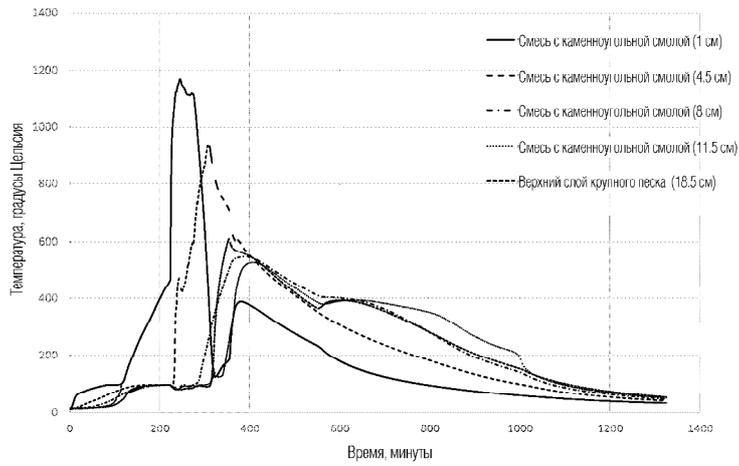
Фиг. 12В



Фиг. 12С



Фиг. 13



Фиг. 14

Воздушный газохроматографический анализ летучих органических соединений методом D1946, % об./об.	% об./об.	
	Результат	Предел обнаружения метода
Воздушный анализ методом D1946		
Диоксид углерода (термокаталитический детектор)	11	0,033
Монооксид углерода	1,4	0,0031
Этан	0,14	0,000033
Этилен	0,058	0,000035
Водород	3,8	0,0089
Метан (пламенно-ионизационный детектор)	не регистр.	
Кислород	8,4	0,023
Пропан	0,034	0,000036
Пропен	0,042	0,000033

Фиг. 15



Фиг. 16



Фиг. 17

