

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202292804** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2023.03.07

(51) Int. Cl. *C01D 7/12* (2006.01)  
*C01F 11/18* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2020.06.01

---

(54) **ДВУХСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ОСАЖДЕННОГО  
КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ**

---

(86) PCT/EP2020/065108

(87) WO 2021/244727 2021.12.09

(71) Заявитель:  
P-C OSA СЕРВИС ОЮ (EE)

(72) Изобретатель:

Мухаммед Хусейн Азиз, Киль Андерс  
(SE), Салусте Алар, Уйбу Май,  
Триккел Андрес, Куузик Рейн, Тамм  
Кадрианн, Лейер Аэ, Мытлеп Рихо,  
Кирсимяэ Калле (EE)

(74) Представитель:

Харин А.В., Буре Н.Н., Стойко Г.В.,  
Галухина Д.В., Алексеев В.В. (RU)

---

(57) Изобретение относится к многостадийному способу получения осадка карбоната кальция высокой чистоты из отходов и побочных продуктов, содержащих высокие концентрации кальция и диоксида кремния. Богатый кальцием и диоксидом кремния материал вводили в непрерывно перемешивающий реактор, содержащий экстрагирующий раствор. Полученный в реакторе обогащенный кальцием раствор отделяли от остаточного материала и пропускали в него газ, содержащий диоксид углерода, для осаждения карбоната кальция. Затем осадок карбоната кальция отделяли от раствора. Извлеченный раствор и остаточный материал с предыдущей стадии экстракции перемешивали в реакторе для дальнейшего извлечения кальция из остаточного материала. После отделения твердых веществ от раствора в раствор вводили газ, содержащий диоксид углерода, для повторного осаждения карбоната кальция. Затем осадок карбоната кальция отделяли от раствора. Остаточный материал, полученный в результате процесса, характеризуется высоким содержанием диоксида кремния.

**A1**

**202292804**

**202292804**

**A1**

## ДВУХСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Предшествующий уровень техники

Область техники

Поскольку в данной области техники описано извлечение кальция из отходов и промышленных побочных продуктов в водной среде при концентрировании диоксида кремния в твердой форме, область изобретения относится к гидрометаллургии.

Настоящее изобретение относится к способу и процессу синтеза осадка карбоната кальция высокой чистоты из отходов и побочных продуктов, богатых кальцием и диоксидом кремния. Процесс также одновременно производит богатый силикатами остаточный материал, который можно использовать в качестве источника диоксида кремния в промышленности. Указанные материалы являются неорганическими и щелочными; типичными примерами являются зола горючего сланца от производства энергии или нефти и газа, угольная зола и отработанный цемент.

Описание уровня техники

1) Растущий спрос на мировые энергетические ресурсы и стремление стран к достижению энергетической независимости привели к тому, что многие страны выбрали низкокалорийные источники энергии. Например, в Эстонии ежегодно добывается около 15 миллионов тонн горючего сланца для применения в энергетическом секторе<sup>1</sup>. Следовательно, по оценкам, ежегодно образуется около 7 миллионов тонн богатых кальцием высокощелочных отходов. Из-за сильной зависимости Эстонии от горючего сланца, она имеет самую углеродоемкую и третью по энергоемкости экономику в OECD<sup>2</sup> (Организация экономического сотрудничества и развития).

Данные показывают, что из золы горючего сланца, производимой в Эстонии, только незначительное количество (примерно 3%) используется повторно, а остальная часть складывается на открытой местности без обработки<sup>3</sup>. Исследование, проведенное Vliņova и др., (2012) связывает высокую щелочность (pH более 10) золы горючего сланца с ее токсическим воздействием на живые организмы. Высокая щелочность объясняется обилием соединений кальция в материале.

2) После воды бетон является наиболее широко используемым материалом во всем мире, поскольку он является основным материалом, используемым в инфраструктурных сооружениях. При таком высоком потреблении бетона образуется большое количество отходов на основе бетона. Например, более 900 миллионов тонн бетонных отходов в год образуется в Европе, США и Японии вместе взятых, где только Европа вносит 510

миллионов тонн в эту цифру<sup>5</sup>. Портландцемент, связующий агент в 98% бетона, производимого во всем мире, является высокощелочным (pH 12-13) и содержит более 60 мас./мас.% оксида кальция<sup>6</sup>.

3) Во всем мире осажденный карбонат кальция производится из различного высококачественного кальциевого сырья; процесса карбонизации, способа Сольве, известково-содового процесса, процесса CalciTech или процесса переработки наполнителя<sup>7</sup>. Из этих процессов карбонизация является наиболее широко используемым способом. Традиционно в процессе карбонизации карбонат кальция осаждается путем пропускания диоксида углерода через водную суспензию гидроксида кальция. Используемый здесь гидроксид кальция образуется путем смешивания водного раствора или воды и обожженной извести (CaO). Сгоревшая известь является продуктом прокаливания добытого известняка. Подготовка добываемого сырья для прокаливания и сам процесс прокаливания являются энергоемкими процессами, которые, согласно документально подтвержденным документам, имеют большой углеродный след.

4) Различные статьи на тему использования золы горючего сланца для получения карбоната кальция и захвата диоксида углерода ранее были опубликованы Таллинским техническим университетом. В статье 2011 года на эту тему была представлена математическая модель для оценки процесса осаждения карбоната кальция в различных условиях. В этом случае модель предполагает массоперенос во время осаждения, вызванный барботированием диоксида углерода в чистую суспензию гидроксида кальция<sup>8</sup>. Другая статья той же команды описывает способ получения осажденного карбоната кальция из золы горючего сланца и диоксида углерода. В описанном способе в качестве экстрагента кальция использовали воду, которая утверждает, что дает приблизительно 96% чистого карбоната кальция с размером частиц в диапазоне от 4 до 10 мкм<sup>9</sup>. В более позднем исследовании ученые описали процесс получения осажденного карбоната кальция путем непрямо́й водной карбонизации из золы горючего сланца. Основными стадиями в предлагаемом способе являются: i) выщелачивание ионов кальция из золы с помощью воды и ii) карбонизация выщелачивателя в непрерывном проточном дезинтеграторе-реакторе, сопровождающаяся кристаллизацией карбоната кальция. В серии проведенных испытаний исследователи утверждали, что успешно произвели кристаллы кальцита, которые имеют 92-99% карбоната кальция и средний диаметр частиц в диапазоне от 3,7 до 7,5 мкм. Несмотря на то, что предыдущие испытания были успешными, в производстве высококачественных кристаллов карбоната кальция протестированные процессы, вероятно, не будут коммерчески жизнеспособными. Способы, которые используют воду в качестве экстрагента кальция, потребуют большого

количества воды и, следовательно, большего количества энергии для перекачки и нагрева. Этот недостаток объясняется низкой растворимостью соединений кальция в воде.

(5) В патенте EE05446 (2011) описан способ удаления диоксида углерода из дымовых газов промышленными отходами, содержащими соединения кальция. Способ предлагает использовать золу горючего сланца для получения раствора, богатого кальцием, который в конечном итоге действует как захватывающая среда диоксида углерода. Основная цель процесса заключается в захвате диоксида углерода из промышленных дымовых газов, и осадок карбоната кальция, по-видимому, является побочным продуктом процесса. С этой целью на начальных стадиях захвата диоксида углерода в одном и том же реакторе проходит растворение кальция из золы, карбонизация и осаждение карбоната кальция. Следовательно, большая часть свободного кальция, который потенциально может быть использован для получения осажденного карбоната кальция, смешивается с золой и теряется; что делает способ неэффективным для производства осажденного карбоната кальция.

(6) В патенте EE05349B1 (2010) представлен способ нейтрализации щелочных сточных вод диоксидом углерода в дымовых газах. Основной целью предложения является нейтрализация сточных вод с высокой щелочностью, то есть, в частности, воды, которая контактировала с золой горючего сланца. Процесс не контролирует скорость реакции осаждения карбоната кальция, которая может повлиять на физические и химические свойства конечного продукта. Подобно ранее описанному патенту, в настоящем изобретении также используется вода в качестве растворителя для растворения ионов кальция.

(7) В статье 2012 года Eloneva, Said, Fogelholm, & Zevenhoven (2012) описывается способ получения осажденного карбоната кальция из сталеплавильного шлака с использованием соли аммония (например, ацетата аммония, нитрата аммония и хлорида аммония) в качестве экстрагента кальция. В статье, экстрагированный раствор кальция барботировали диоксидом углерода с образованием осадка карбоната кальция. При этом, соль аммония извлекали и повторно использовали на стадии экстракции кальция. Несмотря на сходство с настоящим уровнем техники, из-за природы основного исходного материала, т.е. сталеплавильного шлака, способ позволяет получить опасный остаточный шлак (с высоким содержанием токсичных микроэлементов, таких как ванадий<sup>12,13</sup>), который требует дорогостоящего обращения и обработки.

(8) В патенте EP2294233B1 (2017) описана расширенная схема вышеуказанного процесса и предложен способ извлечения ванадия из остаточного шлака. В настоящем изобретении экстракцию кальция осуществляли с использованием раствора ацетата

аммония. Остаточный материал подвергали дальнейшей обработке с использованием раствора дигидрофосфата аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$  для последующего получения раствора, обогащенного ванадием, и твердого остатка, обедненного ванадием. В патенте заявлено, что обогащенный ванадием фильтрат может быть подвергнут электролизу для получения металлического ванадия. Применение солей на основе аммония для селективной экстракции кальция было впервые предложено Yogo и др., (2005) и с тех пор преимущества их использования хорошо задокументированы в ряде опубликованных исследований. Следовательно, основной изобретательский уровень в этом патенте, по-видимому, состоит в предложении способа обогащения ванадия из обедненного кальцием остаточного материала. Шлаки, образующиеся от сталелитейной промышленности, содержат ванадий в высоких концентрациях (2-3% в шлаке от главной кислородной печи<sup>13</sup>), и, как заявлено в патенте, данное изобретение предназначено специально для извлечения ресурсов из чугуно-сталеплавильного шлака.

(9) В патенте CA2814435C (2017) описан способ получения осажденного карбоната кальция высокой чистоты с использованием обожженной извести (полученной из добытых минералов карбоната кальция, таких как мрамор, известняк и мел) и раствора хлорида аммония. В отличие от настоящего изобретения, в этом способе в качестве исходного сырья используются хорошо известные первичные источники карбоната кальция (такие как мрамор, известняк и мел). Предложенные материалы, вероятно, будут производить качественный продукт с низкой степенью контроля процесса, но вредны для окружающей среды из-за использования первичного материала. Экологические последствия использования первичного материала для получения осажденного карбоната кальция дополнительно освещены в следующем разделе.

#### Краткий обзор изобретения

Раскрытое изобретение направлено на решение некоторых проблем, существующих в отраслях промышленности, которые производят богатые кальцием отходы и побочные продукты. Путем принятия раскрытого изобретения снижается извлечение конечных материальных ресурсов, достигается степень цикличности в отраслях, которые производят и используют осажденный карбонат кальция и силикатные минералы. Способы и процессы, используемые в настоящем изобретении, обладают двойным преимуществом валоризации использованных потоков отходов при одновременном захвате и снижении выбросов диоксида углерода. По этой причине представленные здесь способы можно классифицировать как технологию захвата и использования углерода (CCU).

Раскрытое изобретение направлено на обеспечение способа синтеза осадка карбоната кальция высокой чистоты путем использования отходов и побочных продуктов, содержащих кальций и диоксид кремния, получаемых при промышленности, в качестве основного сырья; тем самым уменьшая экстракцию первичного материала для этой цели.

Одновременно этот способ направлен на захват и использование диоксида углерода из промышленных отходящих газов или иных газов. Кроме того, способ направлен на получение богатого диоксидом кремния остаточного материала с низким содержанием солей и загрязняющих веществ, таких как железо и марганец, так что указанный материал может быть использован в промышленности в качестве источника диоксида кремния без предварительной обработки или с небольшим количеством предварительных обработок.

Кроме того, настоящее изобретение направлено на уменьшение опасной природы богатого диоксидом кремния остаточного материала от процесса; так что указанный материал может быть непосредственно захоронен или засыпан как инертный материал без предварительной обработки или с небольшой предварительной обработкой. Альтернативно, материал может быть использован в производстве цемента и/или бетона.

Как видно из описаний предшествующего уровня техники, существует ряд способов и процессов, которые предназначены для получения осадка карбоната кальция высокой чистоты. В большинстве существующих способов получения осажденного карбоната кальция в качестве источника кальция используется первичный материал, что впоследствии позволяет избежать сложностей, связанных с использованием высокогетерогенных промышленных побочных продуктов. Хотя использование традиционных материалов и способов имеет преимущества, особенно высококачественный продукт, который он может производить с низкой степенью контроля процесса; получение сгоревшей извести, основного сырья, используемого для производства, является очень энергоемким процессом<sup>16</sup>. Кроме того, материалом, используемым для получения сгоревшей извести, являются минералы карбоната кальция, такие как мрамор, известняк и мел; несмотря на то, что эти полезные ископаемые встречаются в изобилии, требуемый сорт для высококачественного осажденного продукта карбоната кальция встречается на ограниченных участках. Настоящее изобретение решает эти проблемы и предлагает использование вторичного сырья из промышленности в качестве замены добываемых минералов карбоната кальция для получения высококачественного осадка карбоната кальция. Кроме того, предложение включает в себя получение порошкообразного продукта диоксида кремния, который может быть использован в таких отраслях, как производство керамики и производство стекла.

В отличие от известного уровня техники, который описывает одностадийную экстракцию кальция, в основном варианте осуществления раскрытого изобретения исходный (богатый кальцием) материал подвергали многостадийной экстракции кальция. Преимущество этого изобретения заключается в:

- i. уменьшении массы выходного остаточного материала,
- ii. снижении энергозатрат на единицу массы полученного карбоната кальция,
- iii. максимизации захватываемого и используемого диоксида углерода на единицу массы исходного материала,
- iv. снижении расхода химикатов на единицу массы полученного осадка карбоната кальция.
- v. снижении щелочности остаточного материала, следовательно, снижении экотоксичности материала,
- vi. концентрировании диоксида кремния и магния в остаточном материале для последующей экстракции или использования.

Существуют также изобретения, в которых используются побочные продукты от промышленности, например, сталеплавильный шлак, для получения осадка карбоната кальция высокой чистоты. Как правило, рециркулирование и повторное использование сталеплавильного шлака ограничены металлами, обогащенными токсичными микроэлементами, в частности ванадием, и фосфорной нагрузкой в материале<sup>12,13</sup>. В связи с этим последующие потоки отходов процессов, в которых используется сталеплавильный шлак, требуют дорогостоящей доочистки<sup>14</sup>. В настоящем изобретении эти вопросы решаются путем предложения использовать относительно «более чистые» вторичные ресурсы.

Полезные эффекты изобретения кратко изложены ниже:

- i. получение коммерчески жизнеспособного продукта, т.е. осажденного карбоната кальция высокой чистоты, из промышленных отходов или побочных продуктов, тем самым уменьшая добычу, извлечение и использование первичного материала,
- ii. диоксид углерода, образующийся от промышленности, может быть захвачен и использован (CCU),
- iii. снижение щелочности, тяжелых металлов и солей в остаточном твердом материале, оставшемся от процесса.
- iv. получение материала, который может быть использован в качестве источника диоксида кремния в отраслях, которые используют силикатные минералы в качестве сырья,

v. получение материала, который может быть использован в производстве цемента и/или бетона, что еще больше снижает выбросы диоксида углерода в промышленности.

Краткое описание графических материалов

На Фиг. 1 показан первый или основной вариант осуществления настоящего изобретения.

На Фиг. 2 показан второй вариант осуществления настоящего изобретения, в котором присутствует один реактор карбонизации, для сравнения, основной вариант осуществления имеет два реактора карбонизации.

На Фиг. 3 показан третий вариант осуществления настоящего изобретения, в котором присутствует один реактор экстракции и один реактор карбонизации, для сравнения, предыдущие варианты осуществления имеют два реактора экстракции и один или два реактора карбонизации.

На Фиг. 4 показан четвертый вариант осуществления настоящего изобретения, в котором несколько модулей установлены последовательно. Каждый модуль состоит из следующих этапов: i) экстракция кальция, ii) разделение твердых/жидких веществ, iii) карбонизация и осаждение, iv) разделение твердых/жидких веществ с получением осадка карбоната кальция.

Подробное описание изобретения

Для достижения поставленных целей настоящее изобретение обеспечивает следующий технический процесс: многостадийный способ получения осажденного карбоната кальция и концентрата диоксида кремния из отходов и побочных продуктов, содержащих кальций и диоксид кремния, с использованием водного раствора на основе аммония в качестве экстрагента кальция.

Основной вариант осуществления изобретения включает следующие этапы (см. Фиг. 1).

стадия 1. В экстракционный раствор (в реакторе R1) добавляли материал, содержащий твердый кальций и, диоксид кремния.

Для первой стадии растворения кальция предпочтительные рабочие параметры зависят от нескольких факторов. При оптимальных условиях эксплуатации максимальное количество ионов кальция будет выщелачиваться из материала, содержащего кальций с использованием минимальной энергии и наименьшего количества экстракционного химического вещества. Условия также должны препятствовать выщелачиванию таких элементов, как железо или марганец, которые, как известно, оказывают вредное воздействие на качество конечного продукта. Кроме того, выбранные условия должны избегать желирования силикатов, что может осложнить работу.

Процесс экстракции осуществляли с использованием водного раствора на основе аммония. Выбранные растворы могут избирательно извлекать ионы кальция из силикатных минералов, содержащих кальций, без растворения загрязняющих веществ (таких как соли, железо и марганец), которые могут совместно осаждаться с карбонатом кальция на последующей стадии осаждения. Указанный раствор представляет собой либо ацетат аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или любой другой водный раствор на основе аммония, но предпочтительно хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или наиболее предпочтительно ацетат аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ).

Материал, из которого экстрагируют кальций, может представлять собой любое щелочное соединение, содержащее кальций, но предпочтительно представляет собой материал, который считается промышленными отходами или побочным продуктом; и может быть получен прямо или косвенно из производства, свалок, месторождений и/или запасов. Примерами таких материалов являются зола горючего сланца от производства энергии или нефти и газа, угольная зола и отработанный цемент. Наиболее предпочтительным материалом, из этих примеров, для раскрытого изобретения является зола горючего сланца от производства энергии. Материал должен быть мелкозернистым с номинальным размером зерен, составляющем предпочтительно менее 1000 мкм, более предпочтительно менее 500 мкм и наиболее предпочтительно менее 200 мкм. Материалы с частицами большего размера предпочтительно подвергают механическому просеиванию или, более предпочтительно, механическому измельчению в сухой среде.

Более низкие температуры улучшат конечное количество ионов кальция, которые извлекаются из материала, но также неизбежно снижают скорость растворения. Температура в реакторе экстракции должна находиться в диапазоне от 3 до 100 °C, но предпочтительно в диапазоне от 15 до 80 °C. Наиболее предпочтительный температурный диапазон для растворения составляет от 25 до 70 °C.

Соотношение твердого вещества к жидкости в реакторе растворения находится в диапазоне от 1:1 до 1:20, предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 1:10, но наиболее предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 1:5.

Молярность в реакторе растворения предпочтительно находится в диапазоне от 0,1 до 3 М, но наиболее предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 2 М.

В конце стадии растворения полученная смесь имеет диапазон pH от 8 до 13.

Реактор, используемый на этой стадии, представляет собой реактор с непрерывным перемешиванием.

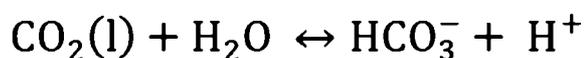
стадия 2. Отделение твердого остаточного материала от раствора, обогащенного кальцием. Выбранный метод отделения будет зависеть от размера зерен, распределения

зерен и плотности остаточного материала. Способ отделения может включать один из или комбинацию некоторых или всех способов: осаждение, центрифугирование, декантирование, фильтрация, обратный осмос.

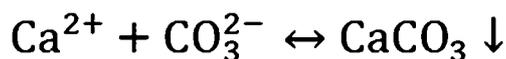
Остаточный материал с этой стадии направляли в отдельный реактор (R2) для второй стадии экстракции кальция. Богатый кальцием раствор подвергали карбонизации для осаждения карбоната кальция высокой чистоты (в реакторе CR1).

стадия 3. Карбонизация индуцируется введением диоксида углерода непосредственно в водный раствор, содержащий кальций в закрытом реакторе. Диоксид углерода гидролизуется с образованием бикарбонатов, которые диссоциируют на ионы карбоната и водорода. Карбонат-ион легко реагирует с ионами кальция в растворе с образованием осадка карбоната кальция.

Реакция гидратации газообразного диоксида углерода



Образование кристаллов карбоната кальция:



Повторное растворение карбоната кальция:



Отмечается, что на растворение диоксида углерода в воде влияет pH. Диоксид углерода, растворяющийся в воде, в основном образует  $\text{CO}_3^{2-}$  при pH более 9 и  $\text{HCO}_3^-$  при pH менее 9. Таким образом, теоретически, максимальное количество кристаллов карбоната кальция будет формироваться при около pH 9<sup>9</sup>. В настоящем изобретении раствор, в который вводится диоксид углерода, не является водой, следовательно, оптимальный уровень pH для максимального образования кристаллов отличается. Во избежание обратного растворения кристаллов карбоната кальция pH раствора предпочтительно более 7,5, но наиболее предпочтительно более 8.

Диоксид углерода вводили в раствор, содержащий кальций путем барботирования или распыления. Температура во время карбонизации поддерживается в диапазоне между 3 и 80 °C, но предпочтительно между 15 и 60 °C; и наиболее предпочтительно в диапазоне от 25 до 45 °C. Диоксид углерода, используемый для карбонизации, может представлять собой либо диоксид углерода, либо предпочтительно диоксид углерода, содержащий отходящие газы (диоксид углерода более 5 об.%). Более предпочтительно газообразный диоксид углерода получали из таких отраслей промышленности, как

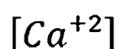
тепловые электростанции, работающие на горючих сланцах, но наиболее предпочтительно этот газ также отделяли, очищали и концентрировали перед использованием.

стадия 4. Отделение осадка карбоната кальция от раствора. Выбранный метод отделения будет зависеть от размера зерен, распределения зерен и плотности осадка. Способ отделения может включать один из или комбинацию некоторых или всех способов: осаждение, центрифугирование, декантирование, фильтрацию, обратный осмос.

Водный раствор на основе аммония извлекали и направляли обратно в реактор экстракции R1 для использования на первой стадии экстракции кальция.

стадия 5. Направление остаточного материала со стадии 2 в реактор экстракции R2, где проходит вторая стадия экстракции кальция. Условия (температура, молярность раствора, отношение твердого вещества к жидкости и т. д.) в реакторе R2 поддерживали в тех же диапазонах, что и в R1.

В реакторе R2 остаточный материал может подвергаться более чем одному циклу экстракции. Это определяется на основе концентрации ионов кальция, выщелачиваемых из конкретного цикла экстракции, относительно величины подпитки водным раствором и общей потребляемой энергии.



### **Затраченная энергии × Подпитка экстракционного раствора**

Если концентрация ионов кальция считается низкой по отношению к используемым ресурсам, то партию остатка направляли на стадию разделения твердое вещество-жидкость вместе с раствором.

стадия 6. Отделение твердого остаточного материала от раствора, обогащенного кальцием. Способ отделения может включать один из или комбинацию некоторых или всех способов: осаждение, центрифугирование, декантирование, фильтрация, обратный осмос.

стадия 7. Подвергание богатого кальцием раствора карбонизации в реакторе карбонизации-CR2 для осаждения карбоната кальция. Карбонизация индуцируется введением диоксида углерода непосредственно в водный раствор, содержащий кальций в закрытом реакторе. Диоксид углерода вводили в раствор, содержащий кальций путем барботирования или распыления. Физические параметры, такие как температура, в реакторе CR2 поддерживали в тех же диапазонах, что и в CR1 (представлены на этапе 3).

Диоксид углерода, используемый для карбонизации, может представлять собой либо диоксид углерода, либо предпочтительно диоксид углерода, содержащий отходящие газы (диоксид углерода более 5 об.%). Более предпочтительно отработанный газ получали из таких отраслей промышленности, как тепловые электростанции, работающие на

горючих сланцах, но наиболее предпочтительно этот газ также отделяли, очищали и концентрировали перед использованием.

стадия 8. Отделение осадка карбоната кальция от раствора. Способ отделения может включать один из или комбинацию некоторых или всех способов: осаждение, центрифугирование, декантирование, фильтрация, обратный осмос. Водный раствор на основе аммония извлекали и направляли в реактор экстракции R2 для использования на стадии экстракции кальция.

При желании осадок карбоната кальция, полученный на второй стадии карбонизации, может иметь различные физические свойства по сравнению с осадком на первой стадии карбонизации. Это может быть достигнуто путем изменения эксплуатационных параметров (температура, продолжительность карбонизации, скорость карбонизации, размер пузырьков углекислого газа и т. д.) в реакторе карбонизации. Это указывает на то, что описанная технология может производить осажденный карбонат кальция, обладающий различными физическими свойствами одновременно.

Осажденный карбонат кальция, полученный из обоих потоков, характеризуется как мелкозернистый порошок белого цвета с содержанием карбоната кальция более 95 мас.% и средним диаметром частиц от 0,05 до 10 мкм. Концентрация железа-III-оксида ( $Fe_2O_3$ ) составляет менее 0,2 мас./мас.%, а индекс белизны Хантера составляет более 85%.

Остаточный материал из первого (стадия 2) и второго (стадия 6) потока характеризуется как мелкозернистый, светло-серый порошок. Концентрация оксида кремния и оксида магния из первого потока составляет более 40 мас./мас.% и более 10 мас./мас.% соответственно. Во втором потоке концентрации оксида кремния и оксида магния составляют более 45 мас./мас.% и более 15 мас./мас.% соответственно.

В качестве дополнительного улучшения, согласно настоящему изобретению, осадок карбоната кальция промывали водой и обезвоживали с получением сухого осажденного продукта карбоната кальция. Аналогичным образом, остаточный выходной материал промывали водой и обезвоживали. Соли аммония в промытых растворах концентрировали путем дистилляции или, более предпочтительно, путем мембранного отделения; и повторно использовали в процессе экстракции кальция. Это позволит снизить потери аммиачных растворителей из системы.

В качестве дополнительного усовершенствования, согласно настоящему изобретению, ферромагнитный материал в полученном остаточном полученном материале (со стадии 60) будет выделен с использованием способов магнитной и/или химической экстракции и обработан.

В качестве дополнительного усовершенствования настоящего изобретения остаточный материал (со стадии 6) может быть использован в производстве цемента и/или бетона без предварительной обработки или с минимальной предварительной обработкой.

В качестве дополнительного усовершенствования настоящего изобретения остаточный полученный материал (со стадии 6) может быть дополнительно обработан для использования в качестве заменителя минералов диоксида кремния в промышленности.

В качестве дополнительного усовершенствования настоящего изобретения остаточный полученный материал (со стадии 6) может быть непосредственно захоронен или засыпан в качестве инертного материала.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения (второй вариант осуществления, Фиг. 2); установка имеет один реактор карбонизации по сравнению с основным вариантом осуществления, который имеет два реактора карбонизации. В этой схеме богатый кальцием раствор из стадии 6 возвращается обратно в реактор карбонизации CR1. В этой установке присутствует единый выходной поток осадка карбоната кальция. По отношению к основному варианту осуществления это устройство имеет более низкие эксплуатационные расходы (из-за меньшего потребления химикатов и энергии) и более низкие капитальные затраты (из-за меньшего количества трубопроводов и реакторов).

В другом варианте осуществления раскрытого способа (третий вариант осуществления, Фиг. 3); присутствует одна стадия экстракции кальция. Хотя этот подход имеет некоторые преимущества по сравнению с другими вариантами осуществления; например, более низкое потребление энергии, более низкие химические потери и более компактный процесс; установка будет производить поток диоксида кремния более низкого качества (высокая концентрация кальция) по сравнению с многостадийной экстракцией. Выход карбоната кальция на единицу массы исходного твердого материала также будет ниже. Преимущества основного варианта осуществления были ранее перечислены в разделе: обзор изобретения.

В другом варианте осуществления раскрытого способа (четвертый вариант осуществления, Фиг. 4); несколько модулей установлены последовательно. Каждый модуль состоит из следующих этапов: i) экстракция кальция, ii) разделение твердых/жидких веществ, iii) карбонизация и осаждение, iv) разделение твердых/жидких вещества с получением осадка карбоната кальция. При такой схеме исходным входным материалом для каждого модуля является твердый остаток со стадии разделения твердой и жидкой фаз (после экстракции кальция) предыдущего модуля. Такая схема обеспечивает высокую степень контроля на стадии экстракции и осаждения, при желании, для синтеза физически различных или аналогичных кристаллов карбоната кальция из каждого потока.

Если рабочие параметры одинаковы на всех стадиях экстракции кальция, выщелачивание ионов кальция на каждом этапе экстракции будет ниже по сравнению с предыдущим этапом. Это изменение концентрации кальция может влиять на физические характеристики кристаллов карбоната кальция, образующихся в процессе карбонизации. Принимая этот вариант осуществления, можно регулировать рабочие параметры, чтобы обеспечить снижение концентрации кальция в каждом последующем растворе выщелачивания. Количество модулей в серии будет определяться на основе анализа затрата/выгода. Это напрямую связано с количеством выщелачиваемого кальция, присутствующего в материале, содержащем кальций, по отношению к используемым условиям эксплуатации.

#### Список литературы

1. Kearns J, Tuohy E, Tuohy E. Trends in Estonian oil shale utilization. 2015; (October):22. <http://www.digar.ee/id/nlib-digar:268094>.
2. OECD. Environmental performance reviews: Estonia Highlights 2014. Environ Perform Rev. 2014. [https://issuu.com/oecd.publishing/docs/oecd\\_epr\\_estonia\\_highlights](https://issuu.com/oecd.publishing/docs/oecd_epr_estonia_highlights).
3. Estonian Environment Agency. Estonian Environmental Review 2013. 2014. <https://www.keskkonnaagentuur.ee/en/estonian-environmental-review-2013-1>.
4. Blinova I, Bityukova L, Kasemets K, и др.. Environmental hazard of oil shale combustion fly ash. J Hazard Mater. 2012;229-230:192-200. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.095
5. Wimala M, Parahyangan UK. Environmental Impact of Waste Concrete Treatment in Precast Concrete Production. 2017;(July 2011).
6. Bernal SA, Rodríguez ED, Kirchheim AP, Provis JL. Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials. J Chem Technol Biotechnol. 2016;91(9):2365-2388. doi:10.1002/jctb.4927
7. Stratton P. An Overview of the North American Calcium Carbonate Market. <https://roskill.com/wp/wp-content/uploads/2014/11/download-roskills-paper-on-the-north-american-calcium-carbonate-market.attachment1.pdf>. Published 2012. Accessed January 20, 2020.
8. Velts O, Uibu M, Kallas J, Kuusik R. CO<sub>2</sub> mineral trapping: Modeling of calcium carbonate precipitation in a semi-batch reactor. Energy Procedia. 2011;4:771-778. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.118
9. Velts O, Uibu M, Kallas J, Kuusik R. CO<sub>2</sub> Mineralisation: Concept for Co-utilization of Oil Shale Energetics Waste Streams in CaCO<sub>3</sub> Production. Energy Procedia. 2013;37(January 2016):5921-5928. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.518

10. Kuusik R, Uibu M, Uus M, Velts O, Triikkel A, Veinjärv R. Method for elimination of CO<sub>2</sub> from flue gases using calcium containing compounds from industrial waste. 2011.
11. Eloneva S, Said A, Fogelholm CJ, Zevenhoven R. Preliminary assessment of a method utilizing carbon dioxide and steelmaking slags to produce precipitated calcium carbonate. *Appl Energy*. 2012;90(1):329-334. doi:10.1016/j.apenergy.2011.05.045
12. Hobson AJ, Stewart DI, Mortimer RJG, Mayes WM, Rogerson M, Burke IT. Leaching behaviour of co-disposed steel making wastes: Effects of aeration on leachate chemistry and vanadium mobilisation. *Waste Manag*. 2018;81:1-10. doi:10.1016/j.wasman.2018.09.046
13. Ye G, Kärsrud K, Lindvall M. Overview of the VILD-project, Vanadium Recovery from BOF-slag, a Long Term Slag Project for the Swedish Steel Industry. *Fray Int Symp*. 2011;(May):1-11.
14. Teir S, Eloneva S, Revitzer H, Zevenhoven R, Salminen J, Fogelholm C-J. Method of Producing Calcium Carbonate From Waste and Byproducts. 2017:1-14.
15. Yogo K, Teng Y, Yashima T, Yamada K. Development of a new CO<sub>2</sub> fixation/utilization process (1): Recovery of calcium from steelmaking slag and chemical fixation of carbon dioxide by carbonation reaction. *J Chem Inf Model*. 2005:2427. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
16. Sagastume Gutiérrez A, Cogollos Martínez JB, Vandecasteele C. Energy and exergy assessments of a lime shaft kiln. *Appl Therm Eng*. 2013;51(1-2):273-280. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.07.013

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Многостадийный способ получения осажденного карбоната кальция и концентрата диоксида кремния из отходов и побочных продуктов, содержащих кальций и диоксид кремния, характеризующийся тем, что способ включает следующие стадии:

стадия 1: добавление материала, содержащего твердый кальций и диоксид кремния, в экстракционный раствор в непрерывно перемешивающем реакторе экстракции;

стадия 2: отделение твердого остаточного материала от раствора, обогащенного кальцием;

стадия 3: подвергание обогащенного кальцием раствора со стадии 2 карбонизации в реакторе карбонизации для осаждения карбоната кальция, где карбонизацию индуцировали путем введения газообразного диоксида углерода непосредственно в содержащий кальций водный раствор в закрытом реакторе;

стадия 4: отделение осадка карбоната кальция от раствора с предыдущей стадии;

стадия 5: направление остаточного материала со стадии 2 и извлеченного экстракционного раствора со стадии 4 в реактор экстракции, где проходит вторая стадия экстракции кальция;

стадия 6: отделение твердого остаточного материала от раствора, обогащенного кальцием;

стадия 7: подвергание обогащенного кальцием раствора со стадии 6 карбонизации в реакторе карбонизации для осаждения карбоната кальция, где карбонизацию индуцируют путем введения газообразного диоксида углерода непосредственно в содержащий кальций водный раствор в закрытом реакторе;

стадия 8: отделение осадка карбоната кальция от раствора с предыдущей стадии.

2. Многостадийный способ по п. 1, где экстрагент кальция представляет собой водный раствор на основе аммония, предпочтительно хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), наиболее предпочтительно ацетата аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ).

3. Многостадийный способ по п. 1 или 2, где материал, содержащий твердый кальций и диоксид кремния со стадии 1, представляет собой промышленные отходы или побочный продукт.

4. Многостадийный способ по п. 3, где материал, содержащий твердый кальций и диоксид кремния, представляет собой золу горючего сланца, или угольную золу, или отработанный цемент, имеющий номинальный размер зерен составляет менее 1000 мкм, более предпочтительно менее 500 мкм и наиболее предпочтительно менее 200 мкм; где

предпочтительные материалы механически просеивают или более предпочтительно механически измельчают в сухой среде.

5. Многостадийный способ по любому из пп. 1-4, где на стадии 1 температура в реакторе экстракции находится в диапазоне от 3 до 100 °С, предпочтительно в диапазоне от 15 до 80 °С, наиболее предпочтительно в диапазоне от 25 до 70 °С; отношение твердого вещества к жидкости в реакторе экстракции находится в диапазоне от 1:1 до 1:20, предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 1:10, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 1:5; молярность в реакторе экстракции предпочтительно находится в диапазоне от 0,1 до 3 М, более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 2 М; и в конце стадии экстракции полученная смесь имеет рН в диапазоне от 8 до 13.

6. Многостадийный способ по любому из пп. 1-5, где на стадиях 3 и 7 рН раствора во время карбонизации предпочтительно составляет более 7,5, наиболее предпочтительно более 8.

7. Многостадийный способ по любому из пп. 1-6, где на стадиях 3 и 7 диоксид углерода вводят в раствор, содержащий кальций путем барботирования или распыления при температуре в диапазоне от 3 до 80 °С, предпочтительно в диапазоне от 15 до 60 °С, наиболее предпочтительно в диапазоне от 25 до 45 °С.

8. Многостадийный способ по п. 7, где диоксид углерода присутствует в количестве более 5 об.% газа, где газ предпочтительно происходит из промышленных отходящих газов, и где наиболее предпочтительно диоксид углерода в промышленном отходящем газе отделяют, очищают и концентрируют перед использованием.

9. Многостадийный способ по любому из пп. 1-8, где способы отделения на стадиях 2, 4, 6 и 8 для отделения твердых веществ от жидкостей включают один или комбинацию некоторых или всех из следующих способов: осаждение, центрифугирование, декантирование, фильтрация, обратный осмос.

10. Многостадийный способ по любому из пп. 1-9, где полученный осажденный карбонат кальция содержит карбонат кальция более 95 мас./мас.%, имеет средний диаметр частиц от 0,05 до 10 мкм, концентрация оксида железа-III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) составляет менее 0,2 мас./мас.%, индекс белизны Хантера составляет более 85%.

11. Многостадийный способ по любому из пп. 1-10, где способ включает дополнительные стадии промывки водой и обезвоживания осадка карбоната кальция и полученного остаточного материала.

12. Многостадийный способ по п. 11, где соли аммония в промывочном растворе концентрируют путем дистилляции или, более предпочтительно, путем мембранного отделения; и повторно используют в процессе экстракции.

13. Многостадийный способ по любому из пп. 1-12, где ферромагнитный материал в остаточном материале, полученном на стадии 6, выделяют и обрабатывают с использованием способов магнитной и/или химической экстракции.

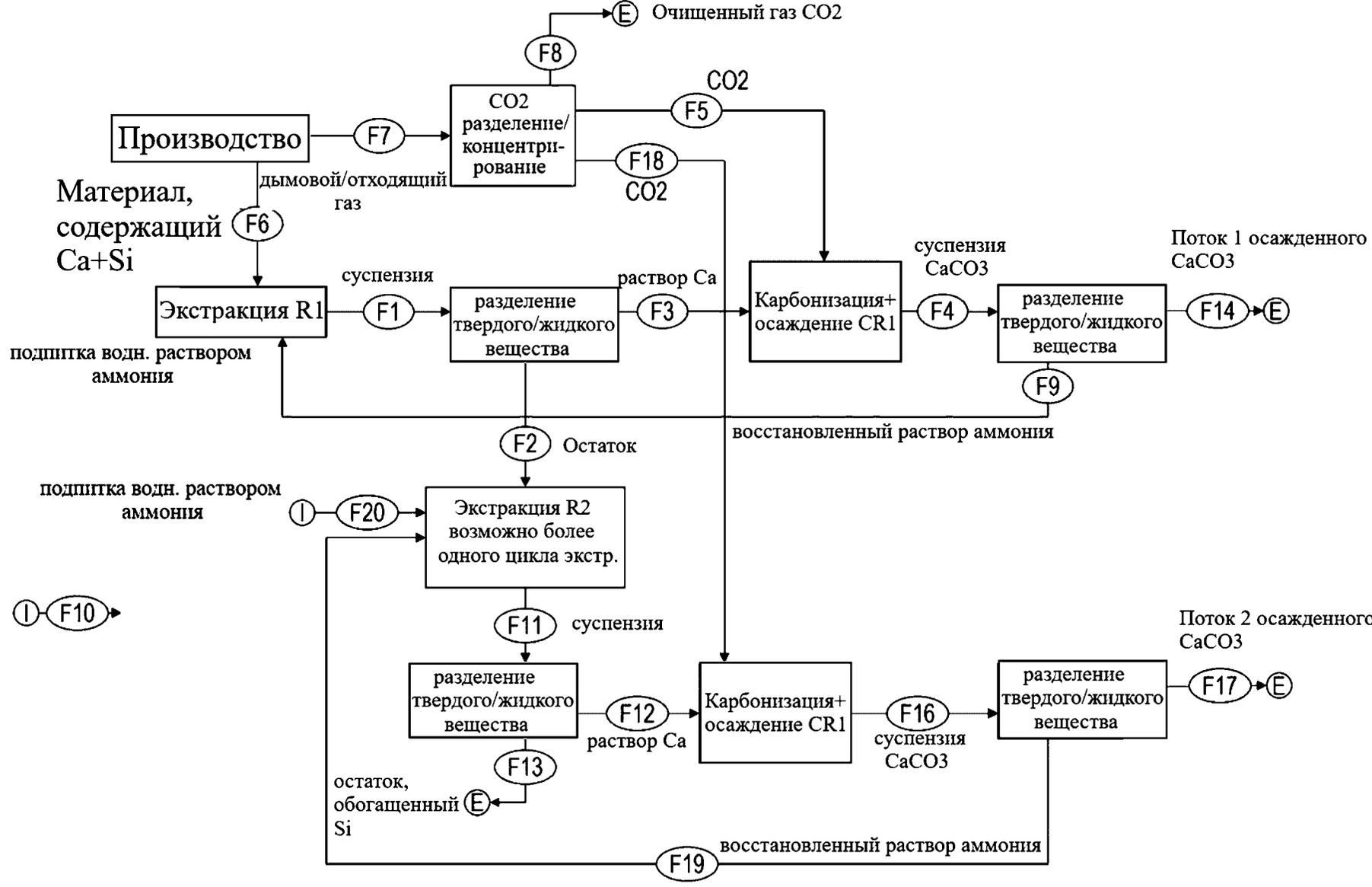
14. Многостадийный способ по любому из пп. 1-13, где реактор для второй стадии экстракции кальция на стадии 5 и реактор для второй стадии карбонизации на стадии 7 отличаются от реактора для первой стадии экстракции кальция на стадии 1 и реактора для первой стадии карбонизации на стадии 3, соответственно.

15. Многостадийный способ по любому из пп. 1-14, где присутствует один реактор карбонизации, где раствор, обогащенный кальцием, со стадии 6 подвергают воздействию реактора карбонизации, описанного на стадии 3, для осаждения карбоната кальция.

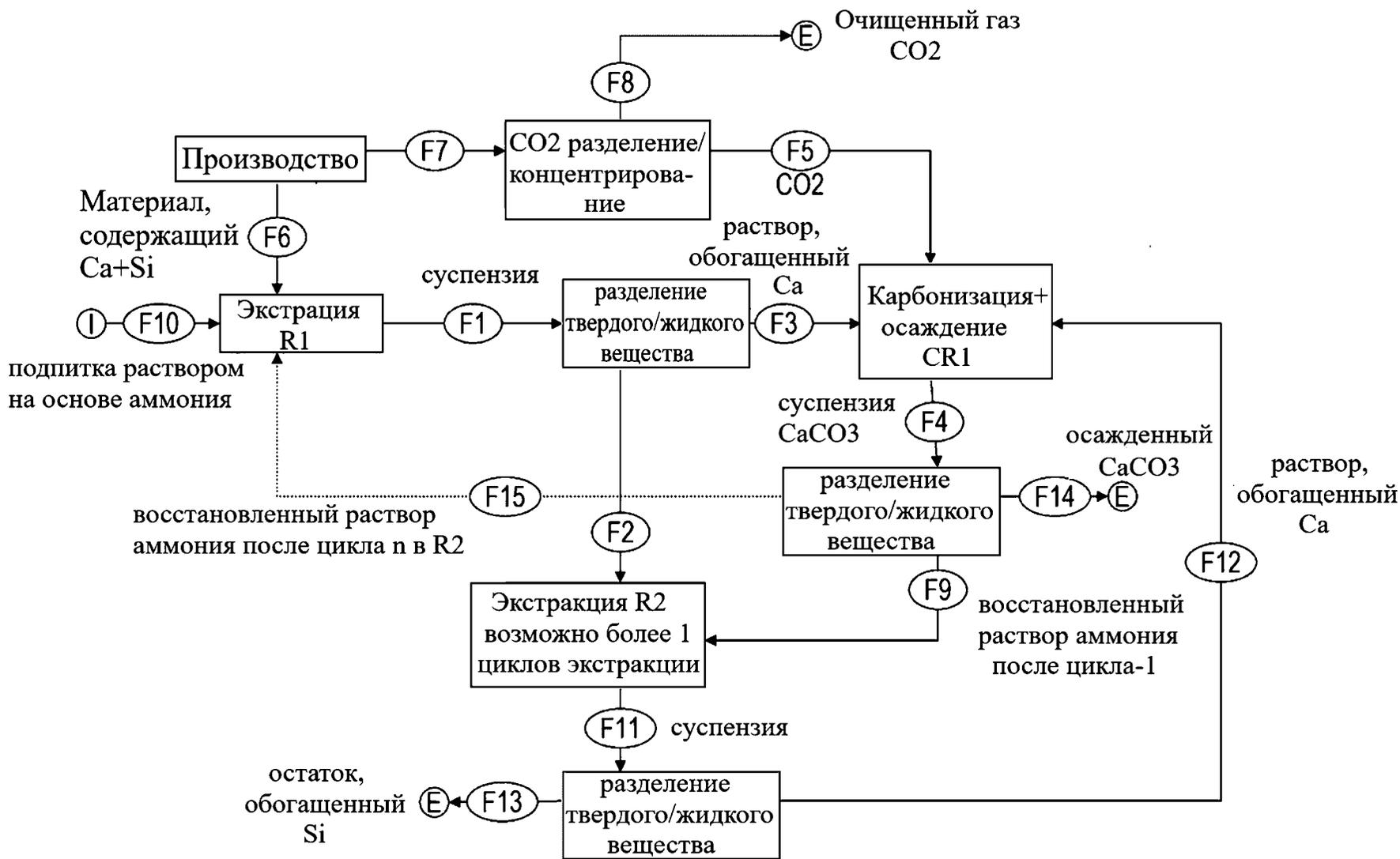
16. Многостадийный способ по любому из пп. 1-15, где ряд модулей настоящего многоступенчатого способа по п. 1 расположен последовательно, и где каждый модуль состоит из следующих этапов:

- i) извлечение кальция,
- ii) разделение твердых/жидких веществ,
- iii) карбонизация и осаждение,
- iv) разделение твердых/жидких веществ с получением осадка карбоната кальция.

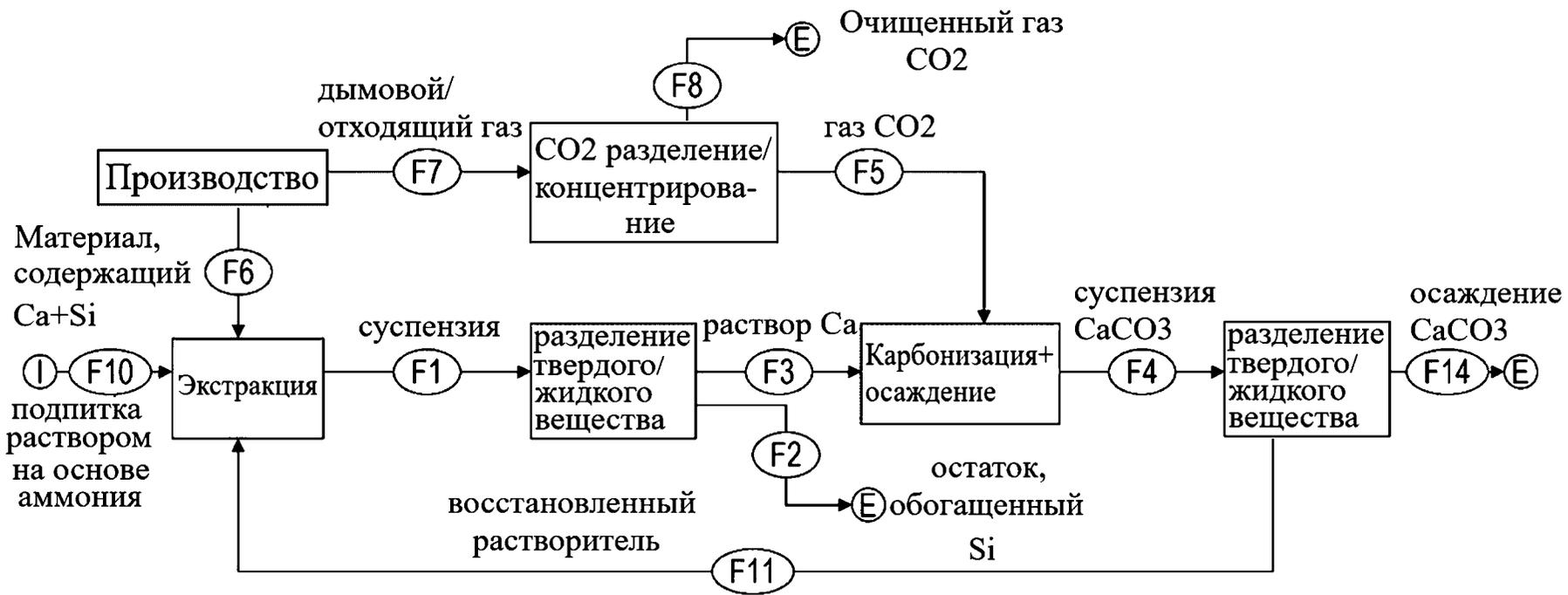
17. Многостадийный способ по любому из пп. 1-16, где остаточный материал, оставшийся после завершения экстракции кальция, представляет собой мелкозернистый порошок с концентрацией оксида кремния и оксида магния более 45 мас./мас.% и более 15 % соответственно.



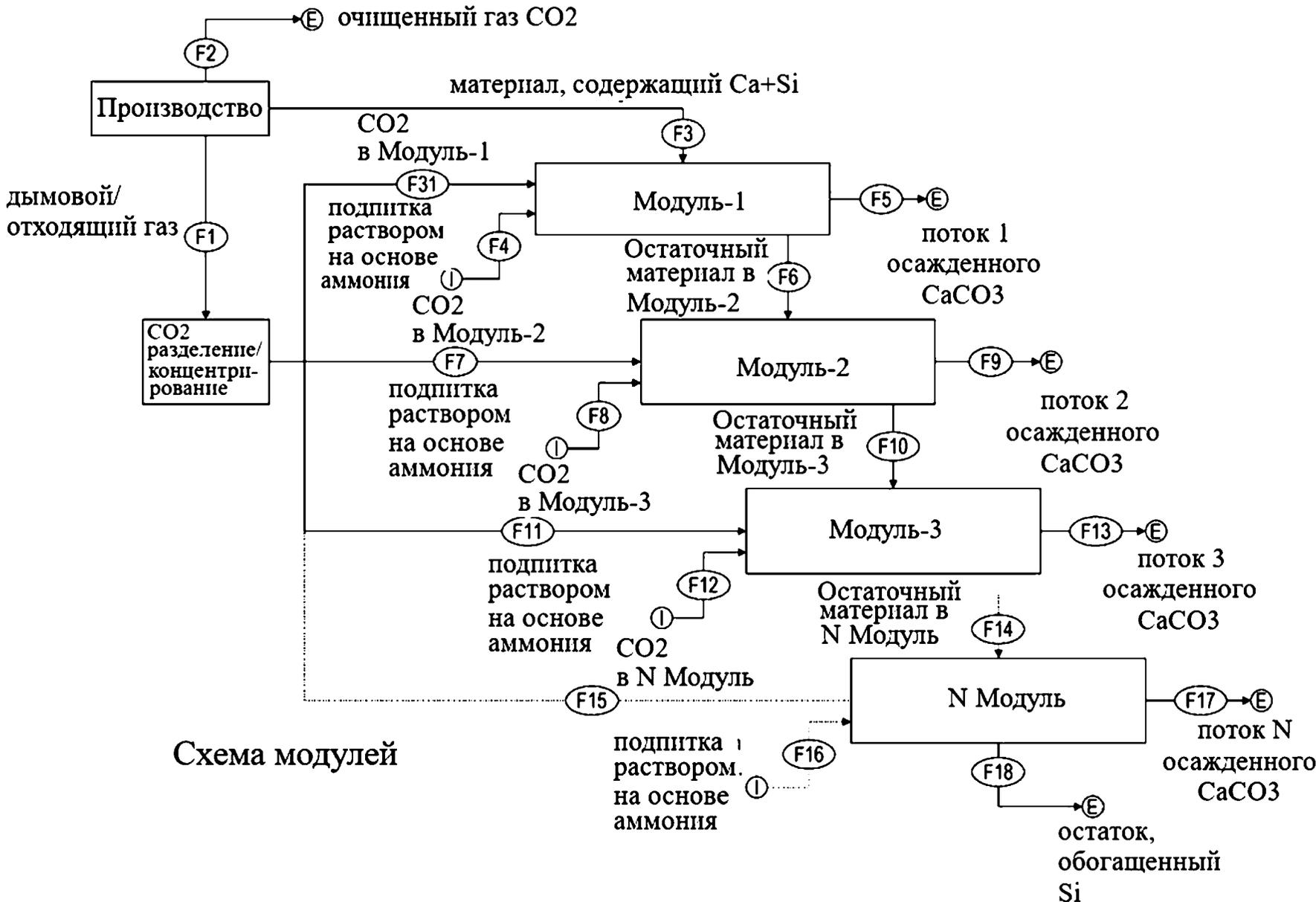
Фиг. 1



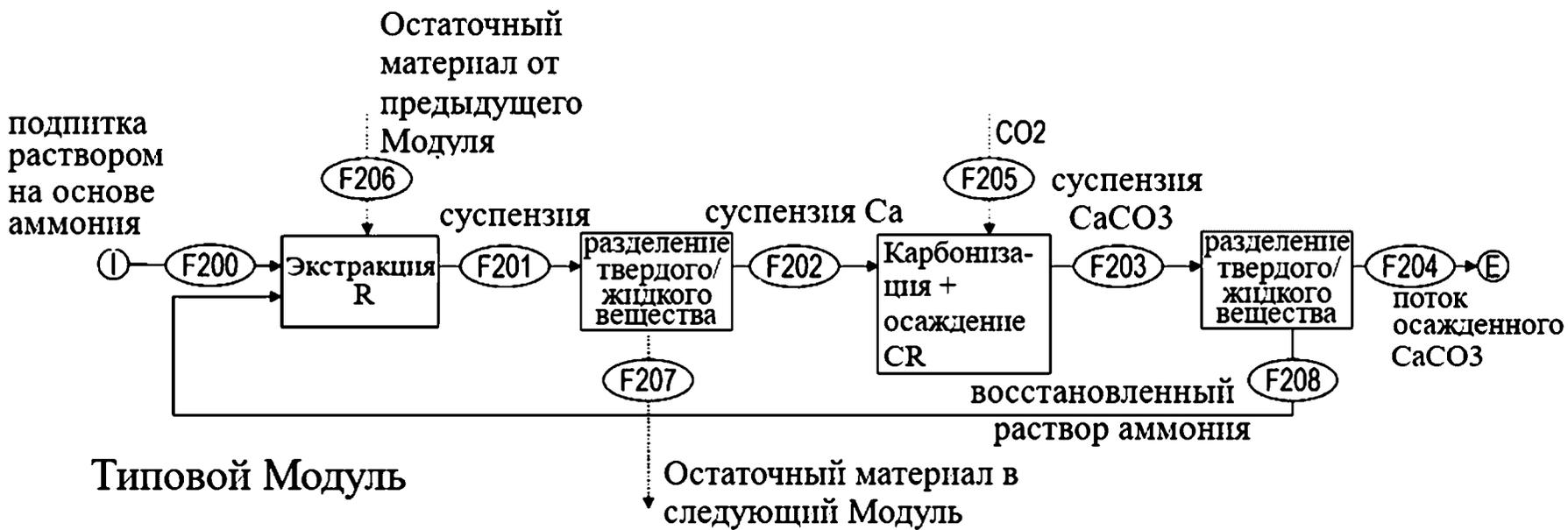
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 4 (продолжение)