

(11) Patento numeris: **3146**

(51) Int.Cl.⁵: **B01D 53/36,**
B01D 53/34

(21) Paraiškos numeris: **IP295**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 01 27**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 08 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 01 31**

(72) Išradėjas:
Kęstutis Sasnauskas, LT
Alfredas Balandis, LT
Andrius Ancuta, LT
Aras Kantautas, LT

(73) Patento savininkas:
Kauno technologijos universitetas, K.Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis:
Aurelija Šidlauskienė, 25, K.Būgos g. 29-1, 3000 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:
Nitrozinių dujų išlakų oksidavimo būdas

(57) Referatas:

Nitrozinių dujų išlakų oksidavimo katalizatorius-kalcio hidroksilikatas C-S-H (I) yra skiriamas nitrozinių dujų išlakose esančių mažų koncentracijų NO katalitiniams oksidavimui ir susidariusių NO₂ šalinimui jo sorbcijos metodu ir gali būti pritaikomas chemijos, energetikos ir kitų pramonės įmonių į atmosferą išmetamų išlakų nukentksminimui.

Nitrozinių dujų išlakų oksidavimas vykdomas 50-150°C temperatūroje naudojant katalizatorių, sintetinį kalcio hidroksilikatą C-S-H (I), eliminuojantį katalizatoriaus aktyvų paviršių blokuojantį vandens garų poveikį. Be to, sintetinis katalizatorius - kalcio hidroksilikatas C-S-H (I) turi savo struktūroje 1-1,5 molekules ceolitinio pabūdžio vandens ir yra sintetinamas iš AlF₃ gamybos atliekų ir pramoninių kalkių, esant pradinio mišinio CaO ir SiO₂ moliniam santykiui C/S=0,8; sintezės temperatūrai 90-95°C ir trukmei 3 val.

Vykdamas nitrozinių dujų išlakų oksidavimą siūlomu katalizatoriumi, jis gali būti atliekamas prie palyginti žemų temperatūrų (50-150°C) ir su nedidelėmis energijos sąnaudomis proceso terminiam aktyvavimui ir sintetinio katalizatoriaus pagaminimui.

Siūlomas katalizatorius-C-S-H (I) tipo kalcio hidrosilikatas ($C=CaO$, $S=SiO_2$, $H=H_2O$) yra skiriamas nitrozinių dujų išlakose esančių mažų koncentracijų NO katalitiniam oksidavimui ir susidariusio NO_2 šalinimui jo sorbcijos metodu ir gali būti pritaikomas chemijos, energetikos ir kitų pramonės įmonių iš atmosferą išmetamų išlakų nukenksminimui.

NO oksidavimas į NO_2 gali būti vykdomas, naudojant katalizatorius: silikagelį aktyvuotą anglį, bevandenius kristalinius aliumosilikatus, kalcio aluminatus, sintetinius natrio ceolitus ir kt. [(SU aut.l. Nr. 1725991 ir Logak L. G. "Azoto oksido adsorbcija ir mažaprocentinio azoto monoksido katalitinis oksidavimas sintetiniu mordenitu", dr. disert. autoreferatas, Kazanė, 1972 (rusų k.)). Dažniausiai šie katalizatoriai turi savo sudėtyje tokius katalitinius komponentus, kaip platinos grupės, titano, alavo, nikelio, molibdeno, vario ir kitų metalų oksidus. Šių katalizatorių trūkumas yra tas, kad naudojami katalizatoriai dezaktyvuojasi vandens ir (arba) azoto rūgšties garų poveikyje, nes nitroziniuose dujose paprastai yra vandens garų.

Artimiausi siūlomiems katalizatoriams yra ceolitinės struktūros bevandeniai aliumosilikatai su silikatinio modulių nuo 40 iki 700 (SU aut.l. Nr. 1433486), naudojami NO_x oksidų valymui. Šių katalizatorių trūkumai: sintezei reikalingos didelės šiluminės energijos sąnaudos, papildomas aliumosilikatų mirkymas karbamido tirpale laike 1 val, po to - jų džiovinimas ir praleidžiamų pro kolonėlę dujų pašildymas iki 60-80°C temperatūros.

Išradimo tikslas-NO katalinio oksidavimo į NO_2 proceso efektyvumo padidinimas drėgnų dujų aplinkoje ir procesui reikalingų energijos sąnaudų sumažinimas.

Tikslas pasiekiamas NO oksidimui taikant sintetinį katalizatorių-C-S-H (I) tipo kalcio hidrosilikatą, kuris įgalina eliminuoti įprastų katalizatorių aktyvų paviršių blokuojanti vandens garų poveikį 50-150°C temperatūroje.

Siūlomi sintetiniai katalizatoriai-kalcio hidrosilikatai-C-S-H (I) turi savo struktūroje 1-1,5 molekules vandens, kuris neleidžia drėgnose nitrozinėse dujose esantiems vandens garams adsorbuotis ant aktyvaus katalizatoriaus paviršiaus ir jį dezaktyvuoti. Katalizatorius sintetinamas iš pigių medžiagų: AlF_3 gamybos atliekų ir pramoninių kalkių 90-95°C temperatūroje laike 3 val, todėl jo paruošimo išlaidos yra daug kartų mažesnės už kitų analogiškų katalizatorių.

1 pavyzdys.

Iš pradinio mišinio, sudaryto iš pramoninių kalkių ir AlF_3 gamybos atliekų, esant moliniam santykiui $C/S=0,8$, $V/K=10$, sintezės temperatūrai 90 C ir trukmei 3 val susintetinamas hidrosilikatinis katalizatorius-C-S-H (I) tipo kalcio hidrosilikatas. Gauto sorbento 1-2 mm dydžio granulėmis užpildoma termostatuota 14 mm diametro stiklinė sorbcinė kolonėlė, pro kurią leidžiamas drėgnas oro-azoto monoksido (0,6% NO) mišinys. Jo debitas-50 l/h, drėgmė - 4mg/l. Gauti duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė

Kalcio hidrosilikatinio katalizatoriaus efektyvumas lyginant su CuO, užneštu ant α - Al₂O₃ nešiklio, esant nedžiovintoms nitrozinėms dujoms, kuriose O₂ koncentracija 21%, o NO-0,6%.

Eil. Nr.	Katalizatoriaus pavadinimas	NO oksidacijos laipsnis, %, esant temperatūroms			
		50 ⁰ C	150 ⁰ C	250 ⁰ C	350 ⁰ C
1.	C-S-H (I) tipo kalcio hidrosilikatas	38	37	36	35
2.	CuO/ α - Al ₂ O ₃	15	22	38	43

10 Kaip seka iš šių duomenų 50-150⁰C temperatūrų intervale hidrosilikatinis katalizatorius yra apie 3 kartus efektyvesnis už užneštini CuO/ α - Al₂O₃ katalizatorių. Temperatūroje, žemesneje už 50⁰C NO oksidinimą netikslinga vykdyti dėl neigiamos temperatūrinio koeficiento įtakos.

2 pavyzdys. Palyginimui tomis pačiomis sąlygomis nustatomas NO oksidacijos laipsnis, naudojant katalizatorių CuO, užneštą ant nešiklio α - Al₂O₃ ir tuščią sorbcinę kolonėlę sausoms ir drėgnoms nitrozinėms dujoms. Gauti duomenys pateikti paveiksle. Iš pateiktų kreivių seka, kad kalcio hidrosilikato katalizatoriaus efektyvumas, didėjant temperatūrai praktiškai nekinta, t.y. temperatūrinis koeficientas praktiškai lygus vienetui ir tik pasiekus apie 250⁰C temperatūrą užneštini katalizatorius susilygina efektyvumu su hidrosilikatiniu. Pažymėtinas užneštinio katalizatoriaus CuO/ α - Al₂ O₃ mažas efektyvumas 50-150⁰C temperatūrų intervale ir sorbcinės kolonėlės sienelių įtaka oksidacijos procesui: keliant temperatūrą tuščioje sorbcinėje kolonėleje oksidacijos

laipsnis didėja, nors homogeninėje terpėje NO oksidavimo temperatūrinis koeficientas yra neigiamas (Logak L.G, ten pat). Siūlomame būde nurodytas temperatūrų intervalas aktualus tuo, kad jis reikalauja minimalių energetinių sąnaudų nitroziniuose dujose esantiems vandens lašeliams išgarinti ir gali būti pasiektas, panaudojant žemo potencialo šilumos resursus. Todėl siūlomas būdas efektyviausias 50-150 C temperatūrų intervale, esant nitrozinių dujų tūrinei koncentracijai mažiau už 1% ir taikant susintetintą katalizatorių-kalcio hidrosilikatą.

Reikiamų savybių kalcio hidrosilikatas C-S-H (I) susintetinamas iš aliuminio fluorida gamybos atliekų, kuriose yra žymus kiekis aktyvaus SiO_2 ir pramoninių kalkių. Aliuminio fluorida gamybos atliekų cheminė sudėtis: SiO_2 -57,41%, AlF_3 -12,13%, F=3,42%, drėgmė - 17,3%, kaitinimo nuostoliai-32,04%. Pramoninių kalkių cheminė sudėtis: CaO -83,22%, MgO -2,18%, CaCO_3 =8,74%, hidratinis vanduo - 4,72%. Iš šių medžiagų galima gauti žemo baziškumo C-S-H (I) tipo kalcio hidrosilikatus, pasižymintius dideliais lyginamaisiais paviršiais. Anksčiau atliktais tyrimais įrodyta, kad panaudojant aliuminio fluorida gamybos atliekas galima žymiai suintensyvinti žemo baziškumo kalcio hidrosilikatų sintezę ir vykdyti ją atmosferiniame slėgyje. Siekiant paruošti galimai didesnio lyginamojo paviršiaus adsorbcinėmis savybėmis pasižymintį katalizatorių, hidrosilikatų sintezė buvo vykdoma 80-95°C temperatūrose, keičiant molinį CaO/SiO_2 santykį (C/S) nuo 0,8 iki 1,2 ir palaikant vandens-kietų medžiagų santykį (V/K) lygų 10.

Bandymų duomenys ir sintezės produktų savybės pateiktos 2 lentelėje.

35

Iš 2 lentelės duomenų matyti, kad esant 1 val sintezės izoterminio produkto trukmei, visų sintezių produktuose

5 lieka nesureagavusio Ca(OH)_2 ir C-S-H (I) tipo kalcio hidrosilikatai gaunami pusiau amorfinėje būklėje. Prailginus sintezės trukmę iki 3 val gaunamuose produktuose laisvų kalkių nebelieka, kai pradinių mišinių santykis $\text{C/S}=0,8$ ir 1,0. Padidinus mišinio C/S iki 1,2 net po 3 val sintezės trukmės lieka nesureagavusio Ca(OH)_2 . Be to, didinant pradinio mišinio C/S nuo 0,8 iki 1,2 ir esant sintezės trukmei 3 val didžiausia S_{1yg} reikšmė gauta esant $\text{C/S}=0,8$ ir
 10 sintezės temperatūrai 90°C . Didinant C/S gali susidaryti aukšto baziškumo kalcio hidrosilikatai (α - C_2S hidratas, hillebranditas), kurių kristalai tūkstančiais kartų didesni už C-S-H (I), todėl sintezės produktų lyginamieji paviršiai ryškiai sumažėja.
 15 Didinant sintezės izoterminio periodo trukmę bei temperatūrą smulkiapluoštis C-S-H (I) persikristalina į stambių plokštelių pavidalo kalcio hidrosilikatą-tobermoritą.

20 Taigi, kaip matyti iš 2 lentelės duomenų geriausiomis katalitinėmis savybėmis turi pasižymėti sintezės produktai, gauti iš pradinio mišinio, kurio $\text{C/S}=0,8$, esant sintezės temperatūrai $90-95^\circ\text{C}$ ir izoterminio periodo trukmei - 3 val.

25 Lyginant su prototipu siūlomame išradime padidinamas nitrozinių dujų išlakų oksidavimo proceso efektyvumas ir 2-3 kartus sumažinamos energijos sąnaudos, be to katalizatoriaus sintezei naudojamos pigios ir
 30 nedeficitinės medžiagos.

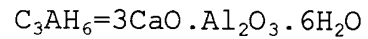
2 lentelė

Hidrosilikatinių katalizatorių sintezės sąlygos ir jų savybės

5

Eil. Nr.	Sintezės sąlygos				Sintezės produktų savybės		
	temperatūra °C	CaO/SiO ₂	trukmė h	vandninės ištraukos, pH	nesureaguavusio CaO kiekis %	lygin. paviršius S _{lyg} m ² /g	kristalinių fazių mineralinė sudėtis
1	80	0,8	1	12,45	1,89	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
2			3	10,73	-	12,69	C ₃ AH ₆ , CaF ₂
3			6	10,25	-	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂
4		1,0	1	12,45	4,75	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
5			3	12,40	2,11	39,49	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
6			6	10,95	-	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂
7		1,2	1	12,45	6,99	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
8			3	12,45	5,70	33,65	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
9			6	11,95	0,73	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
10	90	0,8	1	10,92	0,23	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
11			3	9,85	-	50,82	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , C-S-H (I)
12			6	9,80	-	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , C-S-H (I)
13		1,0	1	12,45	3,01	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
14			3	10,75	-	35,05	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , C-S-H (I)

Eil Nr.	Sintezės sąlygos				Sintezės produktų savybės		
	tempe- ratū- ra °C	CaO/ SiO ₂	truk- mė h	vande- ninės ištrau- kos, pH	nesu- reaga- vusio CaO kie- kis %	lygin. pavir- šius S _{lyg} m ² /g	kristalinių fazių mineralinė sudėtis
15			6	10,15	-	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , C-S-H (I) tobermoritas
16		1,2	1	12,45	6,66	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
17			3	11,80	1,20	45,26	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
18			6	10,90	-	-	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , Ca(OH) ₂
19	95	0.8	3	9,00	-	35,00	C ₃ AH ₆ , CaF ₂ , C-S-H (I)



IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Nitrozinių dujų išlakų katalitinio oksidavimo 50-150⁰C temperatūroje katalizatorius, b e s i s k i -
5 r i a n t i s tuo, kad katalizatoriumi naudojamas sintetinis kalcio hidrosilikatas, kurio CaO/SiO₂ molinis santykis 0,8 ir kurio struktūroje yra 1-1,5 molekules ceolitinio tipo vandens.

- 10 2. Nitrozinių dujų išlakų oksidavimo katalizatoriaus, minimo 1 punkte, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad katalizatorių - kalcio hidrosilikatą C-S-H (I) sintetina iš AlF₃ gamybos atliekų ir pramoninių kalkių, esant pradinio mišinio CaO/SiO₂ moliniam
15 santykiui 0,8, sintezės temperatūrai 90-95⁰C ir trukmei 3 val.

NO oksidacijos į NO₂ priklausomybė nuo temperatūros, esant įvairiems katalizatorių tipams.

