



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90857 (13) C2
(51) МПК (2009)
B01D 53/46
B01J 20/12 (2006.01)
B01J 20/16 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВИПУСКНИХ ГАЗІВ ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1

(21) а200610850
(22) 14.03.2005
(24) 10.06.2010
(86) PCT/EP2005/051141, 14.03.2005
(31) 2004/0136
(32) 15.03.2004
(33) BE
(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.
(72) ГАМБЕН АМАНДІН, FR, ЛОДЕ АЛЕН, BE
(73) С.А. ЛОІСТ РЕШЕРШ Е ДЕВЕЛОППМАН, BE
(56) ES 2136496, 16.11.1999, A1
WO 02/076577, 03.10.2002, A2
(57) 1. Спосіб очистки випускних газів від важких металів, зокрема від ртуті, який включає стадію приведення в контакт випускних газів з твердим сорбуючим матеріалом у сухому стані, який **відрізняється** тим, що як твердий сорбуючий матеріал беруть мінеральну нефункціоналізовану компонентом, таким, як сірка, сполуку, причому зазначена сполука вибрана із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палигорськіт-сепіоліту" за класифікацією Дана.
2. Спосіб очистки випускних газів від важких металів, зокрема від ртуті, за п. 1, який **відрізняється** тим, що зазначене приведення в контакт здійснюють при температурі в інтервалі від 70 °C до 350 °C.
3. Спосіб очистки випускних газів від важких металів, зокрема від ртуті, за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що газу додатково забруднені кислотними забрудненнями, а спосіб додатково включає стадію видалення кислотних забруднень шляхом приведення в контакт зазначених випускних газів з основними абсорбентами.
4. Спосіб очистки випускних газів від важких металів, зокрема від ртуті, за п. 3, який **відрізняється** тим, що зазначені основні абсорбенти і зазначений мінеральний нефункціоналізований матеріал, виб-

2

раний із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палигорськіт-сепіоліту" за класифікацією Дана, беруть у суміші.
5. Спосіб очистки випускних газів від важких металів, зокрема від ртуті, за пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що зазначений мінеральний нефункціоналізований матеріал, вибраний із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палигорськіт-сепіоліту" за класифікацією Дана, має об'єм пор від 0,25 до 0,8 см³/г, виміряний методом ВJН десорбції азоту.
6. Спосіб очистки випускних газів від важких металів, зокрема від ртуті, за пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що зазначений мінеральний нефункціоналізований матеріал, вибраний із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палигорськіт-сепіоліту", беруть в порошковому стані.
7. Спосіб очистки випускних газів від важких металів, зокрема від ртуті, за пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що зазначений мінеральний нефункціоналізований матеріал, вибраний із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палигорськіт-сепіоліту", вводять у газовий потік шляхом пневматичної інжекції.
8. Застосування мінерального нефункціоналізованого матеріалу в сухому стані, вибраного із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палигорськіт-сепіоліту" за класифікацією Дана, для зниження вмісту важких металів, зокрема ртуті, що містять випускні гази.
9. Застосування суміші основного абсорбенту і мінерального нефункціоналізованого матеріалу, вибраного із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палигорськіт-сепіоліту", в сухому стані для обробки важких металів і кислотних забруднень, що містять випускні гази.

Даний винахід стосується процесу зі зниження вмісту важких металів і, зокрема, ртуті, наявних у випускних газах, який включає у себе стадію при-

ведення в контакт випускних газів з твердим поглинальним матеріалом у сухому стані.

(19) UA (11) 90857 (13) C2

Під терміном "важкі метали" тут маються на увазі такі хімічні речовини, наведені тут лише з метою ілюстрації: францій, радій, лантаноїди, актиноїди, цирконій, гафній, курчатовій, ванадій, ніобій, тантал, нільсборій, хром, молибден, вольфрам, марганець, технецій, реній, залізо, рутеній, осмій, кобальт, родій, іридій, нікель, паладій, платина, мідь, срібло, золото, цинк, кадмій, ртуть, галій, індій, талій, германій, олово, свинець, миш'як, сурма, вісмут, полоній. Процес згідно з винаходом стосується, головним чином, найбільш розповсюджених важких металів, а саме свинцю, хрому, міді, марганцю, сурми, миш'яку, кобальту, нікелю, ванадію, кадмію, талію і ртуті, переважно - свинцю, талію, кадмію, ртуті і, зокрема, ртуті.

Зниження вмісту важких металів і, зокрема, ртуті, наявних у випускних газах, здійснюється в загальному випадку за допомогою технічних засобів, у котрих використовуються вуглецеві матеріали на зразок активного вугілля та лігнітного коксу. Ці матеріали можуть використовуватися як в їхньому вихідному стані, так і в сумішах з основними абсорбентами в нерухомому шарі в гранулярній формі, або шляхом їх інжекції у формі пилу з газом; тверді частки при цьому в подальшому захоплюються, наприклад, тканинними фільтрами, де їх дія продовжується.

Ефективність вуглецевих матеріалів щодо захоплення ними цих металів визнається однос-тайно. Проте, використання цих вуглецевих матеріалів для обробки випускних газів має два головні недоліки:

- збільшення вмісту вуглецю в пилу на виході фільтра випускних газів, яке жорстко регламентується;

- ризик займання, що зростає тим більше, чим вищою є температура газу, що очищається.

Для вирішення проблеми займистості вуглецевих матеріалів їх стали використовувати в сумішах з уповільнювачами займистості, наприклад, з вапном. Але цей спосіб, хоча він і дозволив у деякій мірі вирішити проблему займистості вуглецевих матеріалів, все ж повністю позбавитися її не дозволив. Обумовлено це тим, що гарячі точки можуть виникати навіть в умовах порівняно низьких температур (наприклад, 150°C), а саме при наявності інфільтрованого повітря в зонах, де відбувається накопичування вуглецевих матеріалів. Крім того, вуглецеві матеріали є коштовними, а стадія їх застосування важко інтегрується в повний процес обробки випускних газів. Дійсно, на сьогоднішній день від повного процесу відповідно до нових норм, які стають все більш жорсткими, часто потребується видаляти із випускних газів також азотисті продукти.

Оксиди азоту в загальному випадку видаляються за допомогою каталізаторів при підвищених температурах газу (більше 200°C). Отже, для безпечного суміщення цієї стадії зі стадією обробки випускних газів вуглецевими матеріалами потрібно чергувати охолодження випускних газів з їх нагрівом. Це знижує економічну ефективність процесу, збільшує його тривалість і призводить до значних витрат енергії. У зв'язку з цим, інтегрувати вугле-

цеві матеріали у повний процес обробки випускних газів є справою важкою через проблему займання цих матеріалів.

У публікаціях [ES 8704428] і [GIL, M. ISABEL; ECHEVERRIA, SAGRARIO MENDIOROZ; MARTIN-LAZARO, PEDRO JUAN BERMEJO; ANDRES, VICENTA MUNOZ, Mercury removal from gaseous streams. Effects of adsorbent geometry, Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales (Espana) (1996), 90(3), pp.197-204] вказується на можливість уникнення застосування вуглецю для зниження вмісту важких металів і, зокрема, ртуті, вдаючись до застосування як реагенту - сірки. Для цього сірку закріплюють на мінеральній основі, в ролі якої використовують природні силікати. Такі конструкції дозволяють певною мірою позбавитися вищеописаних недоліків вуглецевих фаз. При цьому силікат розкладається як інертна основа по відношенню до захоплюваних забруднень, затримування яких відбувається внаслідок реакції їх із сірководнею сполукою, в результаті чого в загальному випадку утворюється сульфід.

Але силікати, що застосовуються разом зі сполуками сірки, невід'ємно пов'язані з небезпечними, важкими в реалізації і коштовними технологічними процесами, що обмежує їх застосування. Наприклад, у документі ES 8704428 описане сульфидування силікату шляхом реакції окислювання сірководню (H_2S) у добре визначеній молярній пропорції з метою адсорбування елементарної сірки на цьому силікаті. Сірководень (H_2S) є дуже токсичною речовиною і потребує обережного з ним поводження, а необхідність суворого дотримування його допустимої молярної концентрації для уникнення будь-якого подальшого окислювання є обтяжливою обставиною, що обмежує можливості його застосування.

Таким чином, метою даного винаходу є подолання перелічених вище недоліків шляхом створення процесу зі зниження вмісту важких металів і, зокрема, ртуті, наявних у випускних газах, за допомогою поглинального матеріалу, що є простим у використанні, менш небезпечним і менш коштовним.

Процес згідно з даним винаходом, що задовольняє вищезазначеним вимогам, відрізняється тим, що твердий поглинальний матеріал є нефункціоналізованим мінеральним матеріалом, вибраним із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палігорскіт-сепіоліту" за класифікацією Дана.

Отже, застосування запропонованого поглинального матеріалу потребує лише виготовлення звичайного дешевого продукту, що є в сухому стані.

Крім того, процес за даним винаходом включає у себе стадію контактування в сухому стані, що здійснюється при температурах в інтервалі від 70°C до 350°C, а в кращому варіанті - в інтервалі від 120°C до 250°C. Можливість на стадії приведення в контакт працювати при температурах вище 200°C дозволяє підтримувати температуру на відносно постійному рівні під час усього процесу обробки випускних газів і уникнути чергування

стадій охолодження і нагріву для видалення важких металів, а потім - азотованих сполук шляхом каталізу.

Процес згідно з даним винаходом є процесом зі зниження вмісту важких металів і, зокрема, ртуті у випускних газах, який повинен інтегруватися в повну обробку випускних газів. Дійсно, процес за даним винаходом включає у себе стадію видалення головних кислотних забруднень шляхом приведення в контакт цих випускних газів з основними абсорбентами. У загальному випадку головними кислотними забрудненнями випускних газів є хлористоводнева і фтористоводнева кислоти, окиси сірки, а також окиси азоту. Кількість їх у випускних газах перед обробкою лежить у межах приблизно від декількох десятків до декількох сотень міліграмів у нормальному кубічному метрі (мг/м^3).

У цьому процесі вищезгадані основні абсорбенти, наприклад, вапно або карбонат кальцію і вищезгаданий нефункціоналізований мінеральний матеріал, вибраний із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палігорскіт-сепіоліту" за класифікацією Дана, використовуються в суміші. Це дозволяє отримувати вигаиш у капіталовкладеннях і робочому просторі при чималій економічній привабливості, оскільки дві стадії нового процесу можуть здійснюватися одночасно і в одному місці.

Інші форми здійснення запропонованого процесу вказані в доданій тут Формулі винаходу.

Даний винахід стосується, крім того, використання мінерального нефункціоналізованого матеріалу в сухому стані, вибраного із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палігорскіт-сепіоліту" за класифікацією Дана, для зниження вмісту важких металів і, зокрема, ртуті, наявних у випускних газах, а також використання суміші основних абсорбентів і вищезгаданого мінерального нефункціоналізованого матеріалу вибраного із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палігорскіт-сепіоліту", в сухому стані для обробки випускних газів.

Таким чином, метою даного винаходу є процес зі зниження вмісту важких металів і, зокрема, ртуті, наявних у випускних газах, за допомогою мінерального матеріалу, вибраного із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів підгрупи "палігорскіт-сепіоліту". Кращими мінеральними матеріалами для застосування в процесі згідно з винаходом є галуазит, а із групи філосилікатів підгрупи "палігорскіт-сепіоліту" - сепіоліт і палігорскіт, що зветься також атапульгітом.

Ці мінеральні матеріали є прийнятними для застосування в даному винаході в їх вихідному стані (тобто нефункціоналізованому тою чи іншою речовиною, наприклад, сіркою). Серед філосилікатів підходящими для застосування в даному винаході є ті, що належать до підгрупи "палігорскіт-сепіоліту" за класифікацією Дана. Підходящі для застосування в даному винаході галуазит і філосилікати мають підвищену пористість, що характеризується об'ємом пор у типовому інтервалі від 0,25 до 0,8 $\text{см}^3/\text{г}$ при вимірюваннях методом десорбції азоту (метод ВJН). Цьому інтервалу пористості найкращим чином відповідають пори розмірами

від 2 до 100 нанометрів.

Авторами було виявлено, що ці мінеральні матеріали із групи, що складається із галуазиту і філосилікатів, дозволяють видаляти важкі метали і, зокрема, ртуть, наявні у випускних газах.

У кращому варіанті здійснення процесу за даним винаходом мінеральний матеріал приводять у контакт з оброблюваним газовим потоком у вихідному стані цього матеріалу або в суміші з основним абсорбентом, яким може бути, наприклад, вапно. Мінеральний матеріал згідно з винаходом у кращому варіанті використовують у порошковій формі, а саме у формі часток розміром менше 1мм. При цьому мінеральний матеріал уводять у газовий потік шляхом пневматичної інжекції.

Нижче винахід описаний більш докладно на прикладах його здійснення, що не несуть з собою жодних обмежень.

Приклад 1

Нефункціоналізований сепіоліт використовували в установці зі спалювання побутових відходів з потужністю обробки 8 тон відходів за годину (т/год.), газові викиди якої складали приблизно $50000 \text{ м}^3/\text{год.}$ Сепіоліт, 90% часток якого мали розміри менше 600мкм, вводили в оброблювані випускні гази через гвинтовий дозатор пневматичним шляхом при температурі оброблюваного газового потоку 150°C з витратою 12 кг/год. , а потім захоплювали рукавним фільтром.

Був виміряний уміст важких металів і, зокрема, ртуті та кадмію разом з танталом (кадмій + тантал) у випускних газах нижче за потоком від місця інжекції і нижче за потоком від фільтра. Вміст важких металів визначали методами атомної адсорбції і емісійної спектроскопії в плазмі з індуктивним зв'язком:

- на твердих частках, перенесених потоком газу, захоплених на фільтрі і потім мінералізованих; і
- в легких фракціях, захоплених барботуванням у розчині зі специфічною адсорбцією.

Вміст важких металів визначали як суму величин, отриманих у вимірюваннях на частках і легких фракціях.

Концентрації, нормовані до сухих газів і до 11% кисню, складають відповідно 50 мкг/м^3 для ртуті і менше 10 мкг/м^3 для суми двох інших вищезазначених важких металів. Ці результати відповідають діючим нормам законодавства.

Для порівняння, інжекція 7 кг/год. активного вугілля дозволяла в тій самій установці задовольняти звичайним межовим величинам емісії ртуті та інших важких металів.

Приклад 2

Такий самий сепіоліт, як у Прикладі 1, аналогічним вищеописаному шляхом вводили у випускні гази іншої установки зі спалювання побутових відходів при більш високій температурі 190°C . При потужності 5 т/год. ця установка випускала газовий потік $30000 \text{ м}^3/\text{год.}$, а сепіоліт дозували так само, як у Прикладі 1, але із розрахунку $5,5 \text{ кг/год.}$

Концентрації ртуті, виміряні вверху і внизу потоку від місця інжекції сепіоліту такими самими методами, як і в Прикладі 1, складали відповідно 42 мкг/м^3 і 8 мкг/м^3 , що відповідало 80% зниженню вмісту ртуті.

Цілком зрозуміло, що даний винахід жодним чином не обмежується описаними тут варіантами його здійснення і припускає різноманітні його модифікації в рамках, окреслених доданою тут Формулою винаходу.

Приклад 3

Нефункціоналізований галуазит вводили в випускні гази установки зі спалювання побутових відходів, таким же шляхом як і сепіоліт у Прикладі 2. Галуазит дозували так само, як сепіоліт у Прикладі 1, із розрахунку 5,5кг/год.

Концентрації ртуті, виміряні вверху і внизу потоку від місця інжекції галузита такими самими методами, як і в Прикладі 1, складали відповідно

45мкг/м³ і 6мкг/м³, що відповідало 87% зниженню вмісту ртуті.

Приклад 4

Такий самий галуазит, як у Прикладі 3, аналогічним вищеописаному шляхом вводили у випускні гази іншої установки зі спалювання побутових відходів при більш високій температурі 210°C. При потужності 5 т/год. ця установка випускала газовий потік 30000м³/год., а галуазит дозували так само, як у попередніх прикладах, із розрахунку 12кг/год.

Концентрації ртуті, виміряні вверху і внизу потоку від місця інжекції галузита такими самими методами, як і в Прикладі 1, складали відповідно 28мкг/м³ і 9мкг/м³, що відповідало 68% зниженню вмісту ртуті.