



MD 1684 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1684** ⁽¹³⁾ **G2**
(51) Int. Cl.⁷: B 01 J 23/70, 37/00;
B 01 D 53/86

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 99-0128 (22) Data depozit: 1999.04.08 (41) Data publicării cererii: 2000.12.31, BOPI nr. 12/2000	(43) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului pe răspunderea solicitantului: 2001.06.30, BOPI nr. 6/2001
(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; CRĂCIUN Alexandru, MD (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD	

(54) **Procedeu de preparare a catalizatorului și instalație pentru purificarea cu acest catalizator a emisiilor de gaze**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la procedeele de preparare a catalizatorilor și instalațiile pentru purificarea catalitică cu acești catalizatori a emisiilor de gaze și poate fi aplicată la stațiile electrice, cazangerii și în alte instalații de purificare a emisiilor de gaze.

Procedeul de preparare a catalizatorului prevede amestecarea reziduurilor active feruginoase, adaosului aluminos, agenților lianți, de consolidare și porofori. Amestecul obținut se fasonază sub formă de semifabricate granulare, de exemplu prin presare, se usucă și se calcinează în regim izotermic la temperatura de 480...540°C timp de 2...3 h, iar după răcire particulele se magnetizează până la saturație.

Instalația pentru purificarea emisiilor de gaze cu catalizator include tubul Ventury, alcătuit din niplu

2

de admisiune, confuzor, gat, difuzor, niplu de evacuare, și ciclon, unit consecutiv cu niplul de evacuare al tubului Ventury. În gatul tubului Ventury, executat din material diamagnetic, este instalat catalizatorul obținut prin procedeul susmenționat, iar în exteriorul gâtului tubului Ventury se amplasează un solenoid și un regulator de tensiune, conectate la o sursă de curent alternativ.

Rezultatul constă în majorarea eficienței de purificare a emisiilor de gaze și protecția mediului ambiant.

Revendicări: 4

Figuri: 1

5

10

15

MD 1684 G2

MD 1684 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de preparare a catalizatorilor și instalațiile pentru purificarea catalitică cu acești catalizatori a emisiilor de gaze și poate fi aplicată la stațiile electrice, cazangerii și alte instalații de purificare a emisiilor de gaze.

5 Este cunoscut procedeul de preparare a catalizatorului de purificare a emisiilor de gaze, ce include amestecarea compușilor de fier, crom, aluminiu, cobalt [1]. Însă catalizatorii de acest gen la temperaturi joase sunt sensibili față de otrăvuri inițiind reacții secundare, care duc la formarea negrului de fum pe suprafața catalizatorului, ca rezultat eficiența catalizatorului scade.

10 Este cunoscută și instalația de purificare a emisiilor de gaze ce include tubul Ventury, ce conține niplu de admisiune, confuzor, gât, difuzor, niplu de evacuare și ciclonul, unit consecutiv cu niplul de evacuare al tubului Ventury. Condițiile hidrodinamice pentru o astfel de purificare în instalația dată sunt insuficiente, iar epurarea inefficientă.

Mai este cunoscut procedeul de preparare a catalizatorului, ce include un amestec de deșeuri feruginoase ale industriei galvanice, adaosuri aluminose, substanțe liante, adaosuri de consolidare și agenți porofori [3]. În acest caz în calitate de substanțe liante se folosesc argilă și caolinul, ca agenți de consolidare-tremolizul, wollastonitul sau talcul, iar ca agent porofor cărbunele activ. Dar, din cauza otrăvirii rapide la temperaturi joase, catalizatorul obținut prin procedeul descris mai sus nu este destul de eficient.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă este sporirea eficacității purificării emisiilor de gaze de dioxid de azot și oxid de carbon.

20 Esența procedurii propus de preparare a catalizatorului constă în amestecarea reziduurilor active feruginoase cu adaosuri aluminose, agenți lianți, de consolidare și porofori, unde în calitate de reziduuri active feruginoase se utilizează sedimentele policomponente ale hidroxizilor de metale grele, în calitate de adaos aluminos - hidroxid de aluminiu, în calitate de agent de consolidare - zeolit, în calitate de agent porofor - carbonat de amoniu, suplimentar în amestec se adaugă hidroxid de bariu în raport cu conținutul metalelor în sediment $\text{BaO} : (\text{MeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 : (3...5)$, în calitate de liant se administrează aerosil la următorul raport al componentelor, % mas.:

sedimente policomponente ale hidroxizilor de metale grele	50...70
hidroxid de aluminiu	10...15
zeolit	5...10
carbonat de amoniu	1...3
hidroxid de bariu	10...15
aerosil	0,5...1,0.

Amestecul dat se fasonază sub formă de semifabricate granulare, de exemplu prin presare, după care urmează uscarea în regim izotermic la 460-540°C timp de 2...3 h, apoi după răcire particulele se magnetizează până la saturație.

30 În calitate de sedimente policomponente ale hidroxizilor de metale grele se utilizează șlamurile de la procesele de purificare prin electrocoagulare a apelor reziduale ale întreprinderilor galvanice, șlamurile având umiditate reziduală de 65-75%, și următoarea corelație a hidroxizilor, % mas:

hidroxid de fier (III)	65...75
hidroxid de crom	7...10
hidroxid de nichel	10...15
hidroxid de cupru	3...8
hidroxid de zinc	5...7.

Dimensiunile granulelor catalizatorului sunt în limitele de 4-8 mm.

35 Instalația pentru purificarea catalitică a emisiilor de gaze, include tubul Ventury, ce conține niplu de admisiune, confuzor, gât, difuzor, niplu de evacuare, și ciclonul, unit consecutiv cu niplul de evacuare al tubului Ventury, în care în gâtul tubului Ventury, executat din material diamagnetic, este instalat catalizatorul conform invenției, iar în exteriorul gâtului tubului Ventury se amplasează un solenoid și un regulator de tensiune conectate la o sursă de curent alternativ.

Rezultatul constă în majorarea eficienței de purificare a emisiilor de gaze și protecția mediului ambiant.

40 Rezultatul obținut este condiționat de faptul că componentele inițiale amestecate în procesul de încălzire se supun unor transformări hidrotermice, chimice și coloidale, ca rezultat obținându-se structuri cu proprietăți feromagnetice de tip spinel ale metalelor cu bariu cu prevalarea hexaferitului de bariu, formula generală fiind $\text{BaO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (sau $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), cunoscut prin proprietățile de magnetorigiditate. Celelalte metale ce se conțin în șlamurile rezultate la purificarea prin electrocoagulare a apelor reziduale din industria galvanică, în condițiile recoacerii până la 460-500°C formează fie oxizi liberi de tipul MeO, fie formațiuni analogice spinel - ferit de tipul $\text{Me}_n\text{Fe}_{n+1}\text{O}_4$, în care Me - Cr, Ni, Cu, Zn, fie interacționează în fază solidă cu

MD 1684 G2

4

compuși bariului, la fel ca fierul, formând structuri cristaline izotropice. Astfel, în compoziția amestecului se introduce un exces de compuși ai bariului în raport cu cantitatea stoechiometrică necesară pentru formarea hexaferitului de bariu. Ca rezultat al încălzirii hidrotermice și recoacerii hidroxidul de aluminiu formează oxid de aluminiu Al_2O_3 , forma - α -cristalină, care are rolul de purtător și posedă proprietăți de promotor, contribuind la sporirea activității catalitice a masei. Plus la aceasta, aluminiul intră parțial în rețeaua cristalină a hexaferiților, contribuind la sporirea proprietăților feromagnetice ale catalizatorului prin mărirea forței coercitive.

Hidroxizii de aluminiu și bariu folosiți la prepararea catalizatorului se administrează sub formă de suspensii concentrate. Zeolitul utilizat este un alumosilicat natural cu structură poroasă, fapt care asigură durabilitatea mecanică a catalizatorului la uzare prin frecare. Aerosilul folosit în calitate de liant este dioxidul de siliciu fin dispersat, cu dimensiunile particulelor de 100...400 Å. Fiind parte componentă a compuşilor de hidroxizi, la etapa inițială SiO_2 se supune hidrolizei, iar mai târziu, cu creșterea temperaturii de recoacere formează compuși cu o rezistență mecanică considerabilă - o contribuție suplimentară la ameliorarea caracteristicilor de rezistență ale catalizatorului.

Rolul carbonatului de amoniu în amestecul dat constă în formarea de gaze în procesul de descompunere în timpul recoacerii - dioxid de carbon și amoniac, contribuind la expandarea masei și creșterea suprafeței active.

Procesul de presare se produce în prese de injecție de o construcție specială prin injectarea suspensiei mixte și aplicarea unei presiuni de 20...35 MPa. Procesul este însoțit de o eliminare continuă a apei eliberate cu ajutorul unei pompe de vid prin ajutorul poansoanelor cu elemente filtrante. Formele sferice ale catalizatorului feromagnetic obținut sunt dictate de condițiile de aplicare a acestui catalizator.

Procesul de încălzire izotermică cu viteză de 3...5 grad/min până la temperatura de 180...200°C este însoțit de eliminarea apei libere, după care începe un șir de transformări disperso-fazice, care duc la formarea structurii catalizatorului descrise mai sus. Menținerea timp de 2...3 h la 460...500°C contribuie nu doar la finalizarea transformărilor de fază, ci și la comprimarea structurii și creșterea gradului de structurizare a masei presate, ceea ce ameliorează caracteristicile feromagnetice ale catalizatorului.

Catalizatorul astfel obținut posedă o structură și o compoziție, care permit ajustarea proprietăților lui la susceptibilitatea magnetică cu proprietăți magnetorigide caracteristice, cu menținerea de durată a caracteristicilor magnetice după magnetizare. Prezența Al_2O_3 în compoziția catalizatorului contribuie la creșterea forței coercitive a granulelor sferice magnetizate.

Procesul de magnetizare a particulelor sferice de catalizator, precum și remagnetizarea lor se realizează la valori ale câmpului magnetic de $(48...80) \cdot 10^4$ A/m.

În scopul asigurării purificării catalitice a emisiilor de gaze, catalizatorul preparat în conformitate cu această invenție, se plasează într-o instalație, ce permite de a ameliora caracteristicile purificării.

Instalația constă din următoarele elemente. Instalația (fig. 1) include niplul de admisiune 1, tubul Ventury 2, confuzor 3, gură 4 din material magnetizat, difuzorul 5 și niplul de evacuare al tubului Ventury 6, unit cu niplul de admisiune 7, niplul de evacuare 8, ciclon 9 dotat cu o cameră de distribuție de gaze 10, și buncăr 11. Gura 4 este dotată cu șicane reticulare 12, între care se află umplutura feromagnetică a catalizatorului 13 magnetizată până la saturație. În exteriorul gurii 4 este instalat solenoidul 14, cuplat prin regulatorul de tensiune 15 la sursa de curent alternativ 16.

Instalația funcționează în felul următor.

Emisiile de gaze ale sistemelor termoelectrice prin canalele de evacuare a gazelor intră în niplul de admisiune 1 al tubului Ventury 2, trec prin confuzorul 3 cu orificiul îngustat și nimeresc în gura 4, în care viteza fluxului de gaze crește de circa 5...10 ori. Alimentând solenoidul 14 de la o sursă cu tensiune reglabilă se creează un câmp electromagnetic alternativ, care acționează asupra particulelor feromagnetice ale catalizatorului 13, cele din urmă se magnetofluidizează ca rezultat al mișcării haotice intense, ciocnindu-se între ele și cu pereții gurii. Pe lângă efectele produse de creșterea eficienței și de intensificarea proceselor de purificare catalitică a gazelor, fluidizarea magnetică contribuie și la diminuarea pierderilor de presiune a gazelor. Apoi gazele trec prin difuzorul 5, în care viteza fluxului scade până la valoarea inițială și prin niplurile 6 și 7 nimeresc în cicloul 9, unde în camera de distribuție a gazelor viteza fluxului mai scade de 5...7 ori. Sub acțiunea forțelor centrifuge se separă particulele solide pulverulente prezente în gaze, care se evacuează în buncărul 11, iar gazul purificat - prin niplul de evacuare 8.

Instalația se montează în canalul de evacuare a gazelor, temperatura optimă a gazelor fiind în limitele de 150...300°C. Ca rezultat al proceselor catalitice, eterogene în fluxul de gaze au loc reacții de oxidoreducere, în special reducerea oxizilor de azot până la azot molecular inofensiv și oxidarea concomitentă a monoxidului de carbon până la dioxid de carbon (CO_2). Aplicarea suplimentară a unui câmp magnetic poligradient contribuie la slăbirea legăturilor electronice, în moleculele oxizilor toxici de azot și de carbon

MD 1684 G2

5

și formarea radicalilor liberi, grație cărora crește eficacitatea procesului catalitic redox. Magnetofluidizarea și multiplele ciocniri între particulele sferice de catalizator asigură o activare continuă a suprafeței catalizatorului, datorită uzurii parțiale a celei din urmă, totodată reglarea procesului de magnetofluidizare și, respectiv, a gradului de activare a suprafeței se realizează prin reglarea valorii tensiunii aplicate la solenoid cu ajutorul regulatorului 15.

Porozitatea sporită a catalizatorului, cauzată de condițiile speciale de preparare a acestuia, asigură o creștere considerabilă a suprafeței active și o purificare mai avansată a gazelor emise. În cazul când faza determinantă a unui proces catalitic de felul celui descris mai sus este procesul de difuzie, magnetofluidizarea contribuie la diminuarea restricțiilor de difuzie, contribuind astfel la intensificarea procesului. Deși particulele de catalizator posedă o rezistență sporită grație compoziției lor, în condițiile de magnetofluidizare are loc o uzare parțială a suprafeței catalizatorului care contribuie la înlăturarea porțiunilor de suprafață otrăvite însoțite de renovarea suprafeței și dezgolirea porțiunilor, ce posedă activitate catalitică. Chiar dacă uzura este neesențială, pentru separarea particulelor pulverulente formate precum și a celor prezente în amestecul inițial de gaze, este prevăzută o purificare suplimentară cu ajutorul unui ciclon.

Exemplu. Pentru obținerea catalizatorului activ la purificarea emisiilor de gaze se amestecă în limitele date șlamurile rezultate la purificarea apelor reziduale galvanice prin electrocoagulare, cu hidroxid de aluminiu, hidroxid de bariu, zeolit, carbonat de amoniu și aerosil. Amestecul se fasonază sub formă de particule sferice cu diametrul 4...8 mm și se supun recoacerii în regim izotermic la 460...520°C timp de 2...3 h după care particulele sferice se magnetizează până la o saturație magnetică deplină.

Particulele sferice magnetizate se încarcă în spațiul cilindric al gurii tubului Ventury prevăzut cu un solenoid conectat la o sursă de curent alternativ. Apoi spre niplul de admisiune se dirijează fluxul de gaze cu temperatura 150...300°C, concentrația oxizilor de azot (NO_x) în care constituie 0,75 mg/m³, iar cea a oxidului de carbon (CO) - 7,2 mg/m³. Eficacitatea purificării a fost evaluată reieșind din datele analizei efectuate cu ajutorul analizatorului de gaze de marcă TESTO - 300 (DE).

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr.	Componente și parametri	Rezultatele experimentului	
		Conform invenției propuse	Conform procedurii tradițional
1.	Șlamuri de hidroxizi, % mas.	50-70	50-70
2.	Caolin, % mas.	-	10-15
3.	Hidroxid de aluminiu, % mas.	10-15	-
4.	Zeolit, % mas.	5-10	-
5.	Talc, % mas.	-	5-10
6.	Cărbune activ, % mas.	-	1
7.	Carbonat de bariu, % mas.	10-15	-
8.	Temperatura de recoacere, °C	500	500
9.	Timpul, h	3	3
10.	Forța coercitivă a particulelor (Hc), A/m	1,2104	-
11.	Concentrația componentelor nocive în gazul purificat, mg/m ³		
	- oxid de azot (NO_x)	0,078	0,12
	- oxid de carbon (CO)	2,8	3,5

Rezultatele obținute demonstrează că eficiența purificării emisiilor de gaze cu utilizarea catalizatorului propus este mai înaltă decât prin procedeul cunoscut, plus la aceasta, componentele poluante după purificarea în conformitate cu condițiile propuse în invenția dată depășesc valorile limită admisibile, pe când procedeul cunoscut nu permite atingerea VLA.

35

MD 1684 G2

6

(57) Revendicări:

1. Procedeu de preparare a catalizatorului pentru purificarea emisiilor de gaze, care include amestecarea reziduurilor active feruginoase, adaosurilor aluminoase, lianților, adaosurilor de consolidare și agenților porofori, **caracterizat prin aceea că** în calitate de reziduuri active feruginoase se utilizează sedimentele policomponente ale hidroxizilor de metale grele, în calitate de adaos aluminos - hidroxid de aluminiu, în calitate de agent de consolidare - zeolit, în calitate de agent porofor - carbonat de amoniu, suplimentar în amestec se adaugă hidroxid de bariu în raport cu conținutul metalelor în sediment $\text{BaO} : (\text{MeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 : (3 \dots 5)$, în calitate de liant se administrează aerosil în următorul raport al componentelor, % mas.:

10	sedimente policomponente ale hidroxizilor	
	de metale grele	50...70
	hidroxid de aluminiu	10...15
	zeolit	5...10
15	carbonat de amoniu	1...3
	hidroxid de bariu	10...15
	aerosil	0,5...1,0,

- amestecul dat se fasonază sub formă de granule sferice, de exemplu prin presare, se usucă în regim izotermic la temperatura de 460...540°C timp de 2...3 h, iar după răcire particulele se magnetizează până la saturație.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de sedimente policomponente ale hidroxizilor de metale grele se utilizează șlamurile de la procesele de purificare prin electrocoagulare a apelor reziduale ale întreprinderilor galvanice, șlamurile având umiditate reziduală de 65...75% și următoarea corelație a hidroxizilor, % mas.:

25	hidroxid de fier (III)	65...75
	hidroxid de crom	7...10
	hidroxid de nichel	10...15
	hidroxid de cupru	3...8
	hidroxid de zinc	5...7.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dimensiunile granulelor catalizatorului sunt în limitele de 4...8 mm.

4. Instalație pentru purificarea cu catalizator a emisiilor de gaze, care include tubul Ventury, ce conține niplu de admisiune, confuzor, gât, difuzor, niplu de evacuare, și ciclonul, unit consecutiv cu niplul de evacuare al tubului Ventury, **caracterizată prin aceea că** în gatul tubului Ventury, executat din material diamagnetic, este instalat catalizatorul conform revendicării 1, iar în exteriorul gâtului tubului Ventury se amplasează un solenoid și un regulator de tensiune conectate la o sursă de curent alternativ.

40

(56) Referințe bibliografice:

1. Вольфович С. И., Егоров А. П., Энштейн В.А., Общая химическая технология, Москва, Госхимиздат, 1952, т. 1, с. 271
2. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты в химической технологии. Москва, Химия, 1971, с. 248
3. RU 2058190 C1

Șef Secție:

CRASNOVA Nadejda

Examinator:

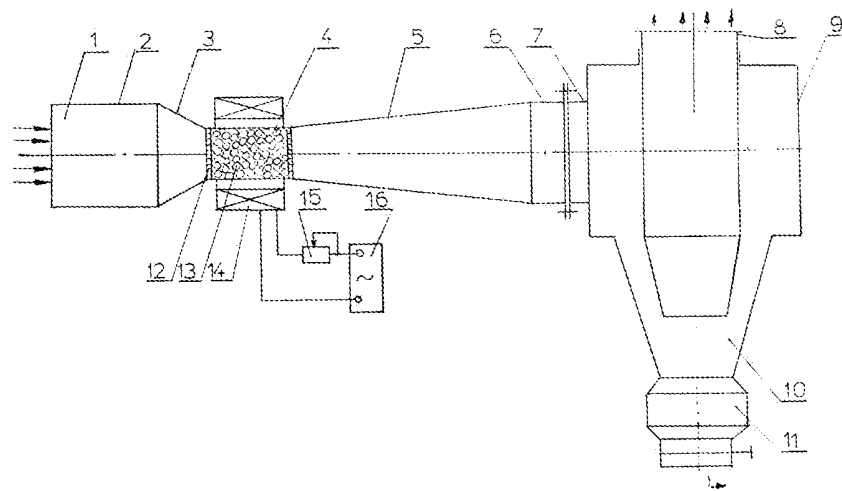
ȘURGALSCHI Ecaterina

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

MD 1684 G2

7



RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 99-0128	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 1999.04.08	(86) Data cererii PCT:
(30) Priorități recunoscute : (31) nr. : (32) data: (33) țara: (10)*	
(54) titlul: Procedeu de preparare a catalizatorului și instalație pentru purificarea catalitică a aruncărilor de gaze Termeni caracteristici: catalizatori, purificare catalitică, sedimente policomponente, adaos aluminos, agent de consolidare, agent porofor, aerosil, magnetizare până la saturație, tubul Venturi, material diamagnetic, granule cu proprietăți feromagnetice, solenoid, regulator de tensiune, curent alternativ, camp electromagnetic alternativ.	
I. D O C U M E N T A R E IN LITERATURA TEHNICO - ȘTIINȚIFICĂ	
Lucrări consultate (autori, titluri, editura, țara și data publicării) 1. Вольфович С.И., Егоров А.П., Энштейн Д.А. Общая химическая технология. Т.1. - М.: Госхимиздат, 1952. - с. 273 2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты в химической технологии. - М.: Химия, 1971, - с. 248	
II. D O C U M E N T A R E IN LITERATURA DE BREVETE DE INVENȚII	
Indicii clasificărilor de brevete : Int. Cl. : B 01 J 23/70 ,37/00 ; B 01 D 53/86 M D Perioada : 1993 - 1999 OEAB Perioada : 1996 - 1999	
Brevete : nu s-au depistat Cereri publicate : nu s-au depistat Cereri nepublicate: nu s-au depistat Brevete : nu s-au depistat Cereri publicate : nu s-au depistat	

Data**Examinator**
Ecaterina**Talpă S.**

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 99-0128		
(22) Data depozit: 1999.04.08		
(51) Int. Cl. (7) : B 01 J 23/70 ,37/00 ; B 01 D 53/86 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de preparare a catalizatorului și instalație pentru purificarea cu acest catalizator a emisiilor de gaze (71) Solicitantul : Universitatea de Stat din Moldova, MD Termeni caracteristici : catalizatori, purificare catalitică, sedimente policomponente, adaos aluminos, agent de consolidare, agent porofor, aerosil, magnetizare până la saturație, tubul Venturi, material diamagnetic, granule cu proprietăți feromagnetice, solenoid, regulator de tensiune, curent alternativ, camp electromagnetic alternativ.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indicii de clasificare)		
C.I.B. 7: B 01 J 23/70 ,37/00 ; B 01 D 53/86		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Вольфкович С.И., Егоров А.П., Энштейн Д.А. Общая химическая технология. Т.1. - М.: Госхимиздат, 1952. - с. 273	1
A	2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты в химической технологии. - М.: Химия, 1971, - с. 248	1
A	3. RU 2058190 C1	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la data publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data efectuării documentării		2001.01.29
Examinatorul		Șurgalschi Ecaterina

--

ANEXĂ la RAPORTUL DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4