(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202092615 (13) A1

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
**2021.02.01**

(22) Дата подачи заявки
**2019.05.02**

(51) Int. Cl. ***B01D 53/62*** (2006.01)
***B01D 9/00*** (2006.01)
***B01J 19/24*** (2006.01)
***C01F 11/18*** (2006.01)

## (54) ДОЛГОВРЕМЕННОЕ ХРАНЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

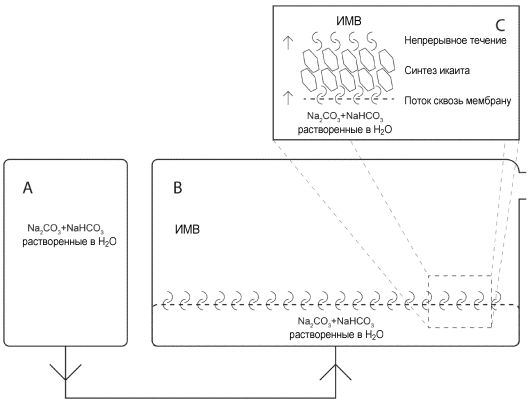
(31) **18170406.5**
(32) **2018.05.02**
(33) **EP**
(86) **PCT/EP2019/061254**
(87) **WO 2019/211381 2019.11.07**

(71) Заявитель:
**КЛАЙМЕЙТ СОЛЮШНЗ АПС (DK)**

(72) Изобретатель:
**Трамп Эрик (DK)**

(74) Представитель:
**Медведев В.Н. (RU)**

(57) Раскрывается способ быстрого и экономичного приготовления кристаллов икаита. Данный способ содержит взаимодействие щелочного водного раствора, который содержит ионы карбоната и бикарбоната, с водным раствором, который содержит $Ca^{2+}$, при температуре, не превышающей 15°C, где контакт между щелочным водным раствором и водным раствором происходит на проницаемой или пористой поверхности, через которую один из растворов подают в другой со скоростью потока, облегчающей образование кристаллов икаита. Также раскрывается система для выполнения данного способа приготовления икаита. Данные способ и система обеспечивают экономичное и эффективное средство для захвата и сохранения диоксида углерода.




202092615 A1

202092615 A1

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-565466EA/061

## ДОЛГОВРЕМЕННОЕ ХРАНЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение касается области чистых технологий. В частности, настоящее изобретение касается области снижения $CO_2$ в окружающей среде, захвата $CO_2$ и хранения $CO_2$ в стабильном твердом продукте.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Есть общее согласие в том, что происходит глобальное изменение климата, и свидетельства показывают, что основной причиной этого являются антропогенные выбросы парниковых газов в атмосферу.

Диоксид углерода ($CO_2$) является парниковым газом, поглощающим тепло из солнечного излучения в атмосфере. Увеличивающиеся уровни $CO_2$ и других парниковых газов выделяются в атмосферу и приводят к увеличению глобальных температур, а также подкислению океанов. $CO_2$ главным образом выделяется из-за человеческой активности, такой как сжигание ископаемого топлива, промышленная активность и сокращение лесов, а также из-за природных вкладов, таких как, например, вулканические извержения и биологическое дыхание. Продолжающееся увеличение уровней атмосферного $CO_2$ привело к глобальному изменению климата, включая более высокие глобальные температуры. Так как из-за увеличенных уровней $CO_2$ растет температура, меняются глобальные характеристики погоды, вызывая более сильные штормы в тропиках, ветры, обильные дожди и таяние ледяных шапок, приводящее к увеличению уровня моря, если упоминать некоторые последствия.

Кроме того, поглощение увеличенного уровня атмосферного $CO_2$ океанами снижает уровни pH, причиняя ущерб многим важным морским экосистемам. Подкисление океана, например, влияет на коралловые рифы во всех тропиках, и, так как рифы представляют источник пищи для миллионов людей, а также являются предметами индустрии на миллионы долларов, включая рыболовство и туризм, сообщества, а также природные экосистемы очень уязвимы к воздействию увеличенных уровней $CO_2$.

Последствия глобальных изменений климата, уже наблюдаемые, а также прогнозируемые, являются очень суровыми и увеличили обширную научную, публичную и политическую осведомленность, приводя к глобальным усилиям по борьбе с изменением климата, направленной на снижение выбросов $CO_2$, остановку или даже обращение глобальных изменений климата. Международные политические соглашения сейчас добиваются ускорения и интенсификации действий и инвестиций, необходимых для устойчивого низкоуглеродного будущего.

Кроме ограничения количества $CO_2$, выделяемого в атмосферу, также были проделаны большие исследования и многочисленные усилия на захват и сохранение $CO_2$. Несколько компаний сейчас имеют разработанные системы, выполняющие прямой захват углерода из атмосферы. Однако $CO_2$ в большинстве случаев сохраняется в виде сжатого

газа и повторно применяется в промышленности, что заканчивается его повторным выделением в атмосферу. Другие попытки были сделаны для сохранения захваченного $CO_2$ путем изоляции в геологических формациях, причем недостатком является высокое потребление энергии и опасность утечки газов обратно в атмосферу.

Икаит ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$), гидратированная форма кальцита, представляет собой минерал, который существует в уникальных туфовых колоннах в Икка-фьорде в юго-западной Гренландии. Синтез икаита был ранее выполнен в лабораторном масштабе, однако только в небольших количествах, на протяжении длительных периодов времени и давал только очень небольшие кристаллы размером порядка 20-100 мкм. Синтез выполняли главным образом, чтобы изучить свойства природных систем, где имеется икаит, и выполняли различными путями путем быстрого смешения растворов, прямого или путем погружения в непрерывно перемешиваемый раствор. Иногда эти смеси оставляли, чтобы позволить протекать кристаллизации в течение недель или месяцев, обычно всегда получая низкий выход икаита в форме очень небольших кристаллов. Однако к настоящему моменту не было возможно получать икаит в количествах и условиях, которые делают реалистичным практическое использование икаита для каких-либо целей. Эти предыдущие исследования получения икаита смотри, например, в Hu Y-B et al. (2014), Marine Chemistry **162**: 10-18 и Stockmann G et al. (2018), Applied Geochemistry **89**: 11-22.

US 2016/0121298 раскрывает способ получения карбонатного материала, изолирующего $CO_2$, в котором источник двухвалентных катионов (такой как жидкость, содержащая $Ca^{2+}$) вводят в текущую водную жидкость, содержащую бикарбонат или карбонат. US 2016/0121298 не упоминает каких-либо конкретных этапов или параметров способа для приготовления икаита в противоположность другим карбонатным соединениям.

ЦЕЛИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью вариантов осуществления данного изобретения является обеспечить способы и средства для приготовления икаита и кальцита так, чтобы облегчить снижение диоксида углерода из выбросов или атмосферного диоксида углерода.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящим изобретателем было обнаружено, что с помощью простого и экономически привлекательного способа можно приготовить большие количества икаита с беспрецедентной до настоящего момента скоростью. Кроме того, было обнаружено, что икаит может быть приготовлен из водных растворов, где растворено заметное количество карбоната и бикарбоната, производного из диоксида углерода. Таким образом, представленная здесь технология дает существенно большие кристаллы икаита, чем наблюдали ранее, и, тем самым, обеспечивается простое средство захвата газообразного диоксида углерода. Поэтому в самом общем аспекте настоящее изобретение касается применения икаита в качестве средства хранения/снижения диоксида углерода. Для этой цели настоящее изобретение обеспечивает ряд практических решений для быстрых и

надежных способов получения икаита.

Настоящее изобретение отходит от других путей синтеза икаита, так как разработанный способ получения икаита, подробно описанный ниже, применяет другой подход, чем было ранее, и дополнительно целью сохранения $CO_2$ в конечном продукте являются икаит, кальцит или другие формы $CaCO_3$ для долговременного захвата углерода и удаления $CO_2$. Преимуществом хранения $CO_2$ с икаитом в качестве промежуточной формы является малая энергия, требуемая для кристаллизации икаита, а также последующего превращения в кальцит, и, тем самым, очень экономичный путь достижения долговременного сохранения $CO_2$.

Данное изобретение опирается на создание химического градиента между двумя слоями, где один слой является раствором, обеспеченным, например, в формулах 1-5 в примерах, а другой представляет собой ИМВ (искусственную морскую воду) или аналогичный водный раствор. Таким образом, настоящее изобретение направлено на создание постоянной микросреды, где растворы бикарбоната/карбоната смешиваются с ИМВ, давая кристаллы, значительно большие, чем в любых ранних экспериментах, где синтетические кристаллы икаита были в интервале 20-40 мкм; где способ данного изобретения дает большие синтетические кристаллы икаита разного размера, часть >2 мм, большинство <1-1,5 мм, и часть очень маленькие <100 мкм. Регулируемое смешение, которое создает это химическое расслоение, также обеспечивает оптимальную границу контакта, позволяя более эффективное осаждение кристаллов и, следовательно, лучшее использование применяемых растворов.

Количество и размер кристаллов вместе со скоростью осаждения, достигаемые при использовании настоящего изобретения, сильно превосходят ранее достигавшиеся параметры. Таким образом, данный способ дает хорошую причину, чтобы внедрять данное изобретение в заводах для захвата $CO_2$, уже собирающих $CO_2$ из атмосферы, отходящих газов или других источников.

Таким образом, изобретенный способ приготовления икаита может осуществляться путем установления стационарной границы между щелочным водным раствором и (солевым) водным раствором (подробности смотри ниже). Было показано, что вместо непрерывного перемешивания двух растворов стационарная граница раздела обеспечивает среду, облегчающую образование кристаллов икаита. Но, так как два раствора, которые встречаются на границе раздела, полностью совместимы, согласно результатам, полученным изобретателем, большим преимуществом является подавать один из растворов в другой с малой скоростью через поверхность, которая разделяет два раствора, так как это будет поддерживать границу раздела, а также обеспечивать поверхность, на которой могут зарождаться и затем расти кристаллы. Понятно, однако, что данная поверхность не существенна для только приготовления кристаллов икаита - существенным признаком является поддержание стационарной границы раздела.

Следовательно, в первом аспекте настоящее изобретение касается способа приготовления икаита, содержащего взаимодействие щелочного водного раствора,

который содержит ионы карбоната и бикарбоната, с водным раствором, который содержит $Ca^{2+}$, при температуре, не превышающей 15°C, где контакт между щелочным водным раствором и водным раствором происходит на проницаемой или пористой поверхности, через которую щелочной водный раствор подается в водный раствор, или через которую водный раствор подается в щелочной водный раствор со скоростью потока, облегчающей образование кристаллов икаита. Фиг.6 представляет в схематичной форме один вариант осуществления, где проницаемая поверхность существует в форме мембраны.

Во втором аспекте данное изобретение касается способа сохранения/снижения диоксида углерода, содержащего приготовление щелочного водного раствора, определенного в первом аспекте данного изобретения, приведенном выше, путем добавления диоксида углерода в щелочную водную среду, затем приготовление икаита согласно способу в первом аспекте данного изобретения или приготовление кальцита или других карбонатных форм, приготовленных из упомянутого икаита, и последующее сохранение полученного икаита и/или карбонатных форм.

В третьем аспекте настоящее изобретение обеспечивает систему для приготовления икаита, содержащую

- по меньшей мере, один отсек для хранения щелочного водного раствора, который содержит карбонат и бикарбонат,

- по меньшей мере, один отсек для хранения водного раствора, который содержит $Ca^{2+}$,

- по меньшей мере, одну проницаемую или пористую структуру для разделения щелочного водного раствора и водного раствора, где упомянутая проницаемая или пористая структура позволяет подачу через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры 1) щелочного водного раствора в водный раствор или 2) водного раствора в щелочной водный раствор,

- механизм для принудительной подачи щелочного водного раствора или водного раствора через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры.

ПОДПИСИ К ФИГУРАМ

Фиг.1 показывает микроснимки синтезированного икаита.

Снимок А показывает поверхность проточной поверхности, покрытую кристаллами икаита.

Снимок В показывает крупный план кристаллов икаита, масштабный отрезок соответствует 1 мм. См. пример 1.

Фиг.2 показывает микроснимки синтезированного икаита.

Снимок А показывает поверхность проточной мембраны, покрытую кристаллами икаита.

Снимок В показывает крупный план кристаллов икаита, масштабный отрезок соответствует 1 мм. См. пример 2.

Фиг.3 показывает микроснимки синтезированного икаита.

Снимок A показывает поверхность проточной мембраны, покрытую кристаллами икаита.

Снимок B показывает крупный план кристаллов икаита, масштабный отрезок соответствует 1 мм. См. пример 3.

Фиг.4 показывает микроснимки синтезированного икаита.

Снимок A показывает поверхность проточной мембраны, покрытую кристаллами икаита.

Снимок B показывает крупный план кристаллов икаита, масштабный отрезок соответствует 1 мм.

Фиг.5 показывает изображения синтезированного икаита.

Снимок A показывает рукав, покрытый новыми синтезированными кристаллами икаита, масштабный отрезок соответствует 5 мм.

Снимок B показывает крупный план кристаллов икаита, масштабный отрезок соответствует 500 мкм.

Снимок C показывает крупный план кристаллов икаита, масштабный отрезок соответствует 500 мкм.

Снимок D показывает крупный план кристаллов икаита, масштабный отрезок соответствует 100 мкм.

Фиг.6 показывает схематичное изображение одного варианта осуществления системы по третьему аспекту данного изобретения.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

*Определения*

"Водный раствор" в настоящем контексте означает водный раствор со слабым или умеренно щелочным pH, который обычно будет содержать ионы кальция; часто водный раствор будет соляным водным раствором, т.е. водным раствором, содержащим NaCl в качестве основных солевых частиц. Примером (соляного) водного раствора является природная морская вода. Соленость имеет меньшую важность, чем pH и содержание ионов кальция. Следовательно, присутствие NaCl не обязательно в водном растворе, хотя это предпочтительно из-за легкого доступа к, например, природной морской воде. Следует заметить, что ионная сила водных растворов, используемых в настоящем изобретении, может регулироваться согласно необходимости, но предпочтительны величины, которые типичны для природной морской воды ($I \approx 0{,}7$ M).

Применяемое здесь выражение "щелочной водный раствор" означает водный раствор, который имеет щелочной pH и который должен содержать карбонатную/бикарбонатную буферную систему.

"Проницаемая или пористая поверхность" в настоящем контексте представляет собой поверхность, через которую щелочной водный раствор или водный раствор может подаваться в окружающий или соседний раствор. Точная форма и состав проницаемой или пористой поверхности не существенны. Например, она может быть образована из одной или нескольких сторон структуры, сделанной из пористого материала, такого как

пористая порода, пористый камень, пористый керамический материал, металлическая, резиновая или пластиковая поверхность, содержащая множество отверстий, мембранный материал и любой другой материал или структура, через которую раствор может вводиться и затем уходить, образуя границу раздела со вторым раствором, так как структура, содержащая данную поверхность, имеет существенно высокую гидравлическую проводимость, позволяя подавать жидкость через данную структуру через данную поверхность для контакта с другим раствором.

*Конкретные варианты осуществления изобретения*

Способ по первому аспекту изобретения

Как указано выше, первый аспект касается способа приготовления икаита (то есть: $CaCO_3 \cdot 6H_2O$), содержащего взаимодействие щелочного водного раствора, который содержит ионы карбоната и бикарбоната, с водным раствором, который содержит $Ca^{2+}$, при температуре, не превышающей 15°C, где контакт между щелочным водным раствором и водным раствором происходит на проницаемой или пористой поверхности, через которую щелочной водный раствор подается в водный раствор, или через которую водный раствор подается в щелочной водный раствор со скоростью потока, облегчающей образование кристаллов икаита.

Путем подачи какого-либо раствора через пористую поверхность для контакта с другим раствором достигается то, что может быть создана стационарная или квазистационарная граничная зона между двумя растворами, облегчающая формирование икаита в данной граничной зоне, обычно на пористой поверхности, но также на границе раздела, где существует градиент между двумя растворами. В этом контексте, важным признаком является то, что скорость потока раствора, подаваемого в другой раствор, тщательно регулируется (например, посредством насосной системы или путем использования силы тяжести) так, чтобы поддерживать граничную зону в течение продолжительного периода. Фактически, путем регулирования подачи раствора через пористую поверхность можно избегать образования отходов реагентов, гарантируя, что имеет место максимальное образование икаита на границе жидкости.

На практике также можно создавать необходимую граничную зону между двумя растворами путем установления слоев (страт) растворов, имеющих разные плотности - этот принцип известен, когда устанавливают градиент, например, сахарозы при выполнении дифференциального центрифугирования. В такой установке образование кристаллов икаита будет происходить на границе раздела между стратами, где концентрации реагентов оптимальны для образования икаита. Однако подача раствора через пористую поверхность является предпочтительной, так как эта технология облегчает то, что регулируемое количество раствора взаимодействует с другим раствором в течение времени простым образом, тогда как установление постоянных страт/слоев разной плотности труднее регулировать с точки зрения постоянного добавления реагентов. И, если используют систему, например, с параллельным ламинарным течением растворов, нельзя ожидать, что оптимальные условия реакции присутствуют по всей

длине зоны контакта между растворами.

Было обнаружено, что щелочной водный раствор, имеющий pH в интервале 8-12, обеспечивает лучшие результаты, и особенно pH предпочтительно может быть в интервале 8,5-11,5, например в интервале 9-11, и предпочтительно в интервале 9-10. Создание сильно буферизованного карбонатного/бикарбонатного раствора будет гарантировать, что эти условия удовлетворяются, но в случае, если желательно вводить диоксид углерода в раствор (например, путем аэрации раствора газом, обогащенным диоксидом углерода), следует позаботиться, что снижению pH есть противодействие - например путем добавления основания или путем использования дополнительных буферных систем, что может стабилизировать pH щелочного водного раствора.

Способ данного изобретения не зависит особенно от концентрации карбоната/бикарбоната в щелочном водном растворе - даже насыщенный раствор, содержащий данные два компонента в отношении, которое обеспечивает желаемый pH, будет эффективным, пока водный раствор включает в себя, по меньшей мере, стехиометрически достаточное количество ионов кальция. Растворимость бикарбоната в воде составляет 69 г/л при 0°C и 96 г/л при 20°C при давлении 1 бар, поэтому, если работать при окружающем давлении, максимальная концентрация бикарбоната не будет превышать ≈90 г/л. Однако в пределах объема настоящего изобретения выполнять данный способ при более высоких давлениях, позволяя более высокие концентрации бикарбоната и карбоната в щелочном водном растворе. Это, например, важно, если выполняют способ первого аспекта данного изобретения в природной морской воде на определенной глубине - на каждые 10 м погружения в морскую воду давление будет увеличиваться приблизительно на 1 бар, увеличивая растворимость карбоната и бикарбоната.

Обычно ионы карбоната и бикарбоната в щелочном водном растворе будут в основном в форме карбоната натрия и бикарбоната натрия, но следует понимать, что точная природа любой карбонатной или бикарбонатной соли имеет небольшую значимость для способа первого аспекта данного изобретения. При любой величине, вследствие щелочного pH щелочного водного раствора, есть избыток ионов бикарбоната относительно ионов карбоната в упомянутом растворе.

Что касается водного раствора, он обычно имеет pH>7,0, но в большинстве случаев этот раствор является только слегка щелочным: в этом контексте, pH природной морской воды является эффективным при выполнении способа данного изобретения. Следовательно, водный раствор предпочтительно имеет pH, который меньше чем 10, например меньше чем 9 и предпочтительно в интервале 7,5-8,5.

Как указано выше, для формирования икаита предпосылкой является то, что ионы кальция присутствуют, когда подается бикарбонат и карбонат - следовательно, водный раствор должен содержать необходимое количество, предпочтительно избыток, $Ca^{2+}$ относительно карбоната и бикарбоната в щелочном водном растворе.

В одном предпочтительном варианте осуществления первого аспекта данного изобретения (соляной) водный раствор является природной морской водой - с

экономической точки зрения это предпочтительно и привлекательно для многих практических установок, но это не исключает приготовление "искусственной морской воды", т.е. водных растворов, которые оптимизированы для этой цели.

Когда выбирают скорость взаимодействия между двумя растворами - т.е. путем регулирования подачи одного раствора в другой - формирование кристаллов облегчается. Обычно кристаллы будут зарождаться и затем расти на проницаемой или пористой поверхности. Следовательно, скорость подачи одного раствора в другой существенна для гарантии того, что формирование кристаллов будет продолжаться на границе раздела между двумя растворами.

Следует отметить, однако, что скорость течения следует поддерживать относительно низкой (ниже заданной скорости) до завершения зародышеобразования кристаллов икаита - после завершения зародышеобразования скорость потока может быть увеличена, так как кристаллы будут легко расти. В качестве альтернативы, пористая или проницаемая поверхность может снабжаться кристаллами икаита, которые уже были образованы (например, в предыдущем способе настоящего изобретения) - таким образом, этап относительно медленного введения формирования кристаллов можно обойти и данный способ можно выполнять непрерывно с высокой скоростью.

Что касается температуры, было представлено в Stockmann G et al. (2018), Applied Geochemistry **89**: 11-22, что икаит может кристаллизоваться при температурах до приблизительно 15°C, но считается, что меньшие температуры предпочтительны: обычно способ данного изобретения будет выполняться при температуре, не превышающей 14°C, например при температуре, не превышающей 13°C, 12°C, 11°C, 10°C, 9°C или 8°C. Однако оптимальные температуры для синтеза икаита варьируют с разными физико-химическими условиями, например, составом и концентрациями компонентов ИМВ, концентрацией растворов 1-3, заданной в примерах, pH растворов и парциальным давлением.

Приготовление щелочного водного раствора обычно будет содержать подачу газообразного $CO_2$ в карбонатный раствор, предпочтительно в раствор карбоната натрия или калия. В этом контексте, необходимо только гарантировать, что pH получаемого раствора не доходит до слишком низких pH - добавление отдельного основания или использование сильных вторичных буферов может обеспечить это.

В определенных практических вариантах осуществления способ данного изобретения можно выполнять в море (используя окружающую морскую воду в качестве водного раствора) - так как температура в морской воде варьирует по глобусу, но постоянно ниже при определенной глубине, данный способ в таких случаях выполняют на глубине, где окружающая температура не превышает 15°C или меньшей максимальной температуры, подробно обсуждаемой выше.

В преимущественных вариантах осуществления икаит затем превращают в кальцит или другие карбонатные формы - так как икаит является относительно летучим веществом, кальцит и другие формы карбоната кальция являются предпочтительными,

например, для длительного хранения. Превращение в кальцит или другие формы карбоната является относительно простым делом и по существу состоит из дегидратации икаита: ее можно выполнять путем нагрева икаита до температур выше, чем температура, при которой икаит был образован, и/или путем сушки икаита.

Наконец, способ первого аспекта данного изобретения будет обычно включать в себя дополнительный этап сохранения икаита и/или полученных карбонатных форм.

Таким образом, синтез икаита или кальцита можно выполнять путем регулируемого смешения раствора икаита в стоячей ИМВ или в дизайне, позволяющем течение ИМВ. Скорость течения раствора икаита и ИМВ можно затем подстраивать к конкретным конструкциям реакторов для оптимальной кристаллизации и эффективности.

Варианты осуществления 2$^{го}$ аспекта данного изобретения

Как будет понятно из вышесказанного, важный аспект данного изобретения относится к способу хранения/уменьшения диоксида углерода. По существу, данный способ подает газообразный диоксид углерода из любого источника в щелочной водный раствор, обсуждаемый выше, где икаит или кальцит, или другие карбонаты готовят согласно способу первого аспекта данного изобретения, описанному выше; затем полученные формы икаита и/или карбоната сохраняют, например, под землей.

Способ 2$^{го}$ аспекта данного изобретения может быть выполняться в разном оформлении: он может выполняться непосредственно в соединении с выделяющими диоксид углерода установками, заводами, устройствами или конструкциями, и он может выполняться так, чтобы извлекать диоксид углерода прямо из атмосферного воздуха. Системы для ввода большого количества газообразного материала в жидкую среду хорошо известны и могут применяться для приготовления карбонатной/бикарбонатной буферной системы, которая составляет щелочной водный раствор, применяемый в данном изобретении.

Варианты осуществления, относящиеся к 3$^{му}$ аспекту данного изобретения

Этот аспект касается системы для приготовления икаита, содержащей

- по меньшей мере, один отсек для хранения щелочного водного раствора, который содержит карбонат и бикарбонат,

- по меньшей мере, один отсек для хранения водного раствора, который содержит $Ca^{2+}$,

- по меньшей мере, одну проницаемую или пористую структуру для разделения щелочного водного раствора и водного раствора, где упомянутая проницаемая или пористая структура позволяет подачу через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры 1) щелочного водного раствора в водный раствор или 2) водного раствора в щелочной водный раствор,

- механизм для принудительной подачи щелочного водного раствора или водного раствора через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры.

Схематичное изображение одного варианта осуществления такой системы (или установки) данного изобретения представлено на фиг.6. Первый отсек "А" хранит

карбонатный/бикарбонатный раствор, который непрерывно подается в днище второго отсека B, который содержит ИМВ. Через перфорированную или иным образом проницаемую поверхность карбонатный/бикарбонатный раствор поступает в ИМВ так, что создается стационарная граница раздела, где могут формироваться кристаллы икаита (как показано на увеличенной секции C). Так как карбонатный/бикарбонатный раствор менее плотный, чем ИМВ (в частности, после образования икаита), он поднимается вверх и, таким образом, позволяет постоянное добавление нового карбоната/бикарбоната.

Предпочтительно, система данного изобретения будет дополнительно содержать устройство для подачи диоксида углерода в щелочной водный раствор. На фиг.6 такое устройство может присутствовать в отсеке A или в камере или отсеке предварительного смешения - одно простое средство для подачи диоксида углерода в раствор состоит в барботировании богатого диоксидом углерода газа/воздуха через данный раствор.

Выгодно организовать систему данного изобретения так, чтобы облегчить извлечение икаита из пористой матрицы и/или водного раствора. Существуют различные решения для этой цели. В одном примере поверхность, на которой образуется икаит, позволяют наклонять относительно горизонтальной плоскости; так как икаит достаточно хрупкий, сила тяжести в некоторых точках будет заставлять икаит отламываться и оседать внизу наклонной поверхности. Альтернативно, механический механизм, который просто соскребает и возможно собирает икаит, может быть включен в данную систему.

Как описано выше в отношении первого аспекта данного изобретения, полученный икаит можно удобно превращать в кальцит или другие стабильные карбонатные формы, позволяющие длительное хранение; следовательно, система данного изобретения может дополнительно содержать отсек для превращения икаита в кальцит или другие карбонатные формы путем сушки или нагрева до температуры >8°C. Однако, икаит можно просто складывать в удаленном месте, где выполняют данный способ.

Система данного изобретения может быть объединена или соединена с выходом газовых выбросов, содержащих диоксид углерода; эти выбросы обычно подают в щелочной водный раствор, предпочтительно с использованием устройства, описанного выше для ввода диоксида углерода в щелочной водный раствор.

Водный раствор может быть природной соленой водой, например морской водой, особенно когда система установлена в географических областях, где есть легкий доступ к значительным количествам природной соленой воды. В таких случаях, система может быть расположена в прибрежном положении (получая преимущество от более низких температур, существующих на определенных глубинах моря, чтобы облегчить формирование икаита), но данная система также может быть расположена на суше и получать преимущество от природной соленой воды.

Как также описано выше, точная форма и состав проницаемой или пористой структуры не существенны - она может быть образована из пористой породы или камня, мембранного материала и любого другого материала, через который раствор может вводиться и затем уходить, когда образуется граница раздела со вторым раствором, так

как данная структура имеет достаточно высокую гидравлическую проводимость. Следовательно, в преимущественных вариантах осуществления данного изобретения можно использовать природные геологические формации, который имеют подходящую гидравлическую проводимость, которая позволяет создание стационарной границы раздела между двумя растворами (где один подается в другой из проницаемой пористой структуры).

На практике также можно создавать необходимую граничную зону между двумя растворами путем установления слоев (страт) растворов, имеющих разные плотности - этот принцип известен, когда устанавливается градиент, например сахарозы, когда выполняют дифференциальное центрифугирование. В такой установке образование кристаллов икаита будет происходить в тех слоях двух растворов, где концентрации реагентов оптимальны для образования икаита. Однако подача раствора через пористую поверхность предпочтительна, так как эта технология облегчает то, что регулируемое количество раствора взаимодействует с другим раствором в течение времени простым образом, тогда как установление постоянных слоев/страт разной плотности труднее регулировать с точки зрения добавления реагентов. И, если используют систему с параллельным ламинарным течением растворов, нельзя ожидать, что оптимальные реакционные условия присутствуют по всей длине зоны контакта между растворами.

Что касается системы 3$^{го}$ аспекта данного изобретения, все описания, присутствующие здесь в отношении первого - и, когда применимо, второго - аспектов данного изобретения, применяются mutatis mutandis к системе 3$^{го}$ аспекта. Таким образом, все описания, касающиеся реагентов и условий, применяемых в первом и 2$^{ом}$ аспектах, могут быть непосредственно инкорпорированы, когда осуществляют систему 3$^{го}$ аспекта.

ВВЕДЕНИЕ К ПРИМЕРАМ

*Материалы и способы*

Процедуры осаждения

Фоновая концентрация карбоната:

Если карбонат или бикарбонат растворяют в воде, устанавливается равновесие согласно следующим уравнениям:

$HCO_3^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H^+$ pKa=10,33

$CO_2+H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H^+$ pKa=6,35

Ионы натрия не будут адсорбироваться на частицах, а остаются в водной фазе. В воде ионы карбоната будут уравновешиваться до установления равновесия.

Только небольшая часть растворенного $CO_2$ присутствует в форме $H_2CO_3$, большая часть присутствует в виде действительно растворенного $CO_2$. Количество $CO_2$ в воде находится в равновесии с парциальным давлением $CO_2$ в окружающей атмосфере. Равновесие $CO_2/HCO_3^-$ / $CO_3^{2-}$ составляет основной буфер pH свежей воды и морской воды во всем мире.

На основании указанных уравнений, $CO_2$ является преобладающей частицей при pH меньше чем 6,35, тогда как $HCO_3^-$ является преобладающей частицей при pH в

интервале 6,35-10,33, а $CO_3^{2-}$ является преобладающей частицей при pH больше чем 10,33.

Искусственная морская вода (ИМВ)

ИМВ может быть создана с помощью множества соляных растворов, смотри, например, рецепт ниже. В настоящем изобретении полные выходы осаждения были достигнуты с искусственной морской водой, а также природной морской водой; было обнаружено, что растворы должны иметь определенную степень солености и иметь слегка щелочные величины pH. Другие неорганические растворенные вещества, такие фосфаты, нитраты и т.д., по-видимому, не влияют на процесс осаждения. Данное изобретение не ограничивается использованием конкретного раствора.

ИМВ также может быть заменена раствором $CaCl_2$ или другим источником ионов кальция в растворе для протекания процесса осаждения. Достаточные доступные ионы кальция и карбоната в растворе являются наиболее важными параметрами.

Что касается составов, содержащих ИМВ; сложность морской воды, искусственной или природной, может содержать множество других компонентов, которые делают реакции гораздо более сложными.

Растворы:

1. $Na_2CO_3$ (вод), карбонат натрия, растворенный в воде (смотри выше уравнения равновесия)

2. $NaHCO_3$ (вод), т.е. бикарбонат натрия, растворенный в воде (смотри выше уравнения равновесия)

3. $Na_2CO_3$ (вод) + $NaHCO_3$ (вод), т.е. карбонат натрия+бикарбонат натрия, растворенные в воде

4. $Na_2CO_3$ (вод) + $CO_2$ (г) = раствор 3

(барботирование $CO_2$ дает более высокую долю $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$ в равновесии, последний доминирует при высоком pH; однако, так как $CO_2$ будет влиять на равновесие в направлении более кислого pH, который не благоприятствует образованию икаита, барботирование $CO_2$ можно преимущественно выполнять с помощью мер по увеличению pH, т.е. при использовании более сильной буферной системы или добавлении щелочных веществ)

5. ИМВ*

Реакции:

1. $CO_2$ (г) $\leftrightarrows$ $CO_2$ (вод) ($CO_2+H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$)

2. $Na_2CO_3$ (вод) + $CO_2$ (вод) + $H_2O \leftrightarrows 2Na^+ + CO_3^{2-}H^+ + HCO_3^-$ (раствор 3)

3. $HCO_3^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H^+$

4. $Ca^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrows CaHCO_3^+$ (Ионы кальция происходят из ИМВ или других подходящих соляных растворов)

5. $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_3$ (Ионы кальция из ИМВ)

6. $Ca^{2+} + CO_3^{2-} + 6H_2O \rightarrow CaCO_3 \cdot 6H_2O$ (тв) (икаит)

7. $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ (тв) + нагрев (>8-15°C) / дегидратация $\rightarrow$ $CaCO_3$ (тв) (карбонат

кальция/кальцит или другие формы $CaCO_3$)

Следовательно, из реакций 4 и 5 существуют $CaHCO_3^+$ и $CaCO_3$, создавая раствор карбоната кальция, также содержащий $HCO_3^-$, $Ca^{2+}$ и $CO_3^{2-}$. Отношение между ними, в частности $HCO_3^-$/ $CO_3^{2-}$, и pH вероятно регулируют процесс осаждения икаита, таким образом барботирование $CO_2$ в $Na_2CO_3$, растворенном в воде, увеличивает долю $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$ в растворе, приводя к большему осаждению икаита при высоком pH, смотри ниже.

*Состав ИМВ, используемой в примерах (соли, растворенные в деионизованной $H_2O$);

Следующий состав ИМВ использовали для приведенных здесь примеров, однако другие концентрации разных компонентов также могут быть использованы, и, таким образом, изобретение не ограничивается приведенным здесь составом. Например, аналогичные эксперименты, использующие соли, растворенные в водопроводной воде из Дании, показали результаты, подобные экспериментам здесь. Однако точный минеральный состав водопроводной воды не известен.

Хлорид ($Cl^-$) - 19000-19500 мг/л

Натрий ($Na^+$) - 9720-11880 мг/л

Магний ($Mg^{2+}$) - 1300-1360 мг/л

Сульфат ($SO_4^{2-}$) - 810-990 мг/л

Кальций ($Ca^{2+}$) - **410-430 мг/л**

Калий ($K^+$) - 360-380 мг/л

Фторид ($F^-$) - 1,2-1,3 мг/л

Бромид ($Br^-$) - 4,05-5,0 мг/л

Стронций ($Sr^{2+}$) - 7,2-8,8 мг/л

Самые распространенные соли в природной морской воде взяты из интервалов их концентраций следующие:

Хлорид ($Cl^-$) - 18980 мг/л

Натрий ($Na^+$) - 10556 мг/л

Сульфат ($SO_4^{2-}$) - 2649 мг/л

Магний ($Mg^{2+}$) - 1262 мг/л

Кальций ($Ca^{2+}$) - 400 мг/л

Калий ($K^+$) - 380 мг/л

Бикарбонат ($HCO_3^-$) - 140 мг/л

Стронций ($Sr^{2+}$) - 13 мг/л

Бромид ($Br^-$) - 65 мг/л

Борат ($BO_3^{3-}$) - 26 мг/л

Фторид ($F^-$) - 1 мг/л

Силикат ($SiO_3^{2-}$) - 1 мг/л

Йодид ($I^-$) - <1 мг/л

Всего растворенных веществ - 34483 мг/л

Эксперименты в следующих примерах выполняли при 5°C±0,25°C.

ИМВ в экспериментах в следующих примерах получали растворением коммерчески доступной смеси солей/минералов для рифовых аквариумов в пресной воде (обычная водопроводная вода). ИМВ смешивали до 25‰ солености путем растворения 1000 г соляной смеси в 40 л пресной воды в стеклянном контейнере, конечную соленость подтверждали с помощью рефрактометра.

pH-метр, калиброванный при температуре эксперимента путем калибровки по двум точкам (pH 7 и pH 10), использовали для контроля pH, pH ИСВ был ~8,17.

ПРИМЕР 1

*Растворение $Na_2CO_3$+$NaHCO_3$ в дистиллированной $H_2O$ для синтеза икаита в ИМВ.*

Раствор ~1% $Na_2CO_3$ (тв) + $NaHCO_3$ (тв) в массовом отношении 4:1 $Na_2CO_3$:$NaHCO_3$ смешивали в дистиллированной $H_2O$, доводя до 100% по объему, получая "раствор 3" (см. выше) с pH 10,21.

Затем раствор 3 медленно смешивали с ИМВ через плоский пористый песчаник 78 $см^2$ с размером пор ~50-150 мкм, помещенный на дно 40 л стеклянного контейнера, заполненного ИМВ. Раствор подавали в песчаник через силиконовую трубку под действием силы тяжести, и скорость потока подстраивали с помощью трубного зажима к ~1 мл в мин. Через несколько минут на поверхности песчаника возникали видимые кристаллы икаита, так как раствор 3 легче из-за меньшей солености, он будет иметь естественную плавучесть, создавая восходящее смещение, когда поступает в более тяжелую ИМВ.

Плотный слой кристаллов покрывал песчаник после 1 ч. Идентификацию и размер кристаллов икаита выполняли, используя USB-микроскоп, показывающий моноклинные кристаллы икаита длиной до ~1,5-2 мм. Смотри фиг.1.

ПРИМЕР 2

*Растворение $Na_2CO_3$+$NaHCO_3$ в водопроводной воде для синтеза икаита в ИМВ.*

Раствор ~1% $Na_2CO_3$ (тв) + $NaHCO_3$ (тв) в массовом отношении 4:1 $Na_2CO_3$:$NaHCO_3$ смешивали в водопроводной воде, получая "раствор 3" с pH 10,03.

Затем раствор 3 медленно смешивали с ИМВ через плоский пористый песчаник 78 $см^2$ с размером пор ~50-150 мкм, помещенный на дно 40 л стеклянного контейнера, заполненного ИМВ. Раствор подавали в песчаник через силиконовую трубку под действием силы тяжести, и скорость потока подстраивали с помощью трубного зажима к ~1 мл в мин. Через несколько минут на поверхности песчаника возникали видимые кристаллы икаита, так как "раствор 3" легче из-за меньшей солености, он будет иметь естественное восходящее смещение, когда поступает в более тяжелую ИМВ.

Плотный слой кристаллов покрывал песчаник после 1 ч. Идентификацию и размер кристаллов икаита выполняли, используя USB-микроскоп, показывающий моноклинные кристаллы икаита длиной до ~1,5-2 мм. Смотри фиг.2.

ПРИМЕР 3

*Получение $NaHCO_3$ путем барботирования $CO_2$ через раствор $Na_2CO_3$ с*

*получением раствора 3 (в дистиллированной воде)*

Через 1 л раствора 1 барботировали $CO_2$ в течение 1 мин, получая раствор 2, т.е. когда карбонат натрия реагирует с диоксидом углерода и водой, главным образом получая бикарбонат натрия (смотри также формулу 2 выше).

$Na_2CO_3$ (вод, тв) + $CO_2$ (г) + $H_2O$ → 2$NaHCO_3$ (вод)

Затем 20 мл раствора 2 смешивали с 80 мл раствора 1, который затем добавляли в 9,9 л дистиллированной $H_2O$, получая 10 л 1% раствора 3 с отношением 4:1 (об/об) $Na_2CO_3$:$NaHCO_3$, pH 9,29.

Затем раствор 3 медленно смешивали с ИМВ через плоский пористый песчаник 78 $см^2$ с размером пор ~50-150 мкм, помещенный на дно 40 л стеклянного контейнера, заполненного ИМВ. Раствор подавали в песчаник через силиконовую трубку под действием силы тяжести, и скорость потока подстраивали с помощью трубного зажима к ~1 мл в мин. Через несколько минут на поверхности песчаника возникали видимые кристаллы икаита, так как раствор 3 легче из-за меньшей солености, он будет иметь естественное восходящее смещение, когда поступает в более тяжелую ИМВ.

Плотный слой кристаллов покрывал песчаник после 1 часа. Идентификацию и размер кристаллов икаита выполняли, используя USB-микроскоп, показывающий моноклинные кристаллы икаита длиной до ~1,5-2 мм. Смотри фиг.3.

ПРИМЕР 4

*Получение $NaHCO_3$ путем барботирования $CO_2$ через раствор растворенного $Na_2CO_3$ с получением раствора 3 (в водопроводной воде)*

Через 1 л раствора 1 барботировали $CO_2$ в течение 1 мин, получая раствор 2, т.е. когда карбонат натрия реагирует с диоксидом углерода и водой, получая бикарбонат натрия.

$Na_2CO_3$ (вод, тв) + $CO_2$ (г) + $H_2O$ → 2$NaHCO_3$ (вод)

Затем 20 мл раствора 2 смешивали с 80 мл раствора 1, который затем добавляли в 9,9 л водопроводной $H_2O$, получая 10 л 1% раствора 3 с отношением 4:1 (об/об) $Na_2CO_3$:$NaHCO_3$, pH 9,20.

Затем раствор 3 медленно смешивали с ИМВ через плоский пористый песчаник 78 $см^2$ с размером пор ~50-150 мкм, помещенный на дно 40 л стеклянного контейнера, заполненного ИМВ. Раствор подавали в песчаник через силиконовую трубку под действием силы тяжести, и скорость потока подстраивали с помощью трубного зажима к ~1 мл в мин. Через несколько минут на поверхности песчаника возникали видимые кристаллы икаита, так как раствор 3 легче из-за меньшей солености, он будет иметь естественное восходящее смещение, когда поступает в более тяжелую ИМВ.

Плотный слой кристаллов покрывал песчаник после 1 часа. Идентификацию и размер кристаллов икаита выполняли, используя USB-микроскоп, показывающий моноклинные кристаллы икаита длиной до ~1,5-2 мм. Смотри фиг.4.

ПРИМЕР 5

*Синтез икаита среднего масштаба*

Следующие эксперименты выполняли охлаждаемой комнате, где температура была установлена на 5°C.

Летом в Европе собирали 420 л морской воды PSU 24, pH 8,3 с помощью дренажного насоса, погруженного на глубину 1 м в середине прилива в заливе Great Belt на побережье Зеландии, Дания*. Собранную морскую воду сначала фильтровали от больших частиц фильтром с ячейками приблизительно 1 мм, затем пропускали поток через 200 мкм фильтрующий носок, отбирая меньшие частицы. Отфильтрованную воду сначала закачивали в один 250 л контейнер, который был соединен с дополнительным 250 л контейнером шлангом длиной 20 м, проходящим по холодному стальному полу охлаждаемой комнаты, увеличивая, тем самым, эффективность охлаждения. Начальная температура воды была 21°C, а после непрерывной циркуляции воды между двумя 250 л контейнерами в течение 24 часов температура была 8°C, когда начинали эксперимент. В следующие 12 часов температура воды снижалась до 5°C и стабилизировалась.

*) Начальная температура собранной воды была довольно высокой, это, конечно, следует принимать во внимание, если создавать более постоянное и/или крупномасштабное устройство. Было бы очень выгодно отбирать воду с большей глубины, где соленость выше, а температура ниже.

Приготовление 60 л "раствора 3"

Через 1 л раствора 1 барботировали $CO_2$ в течение 1 мин, получая раствор 2, т.е. когда карбонат натрия реагирует с диоксидом углерода и водой, получается бикарбонат натрия.

$Na_2CO_3$ (вод, тв) + $CO_2$ (г) + $H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$ (вод)

Затем 150 мл раствора 2 смешивали с 450 мл раствора 1, потом смесь добавляли к 59,4 л водопроводной воды, получая 60 л 1% раствора 3 с отношением 4:1 (об/об) $Na_2CO_3$:$NaHCO_3$, pH 10,24.

Затем раствор 3 медленно смешивали с морской водой через пористый шланг длиной 3 м, шланг располагался спиральным образом внутри одного из 250 л контейнеров с морской водой. Поры шланга позволяли медленное равномерное течение по относительно большой площади поверхности в контакте с морской водой. Раствор подавали через шланг с помощью погружаемого циркуляционного насоса с регулируемым потоком, и скорость потока регулировали так, чтобы гарантировать, что медленный поток, выходящий из шланга, может детектироваться в виде небольших "дымков" воды с меньшей плотностью, поднимающихся от поверхности; так как раствор 3 имеет меньшую плотность из-за меньшей солености, он будет иметь естественное восходящее течение, когда входит в более плотную морскую воду. Большие белые кристаллы были видны вдоль всего шланга вскоре после начала потока, спустя два часа шланг был полностью покрыт кристаллами, см. фиг.5. Идентификацию и размер кристаллов икаита выполняли, используя USB-микроскоп, показывающий моноклинные кристаллы икаита длиной до ~1,5-2,5 мм. Смотри фиг.5.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЭТАПЫ

После синтеза икаита, описанного в примерах выше, икаит можно легко превращать в кальцит путем повышения температуры на несколько градусов, например, выше 6-8°C, когда приготовление икаита вели при такой температуре, или икаит можно оставлять для дегидратации. В общем, икаит остается только метастабильным при температурах ниже 6°C и будет естественным образом превращаться в кальцит, но, чтобы облегчить этот процесс, следует применять повышенные температуры/сушку. Кальцит, в свою очередь, полезен в различных продуктах, таких как конструкционные материалы, краски, восстановитель и/или стабилизатор грунта, и в качестве материала для восстановления бетона.

Данное изобретение не ограничивается использованием конкретных вышеуказанных растворов, так как синтез икаита может достигаться другими средствами, например, путем смешения других реагентов, таких как $CaCl_2$, $K_2CO_3$ и KOH при низких температурах. Однако другие средства часто требуют присутствия определенных ингибиторов, чтобы избежать образования других типов кристаллов. Включенные составы были выбраны, так как они быстро дают большие кристаллы чистого икаита, когда используются в способе данного изобретения, и они требуют большое количество энергии для успешного синтеза икаита и затем кальцита, удерживая углерод из захваченного $CO_2$. Растворы, приведенные в составах 1-5, также являются недорогими, нетоксичными и состоят из изобильных химикатов, и, таким образом, будут наиболее благоприятны, хотя также являются наиболее экономичным подходом.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления икаита ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$), в котором осуществляют взаимодействие щелочного водного раствора, который содержит ионы карбоната и бикарбоната, с водным раствором, который содержит $Ca^{2+}$, при температуре, не превышающей 15°C, где контакт между щелочным водным раствором и водным раствором происходит на проницаемой или пористой поверхности, через которую щелочной водный раствор подают в водный раствор, или через которую водный раствор подают в щелочной водный раствор со скоростью потока, облегчающей образование кристаллов икаита.

2. Способ по пункту 1, в котором щелочной водный раствор имеет pH в интервале 8-12.

3. Способ по пункту 2, в котором данный pH находится в интервале 8,5-11,5, например в интервале 9-11 и предпочтительно в интервале 9-10.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором ионы карбоната и бикарбоната в щелочном водном растворе находятся, главным образом, в форме карбоната натрия и бикарбоната натрия.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором щелочной водный раствор содержит избыток ионов бикарбоната относительно ионов карбоната.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором водный раствор имеет pH>7,0.

7. Способ по пункту 6, в котором данный pH меньше чем 10, например меньше чем 9 и предпочтительно находится в интервале 7,5-8,5.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором водный раствор содержит избыток $Ca^{2+}$ относительно карбоната и бикарбоната в щелочном водном растворе.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором водный раствор является природной морской водой.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором икаит кристаллизуется на данной проницаемой или пористой поверхности.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, который выполняют при температуре, не превышающей 14°C, например при температуре, не превышающей 13°C, 12°C, 11°C, 10°C, 9°C или 8°C.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором скорость потока не превышает заданную величину до завершения зародышеобразования кристаллов икаита.

13. Способ по пункту 12, в котором скорость потока увеличивают после зародышеобразования кристаллов икаита.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором в ходе приготовления щелочного водного раствора подают газообразный $CO_2$ в раствор карбоната, предпочтительно в раствор карбоната натрия или калия.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, который выполняют в море на глубине, где окружающая температура не превышает 15°C или температуру, заданную в

пункте 11.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором икаит затем превращают в кальцит или другие карбонатные формы.

17. Способ по пункту 16, в котором икаит нагревают до температуры выше температуры, при которой икаит был образован, и/или сушат.

18. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором затем сохраняют полученный икаит и/или карбонатные формы.

19. Способ сохранения/снижения диоксида углерода, в котором готовят щелочной водный раствор, заданный в любом из пунктов 1-5, путем добавления диоксида углерода в щелочную водную среду, затем готовят икаит согласно способу по любому из пунктов 1-15 или готовят кальцит по пункту 16 или 17, и затем сохраняют полученный икаит и/или карбонатные формы.

20. Применение икаита как средство сохранения/снижения диоксида углерода.

21. Система для приготовления икаита, содержащая

- по меньшей мере, один отсек для хранения щелочного водного раствора, который содержит карбонат и бикарбонат,

- по меньшей мере, один отсек для хранения водного раствора, который содержит $Ca^{2+}$,

- по меньшей мере, одну проницаемую или пористую структуру для разделения щелочного водного раствора и водного раствора, где упомянутая проницаемая или пористая структура позволяет подачу через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры 1) щелочного водного раствора в водный раствор или 2) водного раствора в щелочной водный раствор,

- механизм для принудительной подачи щелочного водного раствора или водного раствора через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры.

22. Система по пункту 21, которая дополнительно содержит устройство для подачи диоксида углерода в щелочной водный раствор.

23. Система по пункту 21 или 22, которая дополнительно приспособлена облегчать извлечение икаита из пористой матрицы и/или водного раствора.

24. Система по любому из пунктов 21-23, которая дополнительно содержит отсек для превращения икаита в кальцит или другие карбонатные формы путем сушки или нагрева до температуры >6°C, например температуры >7, >8, >9, >10, >11, >12, >13, >14 и >15°C.

25. Система по любому из пунктов 21-24, которая объединена или соединена с выходом выброса газа, содержащего диоксид углерода, который подают в щелочной водный раствор, предпочтительно путем использования устройства по пункту 22.

26. Система по любому из пунктов 21-25, в которой водный раствор является природной морской водой, и которая расположена в прибрежной области.

27. Система по любому из пунктов 21-25, в которой водный раствор является природной морской водой, и которая расположена на суше.

28. Система по любому из пунктов 21-25, в которой водный раствор является природной морской водой, и в которой проницаемая или пористая структура является геологической формацией.

По доверенности

## ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ, ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ

1. Способ приготовления икаита ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$), в котором осуществляют взаимодействие щелочного водного раствора, который содержит ионы карбоната и бикарбоната, с водным раствором, который содержит $Ca^{2+}$, при температуре, не превышающей 15°C, где контакт между щелочным водным раствором и водным раствором происходит на проницаемой или пористой поверхности, через которую щелочной водный раствор подают в водный раствор, или через которую водный раствор подают в щелочной водный раствор со скоростью потока, которую регулируют, чтобы облегчать образование кристаллов икаита, и где щелочной водный раствор готовят путем подачи газообразного $CO_2$ в раствор карбоната.

2. Способ по пункту 1, в котором щелочной водный раствор имеет pH в интервале 8-12.

3. Способ по пункту 2, в котором данный pH находится в интервале 8,5-11,5, например в интервале 9-11 и предпочтительно в интервале 9-10.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором ионы карбоната и бикарбоната в щелочном водном растворе находятся, главным образом, в форме карбоната натрия и бикарбоната натрия.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором щелочной водный раствор содержит избыток ионов бикарбоната относительно ионов карбоната.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором водный раствор имеет pH>7,0.

7. Способ по пункту 6, в котором данный pH меньше чем 10, например меньше чем 9 и предпочтительно находится в интервале 7,5-8,5.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором водный раствор содержит избыток $Ca^{2+}$ относительно карбоната и бикарбоната в щелочном водном растворе.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором водный раствор является природной морской водой.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором икаит кристаллизуется на проницаемой или пористой поверхности.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, который выполняют при температуре, не превышающей 14°C, например при температуре, не превышающей 13°C, 12°C, 11°C, 10°C, 9°C или 8°C.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором скорость потока не превышает заданную величину до завершения зародышеобразования кристаллов икаита.

13. Способ по пункту 12, в котором скорость потока увеличивают после зародышеобразования кристаллов икаита.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором раствор карбоната представляет собой раствор карбоната натрия или калия.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, который выполняют в море на

глубине, где окружающая температура не превышает 15°C или температуру, определённую в пункте 11.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором икаит затем превращают в кальцит или другие карбонатные формы.

17. Способ по пункту 16, в котором икаит нагревают до температуры выше температуры, при которой икаит был образован, и/или сушат икаит.

18. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором затем сохраняют полученный икаит и/или карбонатные формы.

19. Способ сохранения/снижения диоксида углерода, в котором готовят щелочной водный раствор, заданный в любом из пунктов 1-5, затем готовят икаит согласно способу по любому из пунктов 1-15 или готовят кальцит по пункту 16 или 17, и затем сохраняют полученный икаит и/или карбонатные формы.

20. Система для приготовления икаита, содержащая

- по меньшей мере, один отсек для хранения щелочного водного раствора, который содержит карбонат и бикарбонат,

- по меньшей мере, один отсек для хранения водного раствора, который содержит $Ca^{2+}$,

- по меньшей мере, одну проницаемую или пористую структуру для разделения щелочного водного раствора и водного раствора, где упомянутая проницаемая или пористая структура позволяет подачу через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры 1) щелочного водного раствора в водный раствор или 2) водного раствора в щелочной водный раствор,

- механизм для принудительной подачи щелочного водного раствора или водного раствора через, по меньшей мере, одну поверхность данной структуры, и

- устройство для подачи диоксида углерода в щелочной водный раствор.

21. Система по пункту 20, которая дополнительно приспособлена облегчать извлечение икаита из пористой матрицы и/или водного раствора.

22. Система по любому из пунктов 20-21, которая дополнительно содержит отсек для превращения икаита в кальцит или другие карбонатные формы путем сушки или нагрева до температуры >6°C, например температуры >7, >8, >9, >10, >11, >12, >13, >14 и >15°C.

23. Система по любому из пунктов 20-22, которая объединена или соединена с выходом выброса газа, содержащего диоксид углерода, который подают в щелочной водный раствор.

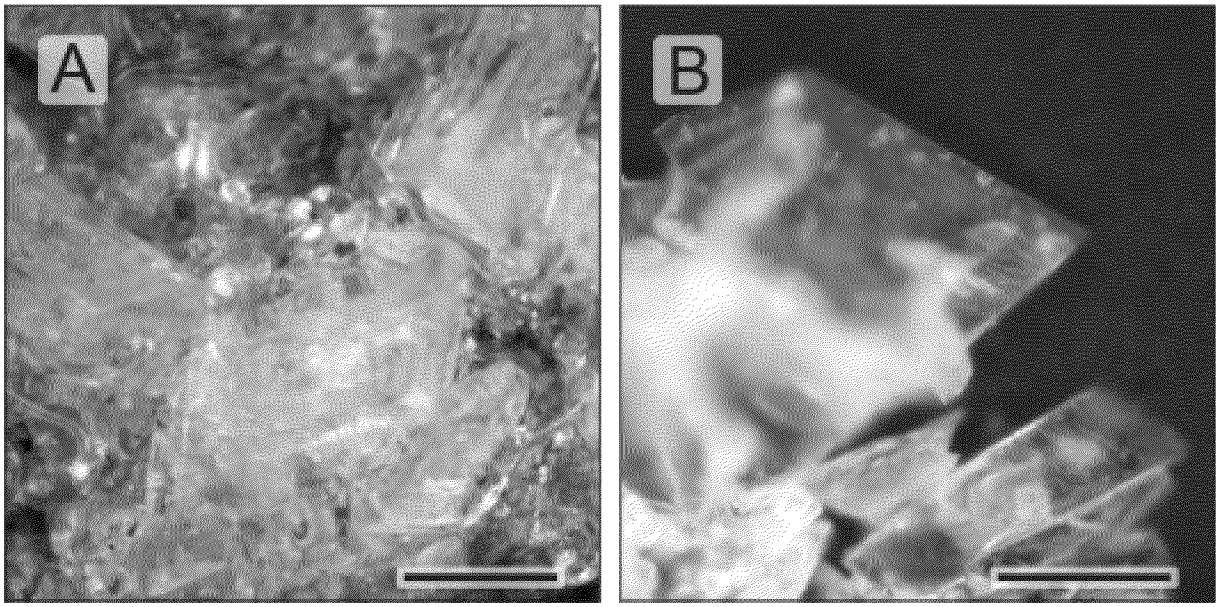
24. Система по любому из пунктов 20-22, в которой водный раствор является природной морской водой, и которая расположена в прибрежной области.

25. Система по любому из пунктов 20-22, в которой водный раствор является природной морской водой, и которая расположена на суше.

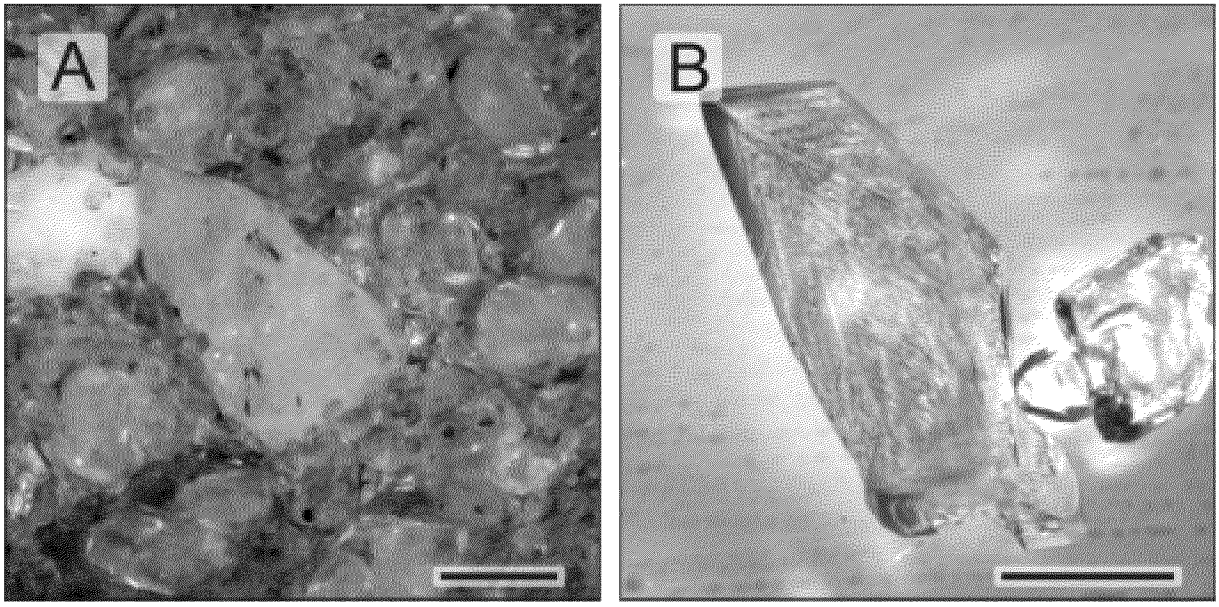
26. Система по любому из пунктов 20-22, в которой водный раствор является природной морской водой, и в которой проницаемая или пористая структура является

геологической формацией.

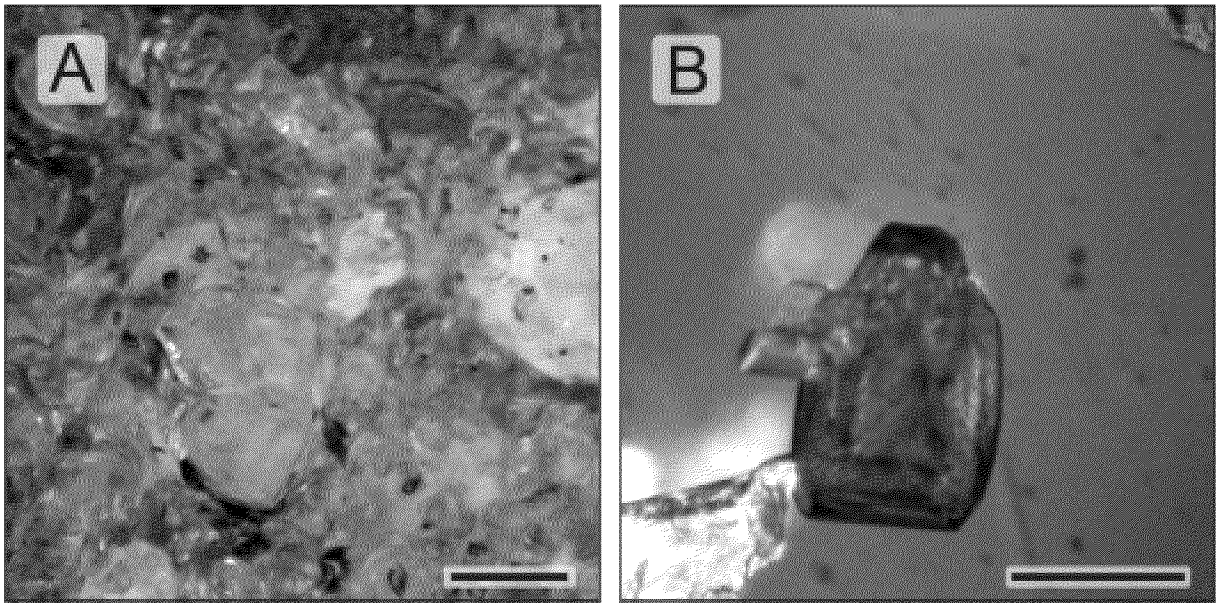
ФИГ.1



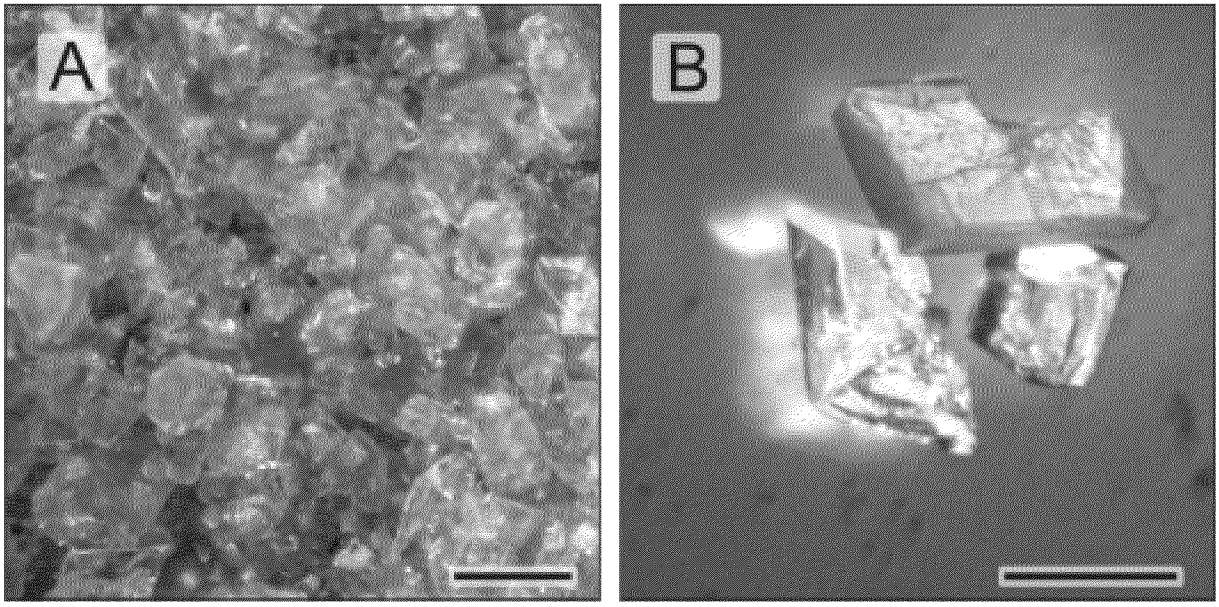

ФИГ.2



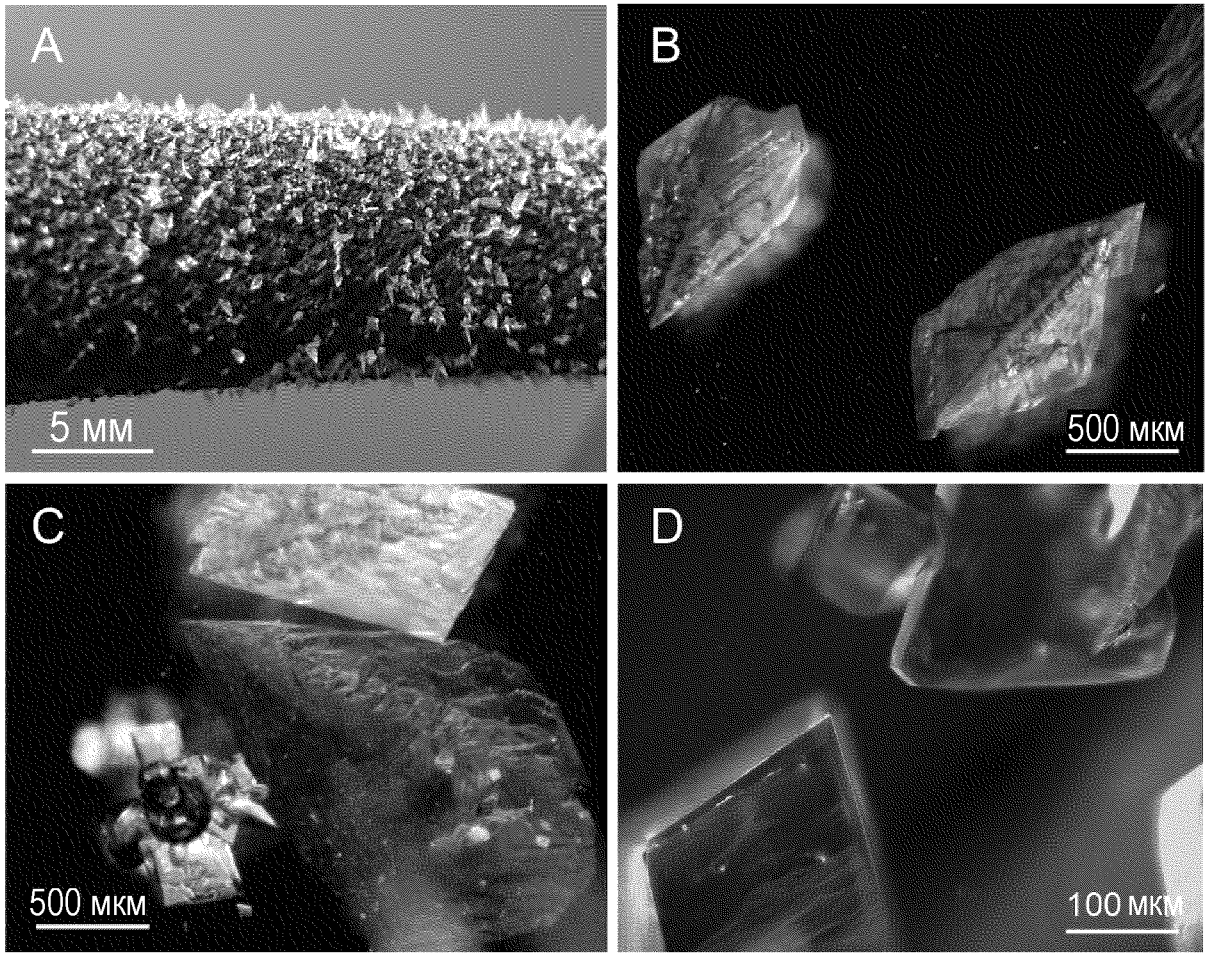
ФИГ.3



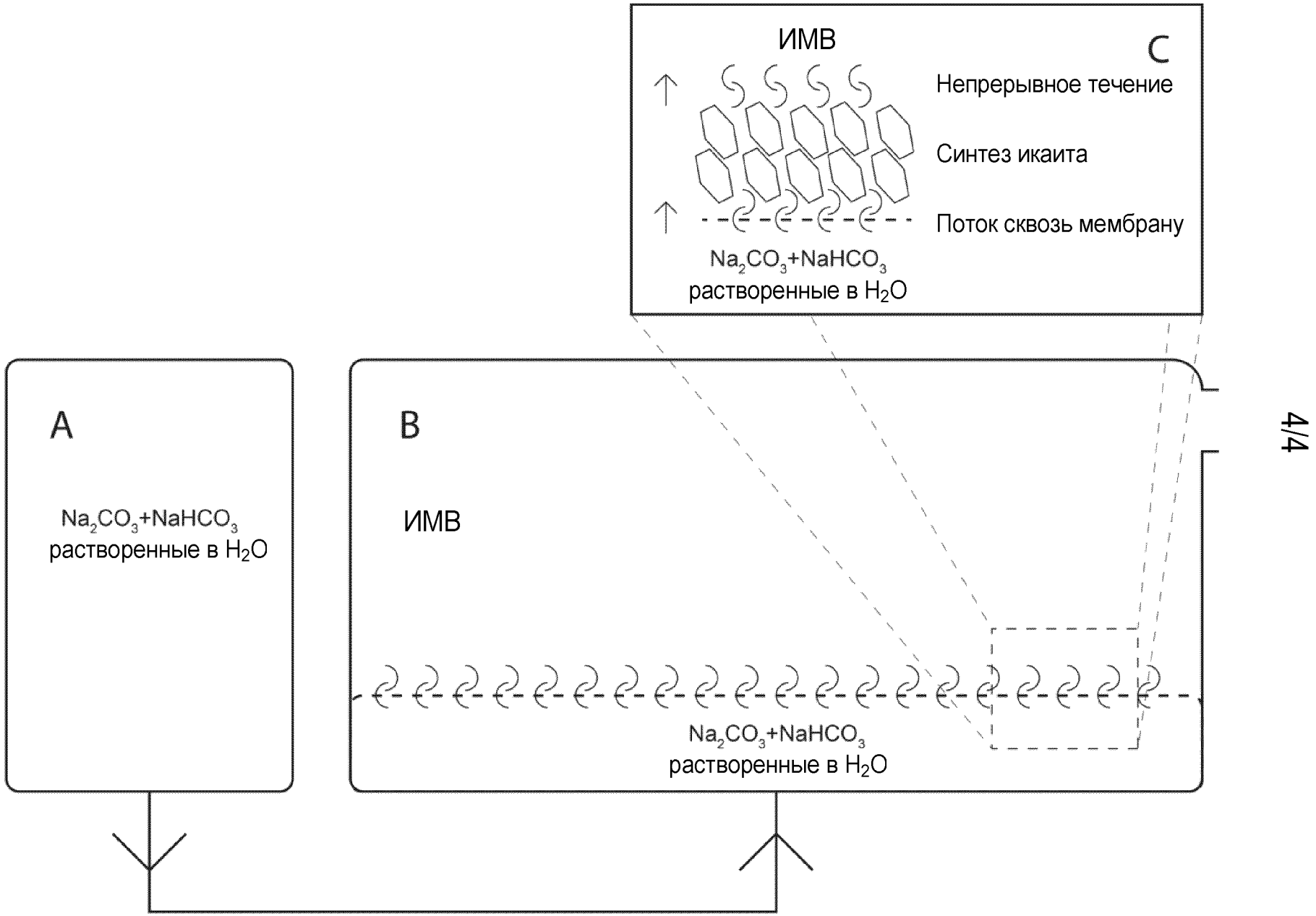

ФИГ.4



ФИГ.6



ФИГ.6


ИМВ
C
Непрерывное течение
Синтез икаита
Поток сквозь мембрану
$Na_2CO_3$+$NaHCO_3$
растворенные в $H_2O$
A
$Na_2CO_3$+$NaHCO_3$
растворенные в $H_2O$
B
ИМВ
$Na_2CO_3$+$NaHCO_3$
растворенные в $H_2O$