

19



Octroiraad
Nederland

11 192261

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8801172

51 Int.Cl.⁶
C04B38/02, B01D53/92

22 Ingediend: 04.05.88

30 Voorrang:
27.05.87 DE P003717848

43 Ter inzage gelegd:
16.12.88 I.E. 88/24

44 Openbaargemaakt:
02.12.96 I.E. 96/12

47 Dagtekening:
03.04.97

45 Uitgegeven:
02.06.97 I.E. 97/06

73 Octrooihouder(s):
RWK Kalk Aktiengesellschaft te
Wuppertal-Dornap, Bondsrepubliek Duitsland
(DE).

74 Gemachtigde:
Mr. G.L. Kooy c.s. te 2514 BB Den Haag.

54 Anorganisch materiaal dat geschikt is voor het reinigen van gassen en vloeistoffen en werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijk materiaal.

Anorganisch poreus materiaal dat geschikt is voor het reinigen van gasen en vloeistoffen en werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijk materiaal

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een anorganisch poreus materiaal op basis van cement en/of kalk en SiO_2 -rijke bijslag, dat gelijkmatig verspreide, fijnverdeelde toegevoegde stof bevat ter opneming van en/of reactie met schadelijke stoffen uit met het materiaal in contact gebrachte gasen en/of vloeistoffen. De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijk materiaal.

Een dergelijk materiaal is bekend uit de Duitse octrooiaanvraag DE 3.400.764. Volgens die aanvraag wordt het materiaal vervaardigd uit een gebruikelijk cement en toegevoegde actieve stof, waarvan persstukjes worden gevormd. Om de massieve persstukjes enige mate van poreusheid te verlenen, wordt actieve kool in een hoeveelheid van 10–30 gew.% toegevoegd.

Het nadeel van een dergelijk materiaal is dat de actieve kool weliswaar poreusheid aan het materiaal verleent, maar dat de cementfase zelf, waardoorheen de toegevoegde stof is verdeeld, een massieve massa is. De toegevoegde stof zal derhalve voor een aanzienlijk deel in het cement zitten opgesloten.

Alleen de toegevoegde stof die direct of indirect (via de actieve kool) in contact staat met de omgeving, kan zijn specifieke werking uitoefenen. Bovendien is een groot deel van de poreusheid niet voor reactie beschikbaar, omdat de toegevoegde stof alleen door het cement is verdeeld en niet in de actieve kool.

De onderhavige uitvinding verschaft nu een beter materiaal zoals in de aanhef genoemd dat wordt gekenmerkt, doordat het tevens ten minste één poreusmakend middel bevat en het in een autoclaaf een hydrothermische behandeling heeft ondergaan waardoor het materiaal een grote poreusheid bezit met dunne tussenwanden, waarbij het materiaal een specifiek oppervlak van $\geq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ bij een korrelgroottefractie van 10–30 mm heeft, en waarbij de toegevoegde stof vast verankerd is op het oppervlak van de tussenwanden.

Daarnaast wordt opgemerkt dat uit de Europese octrooiaanvraag 117.300 een anorganisch poreus materiaal bekend is. Dat materiaal wordt daar toegepast als adsorptiemiddel voor het wegvangen van verontreinigingen uit het proceswater van papiervervaardigings- en verwante industrieën. Er wordt echter nergens gesuggereerd om toevoegsels toe te passen waarmee schadelijke stoffen kunnen worden opgenomen of waarmee schadelijke stoffen tot reactie kunnen worden gebracht. Het specifieke oppervlak van dat materiaal is $33 \text{ m}^2/\text{g}$ bij een deeltjesgrootte van hoofdzakelijk $< 20 \mu\text{m}$.

Het materiaal volgens de uitvinding is geschikt voor het reinigen van met schadelijke stoffen beladen gasen en vloeistoffen. Dit kan met name geschieden in een stortlaagfilter.

Het materiaal volgens de uitvinding werkt goed, doordat de toegevoegde stof een stof omvat met een groot adsorptievermogen voor organische, niet-polaire bestanddelen van een uitlaatgas of afvalwater, gekozen uit koolstof, grafiet en/of actieve kool, of doordat de toegevoegde stof een stof omvat met een groot adsorptievermogen voor zure bestanddelen van een uitlaatgas of afvalwater, gekozen uit een calcium- en/of magnesiumcarbonaat en/of -hydroxide, of doordat de toegevoegde stof een stof omvat met een reducerende werking, gekozen uit een zuiver metaal, zoals ijzer of zink, en/of een metaallegering in poedervorm, of doordat de toegevoegde stof een stof omvat met een oxiderende werking, gekozen uit een peroxide, en/of met een katalytische werking, gekozen uit een oxide of hydroxide van ijzer, chloor, vanadium, titaan, mangaan, koper, zink en/of tin.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze zoals in de aanhef genoemd voor het vervaardigen van een anorganisch materiaal met grote open poreusheid op basis van cement en/of kalk en SiO_2 -rijke bijslag en ten minste één poreusmakend middel (matrixbestanddelen), waarbij de matrixbestanddelen onder toevoeging van water en ten minste één toegevoegde stof ter opneming van en/of reactie met schadelijke stoffen uit met het materiaal in contact gebrachte gasen en/of vloeistoffen gemengd, opgeschuimd en vervolgens in een autoclaaf aan een harding met stoom onderworpen en na verwijdering uit de autoclaaf eventueel tot de gewenste korrelgrootte gebroken en/of geklasseerd worden.

Bij voorkeur wordt de werkwijze gekenmerkt, doordat in de suspensie een water/vaste-stofverhouding van 0,3–0,7 wordt ingesteld.

Volgens een verdere voorkeur wordt de werkwijze gekenmerkt, doordat de harding met stoom bij 0,6–1,6 MPa (6–16 bar) en met een verblijftijd in de autoclaaf van 2–5 uur wordt uitgevoerd.

Door de bijzondere structuur van de schuimbetonachtige dragermatrix gelukt het de toegevoegde stoffen grotendeels over het oppervlak, maar vast met de dragermatrix verbonden, te rangschikken, zodat weliswaar enerzijds een stabiel "filtermet" ter beschikking staat, maar anderzijds ook een optimum aan

reactieoppervlak ter beschikking wordt gesteld.

Volgens de uitvinding mengt men de matrixbestanddelen (cement, kalk, SiO_2 -rijke bijslag, poreusmakend middel) met water en één van de genoemde toe te voegen stoffen tot zich een sterk poriën bevattende

suspensie heeft ingesteld. Deze wordt dan, eventueel na afvulling in een overeenkomstige vorm, in een autoclaaf onderworpen aan harding met stoom. Bij deze hydrothermische harding reageren kalk en kiezelzuur – de toevoeging van cement geschiedt ter verkrijging van voldoende stabiliteit van de primair gevormde schuimmassa – met elkaar tot de de vaste matrix vormende calciumsilicaatfasen.

- 5 De toegevoegde stoffen nemen verrassenderwijze niet allemaal deel aan de hydrothermische harding. Proeven hebben aangetoond, dat de toegevoegde stoffen ook na de hydrothermische reactie homogeen verdeeld en in zeer fijne deeltjes in een zekere zin door "inpassing" aan de calciumsilicaathydraatfase gebonden, in alle oppervlaktegebieden voorkomen.

- 10 Daarbij verdienen mengsels van 20–70 gew.delen matrixmateriaal en 80–30 gew. delen toegevoegde stof de voorkeur.

In het kader van het matrixmateriaal kan men als bijslag fijngemalen kwartszand, natuursand en/of een as, bij voorkeur een filter- of vlieg-as, gebruiken. Als poreusmakend middel gebruikt men bij voorkeur aluminiumpoeder en/of oppervlakte-actieve stoffen.

- 15 Ter optimalisering van de verdeling en de reactiviteit van de toegevoegde stof of stoffen moet men deze zo homogeen mogelijk en in fijnverdeelde vorm bij de bereiding bijmengen.

De water/vaste-stofverhouding is afhankelijk van de gebruikte uitgangsstoffen en bedraagt bij voorkeur 0,3–0,7, liever nog 0,4–0,6.

De harding met stoom moet bij voorkeur bij 0,6–1,6 MPa (6–16 bar), liever bij 0,8–1,2 MPa (8–12 bar) worden uitgevoerd, waarbij verblijftijden in de autoclaaf van 2–5 uur optimaal gebleken zijn.

- 20 De behandeling in de autoclaaf kan verder geoptimaliseerd worden, wanneer de autoclaaf wordt ontluicht vóór de toelating van waterdamp onder druk. De ontluchting kan daarbij bijvoorbeeld plaats hebben door doorspuiting met waterdamp (bij voorkeur bij atmosferische druk), maar ook door de autoclaaf tijdelijk onder vacuüm te brengen, bijvoorbeeld met een vacuümpomp. Bij de eerstgenoemde variant drukt de waterdamp de lucht tussen de afzonderlijke deeltjes van het opgebrachte materiaal uit. Bij de tweede variant wordt de
25 lucht tussen de vaste-stofdeeltjes uitgezogen.

- Bij een derde uitvoeringsvariant gaat men aldus te werk, dat men eerst de autoclaaf met waterdamp onder een druk van X kPa brengt. De lucht tussen de deeltjes wordt daarbij gecompriëerd en ontwijkt eerst niet. Door aansluitend ontspannen (druk-daling) gelukt het de lucht tussen de deeltjes uit te trekken en
30 gelijktijdig af te voeren. Hoe groter de drukdaling (maximaal tot atmosferische druk) is, hoe energieverder de ontluchting plaats heeft. Proeven hebben aangetoond, dat een ontspanning van $1 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^5$ Pa genoeg is om een nagenoeg volledige ontluchting te bewerkstelligen. Na de ontluchting brengt men de druk tot de gewenste einddruk omhoog.

- Proeven hebben verder aangetoond, dat het in de regel voldoende is het vacuüm tot ongeveer 70% op te voeren teneinde zo veel lucht af te voeren, dat vervolgens een voldoende ruimte aan poriën ter
35 beschikking staat om de vervolgens onder druk toegevoerde waterdamp volledig en gelijkmatig in de holle ruimte te kunnen leiden en daarmee de hydrothermische reactie te laten plaatshebben.

- Het op deze wijze vervaardigde anorganische materiaal kan hetzij in de vormgeving, waarin het bijvoorbeeld aan een vorm is onttrokken, hetzij bijvoorbeeld ook in blok-vorm als filter wordt gebruikt. Volgens een bijzondere voorkeursuitvoeringsvorm wordt het materiaal vervolgens door snijden, breken,
40 zeven of blazen verkleind of geclassificeerd teneinde het dan te kunnen afwerken tot een aan de toepassing aangepaste korrelgrootte.

- Bij de toepassing blijkt het materiaal van de uitvinding bijzonder voordelig te zijn, omdat de voor de op-neming of reactie met de schadelijke stoffen van het gas of de vloeistof op het oppervlak aangebrachte toegevoegde stoffen daar bijzonder vast zijn aangebracht op grond van de hydrothermische voorbehande-
45 ling, zodat het stortmateriaal lange tijd als reactiemedium ter beschikking staat.

Het materiaal kan eenvoudig en goedkoop worden vervaardigd en kan daardoor worden gebruikt op tot dusver niet toegankelijke toepassingsgebieden van de gas- en afvalwaterreiniging.

Hieronder worden verschillende uitvoeringsvoorbeelden ter verdere toelichting gegeven.

- 50 In alle voorbeelden heeft de behandeling in de autoclaaf 4 uur bij 1,2 MPa (12 bar) met verzadigde waterdamp plaats. De uitgangsstoffen behoren alle tot een korrelgroottefractie van minder dan 100 µm.

Voorbeeld I

5	Dragermatrix:	fijngemalen kwarts:	16%
		fijne witkalk:	8%
		cement (PZ 45):	6%
		aluminiumpoeder:	0,1%
	Toegevoegde stof:	kalksteenmeel:	69,9%

Aan het gezamenlijke droge mengsel werd water toegevoegd ter instelling van een water/vaste-stofverhouding van 0,4. De zo gevormde suspensie rees tot de primaire schuimmassa, die werd onderworpen aan de behandeling in de autoclaaf en vervolgens gebroken tot een korrelfractie van 10–20 mm.

Het aldus verkregen materiaal vertoont een groot absorptievermogen ten opzichte van zure uitlaatgasbestanddelen (bijv. SO_2HF , HCl , enz.) en het specifieke oppervlak (BET) van deze korrelfractie bedroeg circa $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 *Voorbeeld II*

Ten opzichte van voorbeeld I werd als toegevoegde stof witkalkhydraat gebruikt en werd de water/vaste-stofverhouding gecorrigeerd op 0,5 (op grond van de grotere behoefte aan water van het vergeleken bij kalksteenmeel fijner verdeelde witkalkhydraat).

De andere parameters bleven onderanderd.

20 Bij wederom groot absorptievermogen ten opzichte van zure uitlaatgasbestanddelen bedroeg het specifieke oppervlak (BET) bij een korrelfractie van 10–20 mm circa $13 \text{ m}^2/\text{g}$.

Voorbeeld III

25	Dragermatrix:	fijngemalen kwarts:	24%
		fijne witkalk:	12%
		cement (PZ 45):	9%
		aluminiumpoeder:	0,2%
	Toegevoegde stof:	actieve kool:	54,8%

30 Bij overigens gelijke parameters werd een water/vaste-stofverhouding van 0,5 ingesteld en vervolgens werd het materiaal tot een korrelgrootte van 15–30 mm gebroken. Het materiaal vertoonde een groot adsorptievermogen voor organische bestanddelen van uitlaatgassen en afvalwater.

Het begrip "opneming van en/of reacties met schadelijke stoffen" omvat in zoverre ook andere reactiepartners.

35

Voorbeeld IV

40	Dragermatrix:	fijngemalen kwarts:	20%
		fijne witkalk:	10%
		cement:	7,5%
		aluminiumpoeder:	0,2 %
	Toegevoegde stof:	ijzerpoeder:	62,3%

Bij een ten opzichte van voorbeeld III iets verminderde water/vaste-stofverhouding (0,45) werd na de hydrothermische harding een anorganisch materiaal verkregen, dat uitstekende reducerende eigenschappen vertoonde ten opzichte van oxiderende bestanddelen van gasen en vloeistoffen.

Conclusies

- 50 1. Anorganisch poreus materiaal op basis van cement en/of kalk en SiO_2 -rijke bijslag, dat gelijkmatig verspreide, fijnverdeelde toegevoegde stof bevat ter opneming van en/of reactie met schadelijke stoffen uit met het materiaal in contact gebrachte gasen en/of vloeistoffen, met het kenmerk, dat het tevens ten minste één poreusmakend middel bevat en het in een autoclaaf een hydrothermische behandeling heeft ondergaan waardoor het materiaal een grote poreusheid bezit met dunne tussenwanden, waarbij het
- 55 materiaal een specifiek oppervlak van $\geq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ bij een korrelgroottefractie van 10–30 mm heeft, en waarbij de toegevoegde stof vast verankerd is op het oppervlak van de tussenwanden.
2. Werkwijze voor het vervaardigen van een anorganisch materiaal met grote open poreusheid op basis van

- cement en/of kalk en SiO_2 -rijke bijslag en ten minste één poreusmakend middel (matrixbestanddelen), waarbij de matrixbestanddelen onder toevoeging van water en ten minste één toegevoegde stof ter opneming van en/of reactie met schadelijke stoffen uit met het materiaal in contact gebrachte gassen en/of vloeistoffen gemengd, opgeschuimd en vervolgens in een autoclaaf aan een harding met stoom onderworpen en na verwijdering uit de autoclaaf eventueel tot de gewenste korrelgrootte gebroken en/of geklasseerd worden.
- 5 3. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat in de suspensie een water/vaste-stofverhouding van 0,3–0,7 wordt ingesteld.
- 10 4. Werkwijze volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat de harding met stoom bij 6–16 bar en met een verblijftijd in de autoclaaf van 2–5 uur wordt uitgevoerd.
-