

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039296**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.30

(51) Int. Cl. **C01F 11/02** (2006.01)

(21) Номер заявки
201991356

(22) Дата подачи заявки
2017.12.13

(54) **МЕЛКОПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ И СПОСОБ ИХ
ПРОИЗВОДСТВА**

(31) **2016/5962**

(56) JP-A-2005350343
JP-A-2002029738
EP-A1-2039655
EP-A1-0558522
EP-A1-0861209

(32) **2016.12.22**

(33) **BE**

(43) **2019.11.29**

(86) **PCT/EP2017/082628**

(87) **WO 2018/114526 2018.06.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КАРМЕЗ РИСЕЧ ЭНД
ТЕКНОЛОДЖИ (BE)**

(72) Изобретатель:
**Обри Элиз, Векони Никола,
Сомерхаузен Бернар (BE)**

(74) Представитель:
**Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.
(RU)**

(57) Изобретение относится к частицам гидроксида кальция, имеющим общий объем пор более 0,18 см³/г, где указанный общий объем пор рассчитывают методом БДХ (метод Баррета-Джойнера-Халенда) для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 1000 Å, где указанные частицы характеризуются тем, что частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 100 Å, соответствует более чем 20% от указанного общего объема пор по БДХ.

B1

039296

**039296
B1**

Настоящее изобретение относится к частицам гидроксида кальция, имеющим большое количество мелких пор, что делает их особенно подходящими для обработки дымовых газов, содержащих кислотные загрязнители. Оно также относится к способу, позволяющему получать эти частицы гидроксида кальция, обладающие отличительными характеристиками.

Область техники

Гидроксид кальция известен как эффективное средство для обработки дымовых газов, содержащих кислотные загрязнители, в том числе при температурах ниже 170°C. В общем, одной из кислот, которые наиболее трудно уловить из дымовых газов с использованием реагентов кальциевого типа, является SO₂.

Для улавливания кислот, содержащихся в дымовых газах, необходимо оптимизировать такие свойства, как удельная площадь поверхности, обычно измеряемая методом БЭТ (метод Брунауэра-Эммета-Теллера), т.е. площадь поверхности частиц, доступная для кислот, и объем пор, обычно измеряемый методом БДХ (метод Барретта-Джойнера-Халенда), т.е. объем, способный улавливать кислоты до того, как они вступят в реакцию с Ca(OH)₂. В течение нескольких десятилетий производители гидратов постоянно стремятся улучшить эти характеристики. Существует несколько поколений гидрата кальция, которые можно классифицировать следующим образом.

Поколение "0" состоит из обычного сухого гидрата Ca(OH)₂ с остаточным содержанием H₂O ниже 1%. Этот гидрат получают общепринятым методом гидратации с последующим измельчением для получения частиц, размер которых зависит от области применения и обычно составляет менее 150 мкм.

Улучшенное поколение "0" отличается от поколения 0 тем, что частицы подвергаются отбору для того, чтобы оставить только самые крупные частицы, имеющие больший объем пор и, следовательно, улучшенные свойства для обработки дымовых газов. Характерными свойствами этого продукта являются удельная площадь поверхности 20 м²/г и объем пор 0,09 см³/г.

Затем было разработано поколение 1 с добавлением добавки в производственный процесс для увеличения удельной площади поверхности. Эта добавка вызывает замедление реакции гидратации, что придает гидратам особые свойства. Для гидратации с 5-10% остаточной воды обычно используют избыток воды. Влажность не должна быть слишком высокой, чтобы обеспечить оптимальное измельчение в размолочной машине. Этот продукт описан в патенте EP 0558522. Удельная площадь поверхности этого типа Ca(OH)₂ составляет приблизительно 40-50 м²/г, но объем пор, остается ниже 0,1 см³/г со значениями в области 0,08 см³/г.

Наконец, поколение "2" является результатом двухстадийного метода:

гидратация в гидрататоре с содержанием остаточной H₂O до 20-30%;

термическое высушивание при температуре более 350°C в контролируемой атмосфере с последующим измельчением.

Ca(OH)₂, полученный этим способом, имеет большую удельную площадь поверхности в области 40 м²/г, а также большой объем пор, составляющий приблизительно 0,2 см³/г. Этот тип гидроксида описан в патенте EP 0861209. Наличие большой удельной площади поверхности позволяет молекулам кислоты, содержащимся в дымовых газах, легко проникать в поры, а большой общий объем пор позволяет протекать реакции между молекулами кислоты и Ca(OH)₂ на стенках пор. Поэтому улавливание кислоты происходит преимущественно в порах.

С учетом современного уровня знаний есть все основания полагать, что вся реакция происходит на поверхности пор. Более того, диффузия SO₂ через слой образованного CaSO₃ или CaSO₄ занимает определенное время, что несовместимо с рядом существующего оборудования для обработки дымовых газов, поэтому представляет интерес получение самого большого объема доступных пор.

Общий объем пор не является единственным определяющим фактором. Диаметр этих пор также имеет большое значение. Например, в патенте EP 0861209 рекомендуют отдавать предпочтение порам, имеющим диаметр от 100 до 400 Å. То есть в нем заявлены поры, большая часть которых имеет средний размер.

Тем не менее, молекулы SO₂ имеют молекулярный диаметр около 3,8 Å. Следовательно, поры среднего размера от 100 до 400 Å намного больше, чем молекулы, подлежащие улавливанию. Следовательно, может показаться более разумным отдать предпочтение гидратам с более мелкими порами.

В документе JP 2005350343 раскрыт способ увеличения объема пор с использованием различных добавок, таких как диэтиленгликоль, сорбит, и путем покрытия частиц гашеной извести кремнийорганической смолой. В указанном способе используется большой избыток воды, превышающий количество, теоретически необходимое для реакции гидратации извести в пропорциях, в 1,5-5 раз, предпочтительно в 3,2 раза. Однако в этом документе рекомендуется конечная остаточная влажность после двух стадий приведения в контакт с водой, составляющая лишь от 35 до 55% после прессования, и предпочтительным является остаточное содержание воды до высушивания от 35 до 45%. Полученный гидроксид кальция имеет удельную площадь поверхности по БЭТ более 30 м²/г и общий объем пор (20-1000 Å) около 0,30 см³/г. Однако в этом документе не упоминается ни содержание CaO в исходной извести, ни объем пор, содержащихся во фракции пор от 20 до 100 Å. Упоминается только общий объем пор для пор от 20 до 1000 Å.

В документе JP 2002029738 раскрыт способ, предназначенный для увеличения объема пор без

уменьшения объемной плотности. Для этого частицы гидроксида кальция одновременно подвергают измельчению и уплотнению для уменьшения объема, необходимого для хранения. В этом документе не содержится никакой информации об уровне остаточной влажности полученного гидроксида кальция или о характеристиках исходного реагента. Он не нацелен на влияние взаимосвязи между размером и объемом пор, в частности на фракцию пор меньше 100 Å, и на абсорбционную способность отходящих газов.

В документе EP 2039655 раскрыт способ гидратации в присутствии добавки, направленный на достижение остаточной влажности до высушивания от 35 до 55%. Этот документ не содержит информации о содержании CaO в реагенте.

Задачи изобретения

Настоящее изобретение направлено на получение гидратов кальция, имеющих очень мелкие поры, для улучшения улавливания кислот. Более конкретно, настоящее изобретение направлено на разработку нового поколения гидратов кальция с большой долей пор, имеющих диаметр менее 200 Å, предпочтительно менее 100 Å, при сохранении высокого общего объема пор.

Краткое описание графических материалов

Характеристики и преимущества настоящего изобретения станут очевидны после ознакомления с подробным описанием, приведенным ниже со ссылкой на фиг. 1-5.

На фиг. 1 и 2, соответственно, показана зависимость распределения по объему пор по БДХ и распределения по площади поверхности пор от диаметра пор на интервал в 100 Å, за исключением первого диапазона, составляющего от 20 до 100 Å.

На фиг. 3 и 4 показана зависимость частичного объема пор от частичной удельной площади поверхности для диапазонов диаметров от 20 до 100 Å и от 20 до 200 Å соответственно.

На фиг. 5 показана зависимость распределения по объему пор от их диаметра в интервале 100 Å до и после улавливания SO₂.

Основные характерные элементы изобретения

Настоящее изобретение относится к частицам гидроксида кальция, имеющим общий объем пор более 0,18 см³/г, где указанный общий объем пор рассчитывают методом БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 1000 Å, где указанные частицы характеризуются тем, что частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 100 Å, соответствует более чем 20% от указанного общего объема пор по БДХ.

В частных вариантах осуществления изобретения частицы гидроксида кальция обладают по меньшей мере одной или подходящим сочетанием следующих характеристик:

частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 200 Å, соответствует более чем 40% от указанного общего объема пор по БДХ;

частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 200 Å, соответствует более чем 50% от указанного общего объема пор по БДХ;

частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 100 Å, составляет более 0,04 см³/г и предпочтительно более 0,05 см³/г;

частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 200 Å, составляет более 0,06 см³/г, предпочтительно более 0,09 см³/г и более предпочтительно более 0,1 см³/г;

они имеют удельную площадь поверхности по БЭТ более 40 м²/г, предпочтительно более 45 м²/г и более предпочтительно более 50 м²/г.

Настоящее изобретение также относится к способу получения вышеописанных частиц гидроксида кальция, включающему следующие стадии:

смешивание с водой и добавкой, замедляющей гидратацию, основного вещества с содержанием оксида кальция, определенного согласно стандарту EN 459-2 - раздел 5.8, более 90 мас.%, массовое соотношение вода/основное вещество в указанной смеси составляет от 0,9 до 1,2, причем указанная смесь имеет остаточную влажность более 20 мас.% и менее 30 мас.%;

высушивание указанной смеси для образования гидрата, имеющего остаточную влажность менее 2 мас.% и предпочтительно менее 1 мас.%;

В некоторых частных вариантах осуществления изобретения способ обладает по меньшей мере одной или подходящим сочетанием следующих характеристик:

указанное содержание оксида кальция превышает 93%;

содержание MgO составляет 2 мас.% или менее;

массовое соотношение вода/основное вещество в указанной смеси составляет от 1 до 1,05;

содержание добавки составляет 0,4 мас.% или более, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 4,5 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас.% или от 0,5 до 1,5 мас.% относительно основного вещества;

добавка, замедляющая гидратацию, выбрана из списка, включающего этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, монопропиленгликоль, дипропиленгликоль, их смеси и производные продукты;

основное вещество имеет T₆₀ более 50 с, предпочтительно более 60 с и более предпочтительно более 100 с.

Оно также относится к способу очистки дымовых газов, включающему стадию применения частиц гидроксида кальция, таких как описанные выше.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к частицам гидроксида кальция, одновременно имеющим большую удельную площадь поверхности и большой объем пор со значительной долей пор, имеющих диаметр менее 200 Å (менее 20 нм). Более конкретно, частицы гидроксида кальция согласно изобретению имеют удельную площадь поверхности по БЭТ более 40 м²/г, предпочтительно более 45 м²/г, более предпочтительно более 50 м²/г. Общий объем пор по БДХ для пор, имеющих диаметр от 20 до 1000 Å (от 2 до 100 нм), составляет более 0,14 см³/г, предпочтительно более 0,16 см³/г и более предпочтительно более 0,18 см³/г и даже 0,19 см³/г. Частичный объем пор для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 200 Å, составляет более 0,06 см³/г, предпочтительно более 0,08 см³/г, более предпочтительно более 0,1 см³/г. В этом диапазоне диаметров пор, меньших 200 Å, частичный объем пор для пор диаметром от 20 до 100 Å составляет более 0,04 см³/г, предпочтительно более 0,045 см³/г и еще более предпочтительно более 0,05 см³/г. В процентном отношении более 18% и предпочтительно более 20% от общего объема пор находятся в диапазоне пор, имеющих диаметр от 20 до 100 Å (от 2 до 10 нм). Более 40%, предпочтительно более 45% и более предпочтительно более 50% от общего объема пор находится в диапазоне от 20 до 200 Å (от 2 до 20 нм).

Для производства частиц Ca(OH)₂, обладающих этими свойствами, в способе согласно изобретению объединены следующие характеристики: использование в качестве основного вещества извести с высоким содержанием CaO, ее гидратация в присутствии добавки, замедляющей гидратацию, для образования смеси, имеющей остаточную влажность более 20 мас.% и предпочтительно менее 30 мас.%. В присутствии извести с высоким содержанием CaO добавка способствует образованию мелких пор, а высокий уровень остаточной влажности позволяет увеличить объем пор в этом диапазоне мелких пор. В результате, это конкретное соотношение удельной площади поверхности и объема пор позволяет оптимизировать реакционноспособную площадь поверхности, доступную для сорбции кислых газов.

Более конкретно, способ согласно изобретению включает следующие стадии.

Обеспечение частиц извести, имеющих доступное содержание CaO более 90 мас.% и более предпочтительно более 93 мас.%. Под доступным содержанием CaO подразумевается содержание, содержащееся в негашеной извести и, необязательно, в гидрате, в случае, если на входе в гидратор происходит небольшая гидратация извести. Это содержание не включает CaO, содержащийся в карбонате (CaCO₃) и в сульфате (CaSO₄), которые неэффективны для последующего улавливания SO₂ в дымовых газах. Частицы извести также имеют как можно более низкое содержание серы, а именно менее 0,2 мас.% и предпочтительно от 0,01 до 0,07 мас.%. Содержание в них MgO составляет менее 8 мас.% и предпочтительно менее 3 мас.% и даже 2 мас.%, а содержание CO₂ составляет 1,5 мас.% или менее. Обычно известь может также содержать примеси, такие как оксид алюминия, железо, марганец или кремний. Частицы извести обычно имеют гранулометрический состав от 0 до 2 мм, от 0 до 10 мм, от 2 до 10 мм или от 5 до 25 мм. Известь также может представлять собой размолотую известь микрометрического размера, например, имеющую гранулометрический состав от 0 до 100 мкм.

Гидратация проводится при массовом соотношении вода/известь от 0,9 до 1,2 и предпочтительно от 1 до 1,05 для получения смеси, имеющей остаточную влажность 20% или выше и предпочтительно от 25 до 30 мас.%. Обычно температура воды составляет от 10 до 40°C. Гидратацию проводят в присутствии добавки, замедляющей гидратацию, содержащей по меньшей мере одну химическую спиртовую функциональную группу (-OH) и/или (NH_x, где x представляет собой 1,2 или 4) в количественном соотношении по меньшей мере 0,4 мас.% относительно извести, подаваемой в гидратор. Предпочтительно содержание добавки составляет от 0,5 до 5 мас.%, но из экономических соображений оно скорее ограничено диапазоном от 0,5 до 4,5 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 3,5 мас.%, даже от 0,5 до 2,5 мас.% или даже от 0,5 до 1,5 мас.%. Добавка выбрана из неисчерпывающего списка, включающего этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, моноэтаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, монопропиленгликоль, дипропиленгликоль, их смеси и производные продукты.

Полученную таким образом смесь затем сушат для снижения остаточной влажности до менее 2 мас.% и предпочтительно менее 1 мас.%. Для высушивания используется горячий воздух, предварительно нагретый через теплообменник, в котором циркулируют газы, выделяющиеся при горении. Высушивание проводится без прямого контакта между газами, выделяющимися при горении, и гидратом. Обычно высушивание проводят в установке для сверхбыстрого высушивания. Высушивание происходит в течение максимум 2 или 3 с горячим воздухом при температуре от 300 до 400°C. На выходе из установки для высушивания гидрат имеет температуру от 85 до 90°C.

Наконец, гидрат измельчают для уменьшения размера частиц до менее 200 мкм и предпочтительно менее 150 мкм.

Для иллюстрации изобретения были получены различные порошки гидроксида кальция.

Примеры

В качестве исходных веществ используют несколько вариантов извести с различными содержаниями CaO/MgO, различными размерами частиц и различной реакционной способностью. В табл. 1-6 приве-

дены различные испытанные образцы. Образцы 1-4 и 10-14 являются сравнительными примерами, а образцы 5-9 и 15-18 являются примерами, представляющими изобретение. В этих таблицах указано массовое содержание доступной извести, которая включает негашеную известь CaO и гидрат Ca(OH)₂, определенные согласно стандарту EN 459-2 (версия от сентября 2010 г.), раздел 5.8. В них также указано содержание MgO, определенное согласно этому же стандарту, раздел 5.2. Реакционную способность негашеной извести оценивают обычным способом, используя T₆₀ - параметр, соответствующий времени, необходимому для повышения температуры системы известь/вода для гашения до 60°C, где гашение извести проводят согласно протоколу раздела 6.6 вышеупомянутого стандарта EN 459-2.

Параметры метода, приведенные в табл. 2 и 5, изменяют, воздействуя на следующие параметры, взятые отдельно или в комбинации, для различных образцов: остаточная влажность перед высушиванием, близкая 20 мас.% или около 20-25 мас.%, без добавки или с добавкой, и в последнем случае испытывают два типа добавок (ДЭГ - диэтиленгликоль или ТЭА - триэтанолламин).

Полученные гидраты были охарактеризованы следующим образом.

Удельную площадь поверхности по БЭТ порошков измеряют согласно стандарту ISO9277, второе издание от 1 сентября 2010 г. Зависимость общего объема пор и распределения пор от диаметра пор рассчитывают на основе пошагового анализа ветви изотермы десорбции с использованием метода БДХ (1951), традиционно применяемого с азотом при температуре 77 К в качестве газа-адсорбента. Указанный метод описан в стандарте DIN 66134 (версия от февраля 1998 г.). Это позволяет рассчитать зависимость распределения по объему пор от диаметра пор, исходя из предположения, что поры имеют цилиндрическую форму. Общий объем пор и распределение по объему пор определяют для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 1000 Å. Результаты приведены ниже на интервал в 100 Å (от 20 до 100 Å, от 100 до 200 Å, от 200 до 300 Å и т.д.). На основании распределения по объему пор, определенного методом БДХ, было также рассчитано распределение по площади поверхности пор по БДХ на интервал в 100 Å, вновь исходя из предположения, что поры имеют цилиндрическую форму.

На фиг. 1 и 2, соответственно, показано распределение по объему и распределение по площади поверхности пор на интервал в 100 Å для примеров 1-9. На фиг. 3 и 4, соответственно, показана зависимость частичного объема пор от частичной удельной площади поверхности в интервалах от 20 до 100 и от 20 до 200 Å, где пунктирная линия отделяет результаты сравнительных испытаний от результатов испытаний согласно изобретению. Для различных образцов в табл. 3 приведены значения общей удельной площади поверхности по БЭТ, общего объема пор по БДХ, частичного объема пор по БДХ и частичной удельной площади поверхности по БДХ для диапазонов от 20 до 100 и от 20 до 200 Å. Также приведено процентное соотношение между частичными объемами пор и общим объемом пор для этих диапазонов.

Для образцов 5-9, представляющих изобретение, наблюдается отчетливое увеличение общего объема пор по БДХ и удельной площади поверхности по БЭТ по сравнению со сравнительными образцами (табл. 3 и 6). Удельная площадь поверхности по БЭТ составляет более 40 м²/г и даже более 50 м²/г для образцов 5-9. Меньшая удельная площадь поверхности 43 м²/г наблюдается для сравнительного образца 10. Это снижение связано с содержанием MgO, превышающего 2%, следствием чего является более низкое содержание доступного CaO (табл. 4). Для образцов согласно изобретению общий объем пор по БДХ составляет более 0,14 см³/г, даже более 0,19 см³/г для образцов 5-9. По сравнению со сравнительными образцами частичный объем пор значительно увеличивается в диапазоне от 20 до 100 Å, его значения составляют более 0,04 см³/г, даже более 0,05 см³/г. В диапазоне от 20 до 200 Å частичный объем пор увеличивается до более 0,08 см³/г и даже более 0,09 см³/г для образцов 5-9. Для этих образцов 5-9, имеющих близкое содержание MgO, на фиг. 3 и 4 показано, что образец 8, имеющий более низкую T₆₀, т.е. более высокую реакционную способность, демонстрирует менее благоприятное соотношение между объемом и удельной площадью поверхности пор для диапазонов от 20 до 100 и от 20 до 200 Å по сравнению с образцами 5-7 и 9.

Таблица 1

	Образец №	MgO	Доступный CaO	T ₆₀	Размер частиц
		Мас. %		с	мм
Сравнительны с	1	0,58	96	125	0-10
	2	0,53	93,5	108	0-10
	3	0,55	94,2	70	0-10
	4	0,52	98	90	0-10
Согласно изобретению	5	0,40	95	107	0-10
	6	0,53	95,1	98	0-10
	7	0,67	93,8	262	0-2
	8	0,59	95,5	57	2-10
	9	0,58	96,9	125	0-10

Таблица 2

	Образец №	Добавка		H ₂ O/известь	Остаточная H ₂ O после гидратации/перед высушиванием
		мас. %	тип		
Сравнительные	1	0	/	0,6	0,6
	2	0	/	0,6	0,6
	3	0	/	1,05	22,9
	4	1	ДЭГ	0,6	0,7
Согласно изобретению	5	1	ДЭГ	1,05	25
	6	1	ТЭА	1,05	22,2
	7	1	ДЭГ	1,05	25
	8	1	ДЭГ	1,05	25
	9	1	ДЭГ	1,05	22,2

Таблица 3

	Образец №	Удельная площ. поверхн. по БЭТ (м ² /г)	Объем пор по БДХ (см ³ /г)					Удельная площ. поверхн. по БДХ (м ² /г)	
			общий	частичный		частичный		частичная	
				20 - 1000 А°	20 - 100 А°	% of total	20 - 200 А°	% of total	20 - 100 А°
Сравнительные	1	23	0,100	0,018	18	0,038	38	13	17
	2	18	0,085	0,014	17	0,031	37	10	14
	3	25	0,154	0,017	11	0,039	25	11	16
	4	31	0,111	0,032	29	0,055	50	21	26
Согласно изобретению	5	55	0,195	0,053	27	0,115	59	34	48
	6	55	0,196	0,057	29	0,097	50	38	47
	7	57	0,209	0,051	24	0,107	51	34	47
	8	53	0,218	0,045	21	0,104	48	29	42
	9	56	0,194	0,053	28	0,116	60	35	49

Способность гашеной извести согласно изобретению к сорбции SO₂ была статистически измерена для образцов 1, 7, 8 и 9 следующим образом.

Заданное количество образца, здесь приблизительно 0,5-1 г, помещают в реактор между двумя слоями кварцевой ваты. Эту структуру помещают в печь при 150°C. До проведения испытания сорбции SO₂ реактор, содержащий образец, был промыт потоком сухого воздуха для удаления влажности из образца, обычно от 0 до 1%, что может повлиять на результаты. Затем поток сухого воздуха заменяют смесью увлажненного воздуха и газа, содержащего SO₂ и CO₂. Полученная таким образом смесь содержала 358 об. млн⁻¹ SO₂, 4,5 об.% CO₂ и 10 г/м³ H₂O. Всю эту смесь впрыскивают в петлю в обход образца, пока на выходе контура не была измерена постоянная концентрация. Только тогда реактор, содержащий образец, промывают смесью со скоростью потока 150 мл/мин. Количество выходящего SO₂ измеряют с помощью микрохроматографа (μ-GC). Количество SO₂, уловленного образцом, равно разнице между количеством поступающего SO₂ на входе в реактор и количеством выходящего SO₂ на выходе из реактора, интегрированным за все время промывки образца газовой смесью до тех пор, пока концентрация выходящего SO₂ не станет равной 90% от исходной концентрации. Для образцов 1, 7, 8 и 9 процент уловленной массы, т.е. количество уловленного SO₂ относительно массы образца, составлял соответственно 4; 7; 5,7 и 6,2%. По сравнению со сравнительным образцом 1 сорбционная емкость для SO₂ для образцов согласно изобретению была выше на от 30 до 42%. Образец 8 демонстрировал более низкую сорбционную емкость, чем образцы 7 и 9, что можно объяснить менее благоприятным соотношением между объемом и удельной площадью поверхности пор в диапазонах от 20 до 100 и от 20 до 200 Å, как упоминалось ранее.

Анализ распределения по объему пор после улавливания SO₂, проведенный на образце 9, показал, что поры, имеющие диаметр менее 200 Å, и более конкретно поры, имеющие диаметр менее 100 Å, наиболее пригодны для улавливания SO₂ (фиг. 5). Следовательно, в диапазоне от 20 до 100 Å объем пор уменьшился почти на 50% после улавливания SO₂ и почти на 20% в диапазоне от 100 до 200 Å. Свыше 200 Å уменьшение объема пор уже не было значительным. Это подтверждает то, что очень мелкие поры, имеющие диаметр менее 200 Å и предпочтительно менее 100 Å, особенно пригодны для улавливания SO₂.

Примеры 10-18.

Эти примеры были проведены для демонстрации применимости способа гидратации извести для получения значительного объема пор во фракции пор от 20 до 100 Å.

Примеры 10-14 представляют собой сравнительные примеры, а примеры 15-18 представляют собой примеры согласно изобретению.

Примеры 10 и 11 имеют слишком низкую доступную концентрацию СаО, ниже, чем концентрация в примерах согласно изобретению, и полученный общий объем пор слишком мал. Примеры 12 и 13 были проведены за пределами соотношения концентрации Н₂О/известь от 0,9 до 1,2, что привело к остаточному содержанию Н₂О после гидратации и до высушивания 9,7% и 35% соответственно, что в итоге привело к недостаточному общему объему пор (от 20 до 1000 Å) или частичному объему пор (20-100 Å). Пример 14 содержал только 0,25% добавки, замедляющей гидратацию (диэтиленгликоль), что привело к слишком низкому проценту частичного объема пор во фракции 20-100 Å.

Таблица 4

Образец №	MgO	Доступный СаО	T ₆₀	Размер частиц
	мас. %		с	мм
10	2,25	91,9	105	0-20
11	4,72	89,9	150	0-10
12	0,53	95	95	0-10
13	0,53	95	95	0-10
14	0,53	95	95	0-10
15	0,53	95	95	0-10
16	0,53	95	95	0-10
17	0,53	95	95	0-10
18	0,53	95	95	0-10

Таблица 5

Образец №	Добавка		Н ₂ О/известь	Остаточная Н ₂ О после гидратации/перед высушиванием
	мас. %	тип	мас. %	
10	1 %	ДЭГ	1,05	25,9
11	2 %	ДЭГ	1	24,1
12	1 %	ДЭГ	1,3	35
13	1 %	ДЭГ	0,8	9,7
14	0,25 %	ДЭГ	1,05	24,6
15	2 %	ДЭГ	1,05	23,5
16	2,50 %	ДЭГ	1,05	25,8
17	3,50 %	ДЭГ	1,05	25,9
18	4,50 %	ДЭГ	1,05	27,4

Таблица 6

Образец №	Удельная площ. поверхн. по БЭТ (м ² /г)	Объем пор по БДХ (см ³ /г)				
		общий	частичный		частичный	
			20-1000 Å	20-100 Å	общий %	20-200 Å
10	43	0,14	0,047	34	0,08	57
11	44,6	0,132	0,017	13	0,038	29
12	37,43	0,222	0,023	10	0,081	36
13	44,2	0,132	0,034	26	0,049	37
14	33,64	0,195	0,024	12	0,078	40
15	50,22	0,227	0,064	28	0,138	61
16	52,67	0,225	0,054	24	0,123	55
17	52,51	0,219	0,056	26	0,125	57
18	56,56	0,222	0,058	26	0,117	53

Примеры 15-18 согласно изобретению были проведены с концентрацией доступного СаО, составлявшей 95%, при соотношении вода/известь 1,05, что привело к остаточной влажности от 23,5 до 27,4%. Количество добавки, замедляющей гидратацию (ДЭГ), составляло от 2 до 4,5 мас.%.

Все эти параметры позволили получить объемы пор по БДХ (от 20 до 1000 Å), превышающие 0,219 см³/г, удельную площадь поверхности по БЭТ более 50 м²/г и частичный объем пор для диапазона пор от 20 до 100 Å более 0,05 см³/г.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Частицы гидроксида кальция, имеющие общий объем пор более $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$, где указанный общий объем пор рассчитывают методом БДХ (метод Барретта-Джойнера-Халенда) для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 1000 \AA , где указанные частицы характеризуются тем, что частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 100 \AA , соответствует более чем 20% от указанного общего объема пор по БДХ, рассчитанного методом, описанным в стандарте DIN 66134 (версия от февраля 1998 г.).

2. Частицы по п.1, где частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 200 \AA , соответствует более чем 40% от указанного общего объема пор по БДХ.

3. Частицы по п.2, где частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 200 \AA , соответствует более чем 50% от указанного общего объема пор по БДХ.

4. Частицы по любому из пп.1-3, где частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 100 \AA , составляет более $0,04 \text{ см}^3/\text{г}$ и предпочтительно более $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$.

5. Частицы по любому из пп.1-4, где частичный объем пор по БДХ для диапазона пор, имеющих диаметр от 20 до 200 \AA , составляет более $0,06 \text{ см}^3/\text{г}$, предпочтительно более $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$, более предпочтительно более $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

6. Частицы по любому из пп.1-5, имеющие удельную площадь поверхности по БЭТ (метод Брунауэра-Эммета-Теллера) более $40 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно более $45 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно более $50 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренную согласно стандарту ISO9277 (версия от сентября 2010 г.).

7. Частицы по любому из пп.1-6, где указанный общий объем пор по БДХ составляет более $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$.

8. Способ получения частиц гидроксида кальция по любому из пп.1-7, включающий следующие стадии:

смешивание основного вещества с содержанием оксида кальция более 93 мас.%, где указанное содержание определяют согласно стандарту EN 459-2, раздел 5.8 (версия от сентября 2010 г.), с водой, содержащей добавку, замедляющую гидратацию, которая содержит по меньшей мере одну химическую функциональную группу OH и/или NHx (где x представляет собой 1 или 2), где массовое соотношение вода/основное вещество в смеси составляет от 0,9 до 1,2; где указанная смесь имеет остаточную влажность после реакции гидратации 20 мас.% или более и менее 30 мас.%;

высушивание указанной смеси с образованием гидрата, имеющего остаточную влажность менее 2 мас.%;

9. Способ по п.8, где гидрат имеет остаточную влажность менее 1 мас.%;

10. Способ по п.8 или 9, где содержание MgO составляет менее 8 мас.% и предпочтительно менее 3 мас.%;

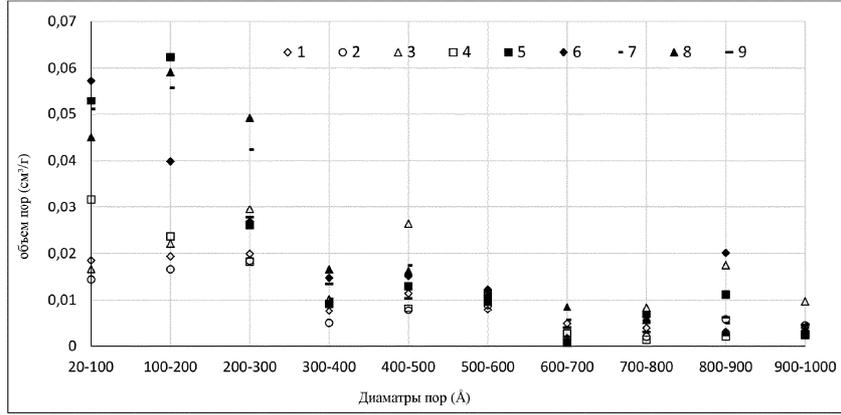
11. Способ по любому из пп.8-10, где массовое соотношение вода/основное вещество в указанной смеси составляет от 1 до 1,05.

12. Способ по любому из пп.8-11, где содержание добавки составляет 0,4 мас.% или более, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 4,5 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас.% или от 0,5 до 1,5 мас.% относительно основного вещества.

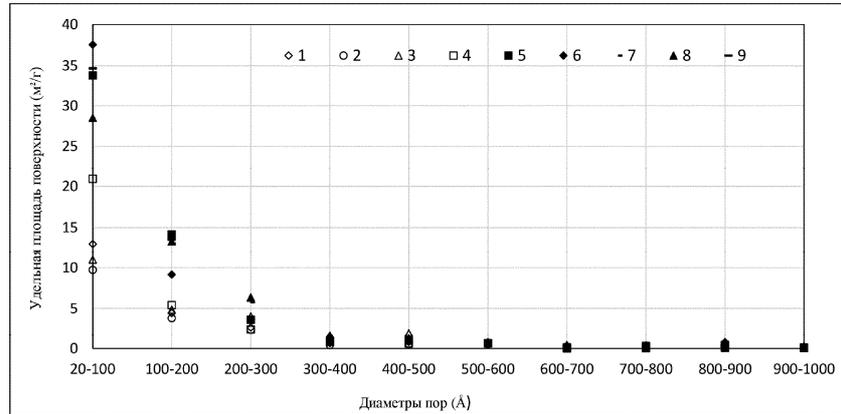
13. Способ по любому из пп.8-12, где добавка, замедляющая гидратацию, которая содержит по меньшей мере одну химическую функциональную группу OH и/или NHx, выбрана из списка, включающего этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, моноэтаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, монопропиленгликоль, дипропиленгликоль, их смеси и производные продукты.

14. Способ по любому из пп.8-13, где основное вещество имеет T_{60} более 50 с, предпочтительно более 60 с и еще более предпочтительно более 100 с, где T_{60} измеряют согласно стандарту EN 459-2, раздел 6.6 (версия от сентября 2010 г.).

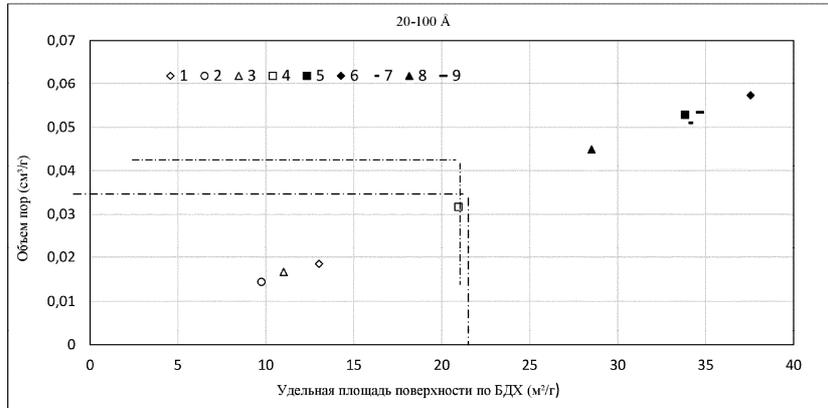
15. Способ обработки дымовых газов, включающий стадию применения частиц гидроксида кальция по любому из пп.1-7.



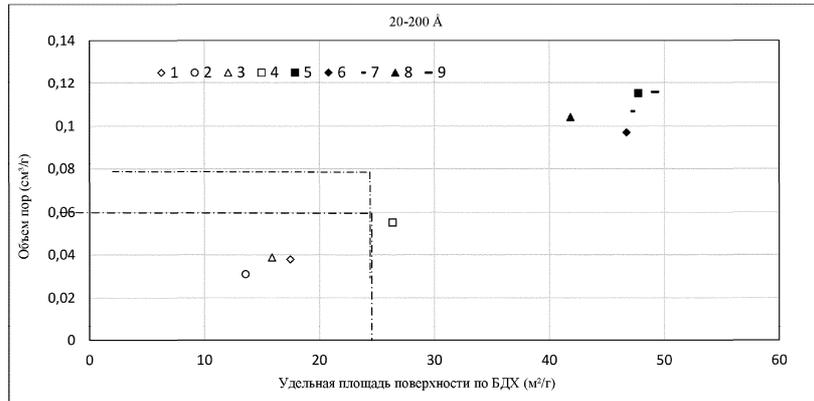
Фиг. 1



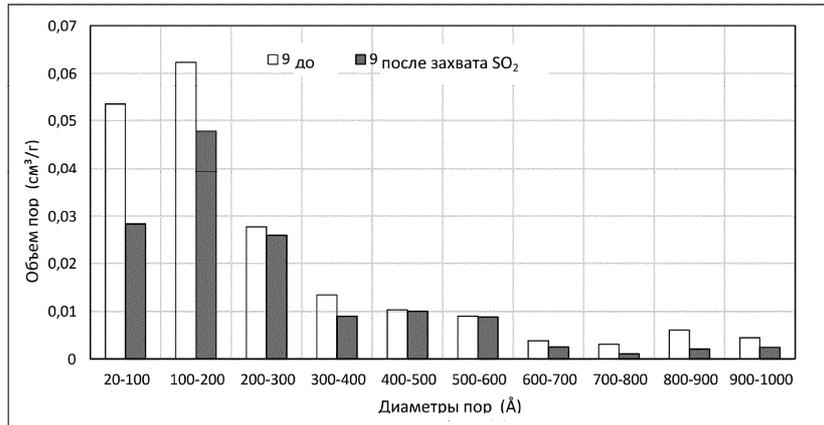
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

