

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201991235 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.01.16

(51) Int. Cl. B01D 53/64 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2017.12.05

(54) УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ДЫМОВОГО ГАЗА

(31) 16202195.0

(32) 2016.12.05

(33) EP

(86) PCT/EP2017/081435

(87) WO 2018/104257 2018.06.14

(71) Заявитель:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:
Шмидт Энн (GB), Вермюлен Изабель
(BE), Нокеманн Питер (GB)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)

(57) Настоящее изобретение имеет отношение к способу удаления оксидов мышьяка из технологических отработавших газов, содержащему этап прохождения упомянутых отработавших газов через слой фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, который отличается тем, что ионная жидкость содержит один или более катионов из списка, состоящего из замещенного фосфония, аммония, имидазолия, пирролидиния и пиридиния, и один или более анионов из списка, состоящего из хлорид-иона, бромид-иона и карбоксилат-иона. По сравнению со слоем активированного угля, такой же слой активированного угля, пропитанный ионной жидкостью, соответствующий настоящему изобретению, позволяет практически удвоить способность слоя адсорбировать мышьяк, в то же время значительно ускоряя протекание процесса адсорбции.

A1

201991235

201991235

A1

УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ

Настоящее изобретение имеет отношение к способу очистки газа, в особенности предназначенному для удаления следов оксидов мышьяка, содержащихся в отработавших газах, в частности, в отходящих газах металлургических процессов плавления или процессов сжигания угля.

Мышьяк содержится во многих минералах, продуктах обогащения руды и переработанных металлосодержащих материалах. Кроме того, мышьяк и многие соединения мышьяка являются относительно летучими при высокой температуре. В результате большинство металлургических предприятий генерируют газы, содержащие мышьяк, особенно тогда, когда применяются пирометаллургические процессы. Примерами являются сжигание угля или восстановление металлов, таких как медь и свинец, для которого используются процессы плавления. Выбросы из печей и конвертеров могут вызвать проблемы с соответствием рабочего места санитарным нормам и/или привести к повышению уровня токсичных загрязняющих веществ, таких как свинец и мышьяк, в непосредственной близости от плавильной печи.

Согласно известным методам большая часть мышьяка, содержащегося в потоках газа, может быть извлечена конденсацией, фильтрацией или адсорбцией на активированном угле.

Конденсация и фильтрация позволяют снизить содержание мышьяка, находящегося в газообразной фазе, до приблизительно 0,2-0,8 мг/н.м³ (мг/м³ при нормальных условиях). Гашеная известь Ca(OH)₂ может быть вдута в газ, где она не только служит поверхностью конденсации, но также адсорбирует мышьяк путем образования осадка Ca-As. Обычно это приводит к дальнейшему снижению содержания мышьяка до 0,05 мг/н.м³.

Однако желательно более эффективное удаление мышьяка ввиду токсического воздействия этого металла и его соединений на окружающую среду. Кроме того, широко распространенные производственные процессы предполагают непрерывный выброс больших объемов газов, что усугубляет экологические проблемы.

Другой известный способ снижения содержания мышьяка заключается в пропускании газа через слой активированного угля.

Общепризнано, что эффективность адсорбции мышьяка на активированном угле снижается с повышением температуры. Поэтому поток газа должен быть охлажден до температуры значительно ниже 100°C. К сожалению, протекание процесса адсорбции при этой температуре является достаточно медленным. Достаточное время контакта между активированным углем и газом может быть достигнуто только использованием объемного слоя, который соответственно должен содержать большое количество активированного угля. Это приводит к применению громоздкого и дорогостоящего оборудования. Более того, активированный уголь используется неэффективно, так как он в течение своего обычного срока службы никогда не насыщается мышьяком.

Целью настоящего изобретения является создание способа решения вышеупомянутых проблем, в частности, ускорения протекания процесса адсорбции мышьяка по сравнению с процессом адсорбции мышьяка активированным углем, позволяющего при этом снизить содержание мышьяка до меньше чем 0,01 мг/н.м³. В упомянутом способе используется слой фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной

жидкости (Supported Ionic Liquid Phase – SILP), то есть из пористого носителя, обычно обработанного путем пропитывания фазы-носителя выбранной ионной жидкостью.

Способы улавливания металлов или их оксидов с использованием фаз, состоящих из нанесенной на носитель ионной жидкости, были описаны ранее. Однако они не оптимизированы для удаления мышьяка.

В US20140001100 раскрыт способ улавливания элементарной ртути из углеводородной жидкости с использованием ионных жидкостей. Подходящие ионные жидкости содержат органический катион, катион металла и анион. Считается, что ионная жидкость выполняет двойную функцию. Во-первых, катионы металла части ионной жидкости окисляют ртуть. Окисленная ртуть, будучи дестабилизированной в органической среде, в которой она находится, затем эффективно улавливается ионной жидкостью.

US20070123660 также имеет отношение к способу улавливания газообразных форм элементарной или окисленной ртути, а также свинца, цинка и кадмия. Используется комбинация лиганда и ионной жидкости. Окисляющие агенты добавляют тогда, когда необходимо уловить простые вещества.

В настоящем описании раскрыт способ удаления оксидов мышьяка из технологических отработанных газов, включающий этап прохождения отработавших газов через слой фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, характеризующийся тем, что ионная жидкость содержит один или несколько катионов из списка, состоящего из замещенного фосфония, аммония, имидазолия, пирролидиния и пиридиния, и один или несколько анионов из списка, состоящего из хлорид-иона, бромид-иона и карбоксилат-иона.

Под технологическими отработавшими газами подразумеваются газообразные продукты металлургических процессов плавления или других процессов сжигания.

Предпочтительно, чтобы катион замещенного фосфония соответствовал формуле $[P_{mno}r]^+$, а катион замещенного аммония соответствовал формуле $[N_{mno}r]^+$, где заместителями являются углеводородные цепи, содержащие m, n, o и r атомов углерода каждая, при условии, что $m+n+o+r > 10$, когда анион представляет собой галогенид-ион, и $m+n+o+r < 30$, когда анион представляет собой карбоксилат-ион.

Предпочтительно, чтобы заместители углеводородных цепей катиона были неразветвленными и насыщенными.

Предпочтительно, чтобы анионы были неразветвленными ненасыщенными монокарбоксилат-ионами, содержащими от 1 атома до 8 атомов углерода.

Наиболее предпочтительной ионной жидкостью является $[P_{66614}] Cl$. Этот продукт коммерчески доступен как CYPHOS® IL 101.

Упомянутый способ наиболее подходит для удаления оксидов мышьяка, содержащих As_2O_3 и/или As_2O_5 .

Предпочтительно, чтобы фаза, состоящая из нанесенной на носитель ионной жидкости, содержала фазу-носитель из списка, который составляют оксид алюминия, диоксид кремния и активированный уголь. Желательно, чтобы фаза-носитель имела удельную поверхность БЭТ (удельная поверхность по методу Брюнера-Эммета-Теллера) более $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Отношение массы фазы-носителя к массе ионной жидкости от 3:1 до 50:1 является наиболее подходящим.

Преимущества описанного способа и соответствующего оборудования заключаются в том, что:

- объем адсорбционного слоя может быть уменьшен;
- само устройство для очистки может быть более компактным;
- перепад давления на адсорбционном слое может быть уменьшен.

Поэтому капитальные затраты могут быть меньше, чем при использовании активированного угля, а эксплуатационные расходы ниже.

Такая фаза, состоящая из нанесенной на носитель ионной жидкости, в зависимости от выбранной ионной жидкости также может адсорбировать кроме мышьяка другие элементы, которые также могут присутствовать в газообразной фазе, такие как Zn, Hg, Cd, Pb, Sb и Se. Например, ионная жидкость, идентифицированная как тригексил-тетрадецил-фосфоний хлорид $[P_{66614}] Cl$, хорошо подходит для улавливания As, а также Pb, Cu, Cd, Se и Zn. Имеются также не вызывающие сомнений доказательства поглощения Sb и Se при использовании ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4C_1im][C_1CO_2]$. Эти ионные жидкости были испытаны с использованием субстрата из активированного угля.

Несущий субстрат должен быть очень пористым и смоченным выбранной ионной жидкостью. Типичными подходящими материалами являются диоксид кремния, оксид алюминия, оксид титана, оксиды циркония, активированный уголь, пористые полимеры, цеолиты и металлоорганические каркасы.

Когда целью является адсорбция мышьяка, то предпочтение отдают ионным жидкостям, способным растворять мышьяк в значительных количествах.

Когда загрязненные мышьяком отработавшие газы образуются в металлургическом процессе плавления, истощенная фаза, состоящая из нанесенной на носитель ионной жидкости, может быть переработана непосредственно в этом процессе. Далее, во избежание накопления металлов, улавливаемых фазой, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, перед этапом адсорбции фазой, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, требуется выполнение этапа улавливания металлов. Перерабатываемую фазу, состоящую из нанесенной на носитель ионной жидкости, можно даже рассматривать как ценный реагент. Это может быть в случае, например, когда работают с субстратом из активированного угля и пирометаллургическим процессом, требующим восстановительного реагента. Аналогично, субстраты из диоксида кремния или оксида алюминия могут быть использованы для других целей в процессе, требующем введения флюса для образования шлака.

В первом примере показано увеличение производительности фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости.

Для приготовления фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, на основе активированного угля используют активированный уголь WS 490 производства Chemviron Carbon®. Одну массовую часть ионной жидкости растворяют в девяти объемных частях метанола. Раствор добавляют к девяти массовым частям активированного угля, и оставляют на ночь для обеспечения полной адсорбции. Растворитель удаляют в три этапа: 1,5 часа при 45°C и 300 мбар (0,03 МПа), 1,5 часа при 65°C и 300 мбар (0,03 МПа) и 1,5 часа при 65°C и 250 мбар (0,025 МПа).

Используя этот метод, партии фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, производят с использованием ионных жидкостей $[P_{66614}] Cl$ и $[C_4C_1im][C_1CO_2]$.

Методом БЭТ определяют характеристики удельной поверхности полученного материала фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости. На основании этих характеристик объем и размер пор определяют с использованием метода Баррета-Джойнера-Хеленда (BJH). Эти определения выполняют с использованием азота для необработанного активированного угля (АУ), а также для образцов фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, приготовленных так, как описано выше. Это отражено в Таблице 1.

Таблица 1: Результаты БЭТ для необработанного активированного угля (АУ) и для фаз, состоящих из нанесенной на носитель ионной жидкости.

Материал	Объем пор ($\text{см}^3 \text{г}^{-1}$)	Площадь пор ($\text{м}^2 \text{г}^{-1}$)
АУ (без покрытия)	0,78	1191,8
АУ с 10 % (масс.) $[\text{P}_{66614}] \text{Cl}$	0,63	1021,4
АУ с 10 % (масс.) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}] [\text{C}_1\text{CO}_2]$	0,68	1088,7

Размер пор во всех трех материалах также определяли. Во всех трех материалах преобладающий диаметр пор меньше 40 Å. Это демонстрирует постоянство структуры пор после покрытия активированного угля ионными жидкостями. Однако доля этих небольших пор незначительно уменьшается после нанесения покрытия. Поэтому предполагается, что ионная жидкость покрывает внутренние поры активированного угля.

Ионные жидкости выбирают в зависимости от их способности растворять As_2O_3 . Этот список представлен в Таблице 2 вместе с пределом насыщения как функцией температуры.

Таблица 2: Растворимость As_2O_3 в выбранных ионных жидкостях

Ионная жидкость	50°C		70°C		80°C	
	% (масс.)	% (моль)	% (масс.)	% (моль)	% (масс.)	% (моль)
$[\text{P}_{2228}] \text{Cl}$	-	-	-	-	4,94	6,55
$[\text{P}_{4444}] \text{Cl}$	-	-	-	-	5,95	8,61
$[\text{P}_{4446}] \text{Cl}$	1,13	1,82	3,50	5,58	5,43	8,56
$[\text{P}_{4448}] \text{Cl}$	-	-	-	-	3,86	6,65
$[\text{P}_{66614}] \text{Cl}$	1,63	4,17	3,02	7,55	9,13	20,8
$[\text{P}_{88810}] \text{Cl}$	0,68	1,85	-	-	7,10	17,4
$[\text{P}_{88818}] \text{Cl}$	2,31	2,31	-	-	28,4	28,4
$[\text{N}_{8881}] \text{Cl}$	1,54	3,08	-	-	6,24	12,0
$[\text{P}_{22214}] [\text{HCO}_2]$	8,08	9,77	11,5	24,12	14,8	29,0
$[\text{P}_{4444}] [\text{HCO}_2]$	5,88	11,9	14,9	16,71	18,3	20,4
$[\text{P}_{2228}] [\text{C}_1\text{CO}_2]$	21,5	28,7	23,2	30,72	23,3	30,7
$[\text{P}_{22214}] [\text{C}_1\text{CO}_2]$	7,03	12,5	10,6	18,38	13,9	25,4
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}] [\text{C}_1\text{CO}_2]$	18,2	16,1	25,7	22,94	26,8	26,8
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}] [\text{C}_1\text{CO}_2]$	12,2	12,2	28,4	28,48	34,7	35,6
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}] [\text{C}_1\text{CO}_2]$	11,9	14,8	19,6	23,87	19,6	23,9

Из Таблицы 1 можно сделать вывод, что нанесенный слой выбранных ионных жидкостей способен адсорбировать около 10 кг As_2O_3 на тонну фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости. При условии, что субстрат из активированного угля также будет вносить вклад в производительность адсорбции, суммарная производительность фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, может быть оценена как удвоенная производительность одного только активированного угля. Это увеличение производительности является первым преимуществом пропитки активированного угля выбранной ионной жидкостью.

Во втором примере продемонстрировано ускоренное протекание процесса адсорбции.

На первом этапе подготавливают две адсорбционные колонны, одна из которых заполнена непропитанным активированным углем для использования в качестве эталона, а другая заполнена активированным углем, пропитанным $[P_{66614}] Cl$ так, как описано в Примере 1. Каждая колонна содержит на дне небольшое количество стекловаты, затем следует стальная сетка и 10 г адсорбционного материала. Добавляют два дополнительных слоя адсорбционного материала, каждый из которых отделен стальной сеткой. Каждый слой имеет среднюю высоту 1,63 см. На верхний слой настилают стальную сетку и стекловату, чтобы укрепить адсорбционный слой. Внутренний диаметр колонны составляет около 4,2 см.

На втором этапе газ, содержащий As_2O_3 , подается в колонны. Для этого боковой поток отбирают из отходящих газов печи для плавки свинца. После первого пылевого фильтра газ разделяется на три параллельных потока. Один поток проходит непосредственно через каскад промывочных сосудов для количественного анализа концентраций на входе. Количественный анализ As_2O_3 в промывочных сосудах позволяет определить исходную концентрацию. Два других потока проходят через соответствующие адсорбционные колонны. Выпускной патрубок каждой колонны отдельно соединен с соответствующим каскадом промывочных сосудов. За каждым упомянутым каскадом размещены сушильная колонна и насос, где скорость потока газа доводится до 3 л/мин для каждого потока. Температура газа, поступающего в колонны, составляет около 140°C. Эксперимент проводится в течение 48 ч.

Как обобщено в Таблице 3, уменьшение в 3 раза концентрации мышьяка на выходе наблюдается, когда вместо непропитанного активированного угля используется пропитанный ионной жидкостью активированный уголь. Поскольку рабочие условия идентичны, и уровни концентрации намного ниже уровней, соответствующих эффекту насыщения, сделан вывод, что ионная жидкость обеспечивает ускоренное протекание процесса адсорбции. Это второе преимущество пропитки активированного угля выбранной ионной жидкостью. Это преимущество сохраняется даже тогда, когда вместо субстратов из активированного угля используют субстраты диоксида кремния или оксида алюминия.

Таблица 3: Адсорбция мышьяка и эффективность

Колонна	Начальная концентрация, мг/н.м ³	Концентрация на выходе, мг/н.м ³	Эффективность улавливания, (%)
Отсутствует (беспрепятственное прохождение газов)	0,45	0,45	0,0
АУ (без пропитки)	0,45	0,0059	98,7
АУ с 10 %(масс.) $[P_{66614}] Cl$	0,45	0,0013	99,7

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления As_2O_3 и/или As_2O_5 из технологических отработавших газов, содержащий этап прохождения отработавших газов через слой фазы, состоящей из нанесенной на носитель ионной жидкости, отличающийся тем, что ионная жидкость содержит один или несколько катионов из списка, состоящего из замещенного фосфония, аммония, имидазолия, пирролидиния и пиридиния, и один или несколько анионов из списка, состоящего из хлорид-иона, бромид-иона и карбоксилат-иона.
2. Способ по п. 1, в котором катион замещенного фосфония соответствует формуле $[Pm\ n\ o\ r]^+$, а катион замещенного аммония соответствует формуле $[Nm\ n\ o\ r]^+$, где заместителями являются углеводородные цепи, содержащие m , n , o и r атомов углерода каждая, при условии, что $m+n+o+r > 10$, когда анион представляет собой галогенид-ион, и $m+n+o+r < 30$, когда анион представляет собой карбоксилат-ион.
3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что упомянутый карбоксилат-ион представляет собой неразветвленный ненасыщенный монокарбоксилат-ион, содержащий от 1 атома до 8 атомов углерода.
4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что фаза, состоящая из нанесенной на носитель ионной жидкости, содержит фазу-носитель из списка, состоящего из оксида алюминия, диоксида кремния и активированного угля.
5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что фаза-носитель имеет удельную поверхность БЭТ более 50 м²/г.
6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что отношение массы фазы-носителя к массе ионной жидкости составляет от 3:1 до 50:1.
7. Способ по п. 6, где технологические отработавшие газы представляют собой отходящие газы металлургического процесса плавления, отличающийся тем, что фазу, состоящую из нанесенной на носитель ионной жидкости, перерабатывают в этом процессе.