

(11) Patent numeris: **6686** (51) Int. Cl. (2019.01): **B01D 53/00**

(21) Paraiškos numeris: **2018 516**

(22) Paraiškos padavimo data: **2018-04-30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2019-11-11**

(45) Patent paskelbimo data: **2019-12-27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Pranas BALTRĖNAS, LT
Davyd URBANAS, LT

(73) Patent savininkas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio g.30, LT-01203 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Išmetamų dujų katalitinio valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido įrenginys ir būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso išmetamų dujų katalitinio valymo įrenginiams ir būdams, konkrečiai, išmetamų dujų valymui nuo azoto oksidų NOx ir anglies monoksido CO. Dujų valymo įrenginys susideda iš dviejų nuosekliai išdėstytų CO oksidacijos ir NOx redukcijos katalizatorių, turinčių ant tinklelių (5) ir plokštelių (13) išdėstytas katalitinių grūdelių įkrovas (6), kurios išmetamų dujų valymo metu funkcionuoja kaip pseudosluoksniai (10), sudaromi dėl aukštos įtampos elektros lauko poveikio katalitinei įkrovai. Katalitinių grūdelių medžiagos pagrindą sudaro keramzitas arba lavos akmuo, medžiaga padengta aktyviu pereinamųjų metalų oksidų (bimetalų arba polimetallų oksidų) sluoksniu. Veikiant elektros laukui, sukuriama judama katalizatorius, kuris suteikia gerą katalitinės medžiagos kontaktą su tiksliniais išmetamų dujų CO ir NOx srauto komponentais, dėka ko vyksta efektyvi jų konversija iki anglies dioksido CO₂ ir molekulinio azoto N₂.

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas priklauso išmetamų dujų katalitinio valymo įrenginiams ir būdams, konkrečiai, išmetamų dujų valymui nuo azoto oksidų ir anglies monoksido.

TECHNIKOS LYGIS

Katalitiniai dujų valymo nuo azoto oksidų (NO_x) ir anglies monoksido (CO) įrenginiai gali būti taikomi kaip stambių šilumos energetikos objektų (TE, katilinės), taip ir lokalių šildymo sistemų išmetimų valymui pramonės, administracinių, ūkio gyvenamuosiuose objektuose (krosnys, dujiniai ir kieto kuro katilai), kurie yra vieni iš pagrindinių šių teršalų emisijų į aplinką šaltinių. Apart kuro deginimo objektų, katalitiniai išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido įrenginiai gali būti taikomi pramonės objektuose (chemijos, naftos perdirbimo, metalų gamybos pramonėse).

Selektyvus katalitinio dujų valymo nuo NO_x ir CO metodas yra efektyvus, todėl yra plačiai taikomas. Pagal katalizatorių išdėstymą dujų valymo įrenginiuose yra išskiriami blokiniai ir įkrovos katalizatoriai. Blokiniai katalizatoriai turi tam tikrą nustatytą formą, tuo tarpu įkrovos katalizatoriai užima darbinį tūrį, į kurį jie patalpinami tolimesniam dujų valymui.

Priklausomai nuo konfigūracijos, yra išskiriamos trys katalizatorių grupės: akyti, koriniai ir poringi. Poringi katalizatoriai priklauso įkrovos tipui, o akyti ir koriniai – blokiniam. Koriniai katalizatoriai, turintys daugybę smulkių lygiagrečių kanalų, pasižymi mažu aerodinaminiu pasipriešinimu ir todėl yra efektyvūs objektuose su santykinai dideliais išmetamų dujų srauto tūriniais greičiais. Poringi katalizatoriai dėl savo struktūros turi didesnę išorės masės mainų koeficientą ir todėl geba pasiekti didesnę dujų valymo efektyvumą, tačiau jų platų taikymą apriboja didesnis aerodinaminis pasipriešinimas. Todėl dujų valymui yra būtina taikyti poringą katalizatorių, o sukurtas įrenginys pasižymėtų mažu aerodinaminiu pasipriešinimu.

Pateikiamo išradimo prototipas – dujų valymo katalitinis įrenginys, aprašytas Kinijos patento paraiškoje CN102658025. Patente pateiktas įrenginys skirtas dujų srauto valymui, konkrečiai azoto oksidų redukcijai iki molekulinio azoto N_2 . Dujų valymo įrenginį nuo NO_x sudaro atidirbtų dujų katilas, perteklinės šilumos utilizatorius, oro ir amoniako (atlieka redukcinės medžiagos vaidmenį) maišytuvas, amoniako padavimo ir išpurškimo įtaisas, katalizatorius, sudarytas iš fiksuotos įkrovos, ir

išmetimo vamzdis. Tuo tarpu amoniako išpurškimo prietaisas ir katalitinė įkrova nurodytame patente išdėstomi arba atidirbtų dujų katilo perteklinės šilumos utilizatoriaus pabaigoje prieš išmetimo vamzdį, arba atskirame sudarytame prijungtame kanale, kuris išdėstytas lygiagrečiai išmetimo vamzdžiui ir turi su juo tiesioginę jungtį apatinėje ir viršutinėje dalyse. Užterštas dujų srautas, tiekiamas iš katilo perteklinės šilumos utilizatoriaus, maišosi su redukcine medžiaga (amoniaku), kuris paduodamas į užterštų dujų nuvedimo sistemą prieš katalizatorių, toliau užterštas srautas praeina per katalizatorių, kuriame vyksta azoto oksidų redukcijos reakcija ir susidaro N_2 ir H_2O , po to išvalytos dujos patenka per išmetimo vamzdį į atmosferą.

Pagrindinis aprašyto prototipo trūkumas yra tame, kad, taikant fiksuotos įkrovos katalitinį sluoksnį dujų valymui, susidaro didelis aerodinaminis pasipriešinimas, o tai reikšmingai sumažina valymo sistemos našumą ir sudaro problemų tokios sistemos taikymui stambiuose kuro deginimo objektuose. Be to, taikant fiksuotą įkrovą, katalitinės medžiagos elementai susiliečia vienas su kitu, todėl ne visas paviršius yra panaudojamas teršalų konversijai.

IŠRADIMO ESMĖ

Išradimo tikslas – išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų (NO_x) ir anglies monoksido (CO) įrenginio kūrimas, taikant įkrovos tipo katalizatorių, kuris geba pasiekti aukšto valymo efektyvumą be sistemos našumo nuostolių.

Bendras azoto oksidų ir anglies monoksido pašalinimas iš dujų srauto gali būti pasiektas, įrengus du nuosekliai išdėstytus katalizatorius (oksidacijos ir redukcijos), tai nėra mokslinis ar techninis naujumas, todėl šiame išradime tai neakcentuojama.

Dujų valymo įrenginio išskirtinumą, pateiktą išradime, sudaro judamojo grūdėto katalizatoriaus kūrimas, kuris veikia pseudosluoksnio pavidalu, kuris sudaromas, paveikiant katalitinę įkrovą aukštos įtampos elektriniu lauku. Pseudosluoksnis leidžia pasiekti gerą katalitinių grūdelių kontaktą su dujų srautu (kas lemia efektyvų dujų valymą), esant ženkliai mažesniai aerodinaminiam pasipriešinimui, lyginant su fiksuotos įkrovos katalizatoriumi.

Šiame išradime pateikti du dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido įrenginių įgyvendinimo variantai, taikant judamąjį grūdėtąjį katalizatorių.

Pirmuoju atveju katalitinė medžiaga katalitinių grūdelių pavidalu yra užpildoma ant eilės smulkiaakytų tinklelių, kurie išdėstyti vienas virš kito užterštų dujų nuvedimo kanale statmenai kanalo sienelėms, tuo tarpu antruoju įgyvendinimo atveju katalitinė medžiaga yra išdėstoma ant plokštelės, kuri įrengta išilgai užterštų dujų nuvedimo kanalo, o antroji plokštelė orientuojama lygiagrečiai pirmajai virš katalitinės įkrovos. Antruoju atveju katalitinė įkrova yra ribojama iš dviejų pusių vertikaliais smulkiaakytais tinkleliais, kurių forma yra identiška užterštų dujų nuvedimo kanalo skerspjūviui. Pseudosluoksnis formuojamas, katalitinius grūdelius paveikiant aukšta įtampa, kuriame vyksta teršalų (CO , NO_x) konversija išmetamose dujose.

Abiem įgyvendinimo atvejais įrenginyje išmetamų dujų valymui nuo azoto oksidų ir anglies monoksido, taikant pseudosluoksnį, oksidacinis (CO oksidavimui) ir redukcinis (NO_x redukcijai) katalizatoriai išdėstomi nuosekliai užterštų dujų nuvedimo kanale, tuo pačiu, kaip ir tradicinėse technologinėse schemose, redukcinės medžiagos įvedimas į užterštų dujų nuvedimo kanalą numatytas prieš redukcijos katalizatorių.

Aktyvaus katalitinių grūdelių sluoksnio pagrindui sudaryti šiame išradime yra siūloma naudoti keramzitą, o taip pat lavos akmenį, kurie yra didelio poringumo, su stipriai išvystytu paviršiumi, kas turi didelės įtakos jų padengimo efektyvumui. Papildomu privalumu laikoma tai, kad aktyvaus padengimo sudarymui ant pasiūlytų medžiagų nėra būtinas išankstinis jų paviršiaus paruošimas. Be to, keramzitas yra gaminamas iš molio, o lavos akmuo – tai sukietėjusi magma (ugnikalnių veiklos produktas), todėl abi šios medžiagos yra ekonomiškai tikslingos ir pasiekiamos. Kaip keramzito, taip ir lavos akmens aukštas poringumas taip pat suteikia katalitiniams grūdeliams lengvumo, kas leidžia lengviau suformuoti pseudosluoksnį.

Aktyviam padengimui gali būti taikomi žinomų pereinamųjų metalų oksidai, tokie kaip Mn, Ti, V, Fe, Cu, Mo, W ir kiti, tuo tarpu bimetalų ir kompozitiniai oksidų katalizatoriai gali turėti padidintą aktyvumą, lyginant su monoksidiniais katalizatoriais.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

1A pav. yra išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido neaktyvaus įrenginio schema pagal pirmąjį šio išradimo įgyvendinimo atvejį;

1B pav. yra išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido įrenginio schema dujų valymo metu pagal pirmąjį šio išradimo įgyvendinimo atvejį;

2A pav. yra išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido neaktyvaus įrenginio schema pagal antrąjį šio išradimo įgyvendinimo atvejį;

2B pav. yra išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido įrenginio schema dujų valymo metu pagal antrąjį šio išradimo įgyvendinimo atvejį;

3A pav. pavaizduota katalizatoriaus plokštelė su keraminiu dielektriniu padengimu;

3B pav. pavaizduotas katalizatoriaus tinklelis su keraminiu dielektriniu padengimu;

4 pav. pateiktos katalitinių grūdelių, padengtų metalų oksidais, formos.

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Dujų valymo įrenginį pagal pirmąjį įgyvendinimo atvejį sudaro: dielektrinis korpusas 1; užterštų dujų nuvedimo kanalas 2, kuriame nuosekliai išdėstyti oksidacijos 3 ir redukcijos 4 katalizatoriai, sudaryti iš lygiagrečiai išdėstytų smulkiaakytų tinklelių 5, ant kurių yra įrengta katalitinių grūdelių 6 įkrova; įtaisas 7 redukcinės medžiagos 8 įvedimui į užterštų dujų kanalą 2; aukštos įtampos kintamos srovės šaltiniai 9, kurie prijungiami prie tinklelių 5 aukštos įtampos elektriniam laukui sudaryti, kuris, savo ruožtu, suformuoja pseudosluoksnį 10 iš katalitinių grūdelių 6.

Dujų valymo įrenginį pagal antrąjį įgyvendinimo atvejį sudaro: dielektrinis korpusas 1; užterštų dujų nuvedimo kanalas 2, kuriame nuosekliai išdėstyti oksidacijos 11 ir redukcijos 12 katalizatoriai, sudaryti iš dviejų lygiagrečiai išdėstytų plokštelių 13 ir 14 (užterštų dujų nuvedimo kanalo skerspjūvis plokštelių įrengimo zonoje yra stačiakampio formos), kurios yra prijungtos prie aukštos įtampos kintamos srovės šaltinių 9 aukštos įtampos elektriniam laukui sudaryti, kuris, savo ruožtu, suformuoja pseudosluoksnį 10 iš katalitinių grūdelių įkrovos 6, kurį išdėstyta ant katalizatorių 11 ir 12 apatinių plokštelių 13; įtaisas 7 redukcinės medžiagos 8 įvedimui į užterštų dujų kanalą 2; smulkiaakytieji tinkleliai 15, skirti katalitinių grūdelių 6 įkrovos išdėstymo zonos ribojimui.

Srovės pratekėjimui tarp tinklelių 5 (antrajame įgyvendinimo variante – tarp plokštelių 13 ir 14) išvengti, tinklelių 5 (plokštelių 13 ir 14) ir užterštų dujų nuvedimo kanalo 2 sienelės kontakto vietoje turi keraminį dielektrinį padengimą 16.

Katalitinių grūdelių, kurių skersmuo 4-6 mm, pagrindą sudaro medžiaga –

keramzitas ar lavos akmuo 17, kuris padengtas aktyviuoju sluoksniu 18 iš pereinamųjų metalų oksidų (bimetalų arba polimetalų oksidų padengimas).

Įrenginio veikimo principas

Pagal pirmąjį įgyvendinimo atvejį dujų srautas, kuriame yra NO_x ir CO teršalų, patenka į užterštų dujų nuvedimo kanalą 2, kuriame nuosekliai išdėstyti judamieji įkrovos katalizatoriai (oksidacijos katalizatorius 3 ir redukcijos katalizatorius 4). Redukcinė medžiaga 8, būtina NO_x konversijai, yra tiekama į užterštų dujų nuvedimo kanalą tarp oksidacijos katalizatoriaus 3 ir redukcijos katalizatoriaus 4. Pseudosluoksnis 10 iš katalitinių grūdelių 6 yra sudaromas, veikiant 20-40 kV įtampos elektriniam laukui tarp lygiagrečiai išdėstytų katalizatoriuose 3 ir 4 tinklelių 5. Dujoms praeinant per pirmą katalizatorių 3, vyksta anglies monoksido oksidacija iki CO_2 , po to dujos praeina per redukcijos katalizatorių 4, kur vyksta NO_x redukavimas iki molekulinio azoto N_2 , po to išvalytos dujos yra išmetamos į atmosferą.

Pagal antrąjį įrenginio įgyvendinimo atvejį dujų srautas, kuriame yra NO_x ir CO teršalų, patenka į užterštų dujų nuvedimo kanalą 2, kuriame nuosekliai išdėstyti judamieji įkrovos katalizatoriai (oksidacijos katalizatorius 11 ir redukcijos katalizatorius 12). Redukcinė medžiaga 8, būtina NO_x konversijai, yra tiekama į užterštų dujų nuvedimo kanalą tarp oksidacijos katalizatoriaus 11 ir redukcijos katalizatoriaus 12 per įtaisą 7. Pseudosluoksnis 10 iš katalitinių grūdelių 6 yra sudaromas, veikiant 20-40 kV įtampos elektriniam laukui tarp lygiagrečiai išdėstytų katalizatorių 11 ir 12 plokštelių 13 ir 14. Dujoms praeinant per pirmą katalizatorių 11, vyksta anglies monoksido oksidacija iki CO_2 , po to dujos praeina per redukcijos katalizatorių 12, kur vyksta NO_x redukavimas iki molekulinio azoto N_2 , po to išvalytos dujos yra išmetamos į atmosferą.

Kaip pirmuoju, taip ir antruoju atveju katalitiniai grūdeliai užpildo iki 30-50 % erdvės tarp dviejų lygiagrečių tinklelių 5 pirmajame įgyvendinimo variante ir plokštelių 13 ir 14 antrajame įgyvendinimo variante. Ant tinklelių 5 ir plokštelių 13 ir 14 yra paduodama aukštos įtampos srovė kintamos srovės šaltiniais 9, dėl ko tarp tinklelių (plokštelių) yra sudaromas aukštos įtampos elektrinis laukas, kuris, pagal žinomą fizikos dėsnį, sudaro katalitinių grūdelių judesį erdvėje tarp dviejų gretimų lygiagrečiai išdėstytų tinklelių 5 ir plokštelių 13, 14, ant vienos iš kurių yra paduodamas krūvis „+“, o ant kitos – „-“. Katalitiniams grūdeliams judant tarp plokštelių 5 ir tinklelių 13, 14, jie susiduria tarpusavyje, dėl ko atsiranda jų chaotinis judėjimas. Abiem įgyvendinimo

atvejais katalizatoriai yra laikomi uždaromis sistemomis, katalitiniai grūdeliai, vykstant dujų valymui, nuolat juda, tačiau necirkuliuoja užterštų dujų nuvedimo kanalo sistemoje. Katalitinių grūdelių judėjimo intensyvumą galima keisti, pakeičiant atstumą tarp tinklelių 5 ir plokštelių 13, 14. Suartinant tinklelius arba plokšteles, katalitinių grūdelių judėjimo greitis didės. Dujų valymas nuo azoto oksidų ir anglies monoksido vyksta judančiame katalitiniame pseudosluoksnyje. Siekiant padidinti dujų valymo efektyvumą, gali būti padidintas lygiagrečiai išdėstytų tinklelių ir plokštelių su katalitinių grūdelių įkrova skaičius.

Dėl katalizatorių judamojo pseudosluoksnio 10 yra palaikomas aukštas dujų valymo efektyvumas, esant mažam aerodinaminiam pasipriešinimui, be to, abiem įgyvendinimo atvejais redukcijos katalizatoriaus katalitinis pseudosluoksnis 10 vienu metu yra ir dinaminis maišytuvas, kuris palaiko efektyvų redukcinės medžiagos maišymąsi su dujų srautu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido įrenginys, turintis užterštų dujų nuvedimo kanalą, kuriame nuosekliai išdėstyti CO oksidacijos ir NO_x redukcijos katalizatoriai, kuriuose patalpinta katalitinė įkrova, ir įtaisą užterštų dujų redukcinės medžiagos įvedimui į nuvedimo kanalą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad CO oksidacijos katalizatoriai (3) ir (11) ir NO_x redukcijos katalizatoriai (4) ir (12) turi pertvaras (5) ir (13, 14) atitinkamai, ant kurių yra patalpinta katalitinių grūdelių įkrova (6), prie kurių yra prijungti aukštos įtampos kintamos srovės šaltiniai (9) aukštos įtampos elektros laukui tarp pertvarų (5) ir tarp pertvarų (13, 14) sudaryti.

2. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pertvaros (5), ant kurių patalpinta katalitinių grūdelių įkrova (6), yra smulkiaakyti tinkleliai, įrengti statmenai užterštų dujų nuvedimo kanalui (2), kurių skaičius anglies monoksido CO oksidacijos katalizatoriuje (3) ir azoto oksidų NO_x redukcijos katalizatoriuje (4) priklauso nuo pageidaujamo anglies monoksido oksidacijos iki anglies dioksido CO₂ ir azoto oksidų redukavimo iki molekulinio azoto N₂ efektyvumo.

3. Įrenginys pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tinklelių (5) akučių skersmuo yra 1,0-2,0 mm.

4. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pertvaros (13, 14), ant kurių patalpinta katalitinių grūdelių įkrova (6), yra vientisos plokštelės, įrengtos lygiagrečiai užterštų dujų nuvedimo kanalui (2) viena virš kitos, kurių kiekviename katalizatoriuje (11) ir (12) įrengta po dvi ir kurios iš abiejų galų yra uždarytos smulkiaakytais tinkleliais (15), skirtais katalitinių grūdelių (6) įkrovos zonos apribojimui, kurių forma yra identiška oksidacijos ir redukcijos katalizatorių (11, 12) vidinio skerspjūvio formai.

5. Įrenginys pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tinklelių (15) akučių skersmuo yra 1,0-2,0 mm.

6. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalitinių grūdelių (6) skersmuo yra 4,0-6,0 mm.

7. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tinklelių (5) ir plokštelių (13, 14) kontakto su užterštų dujų nuvedimo kanalu (2) vietos turi keraminį dielektrinį padengimą (16).

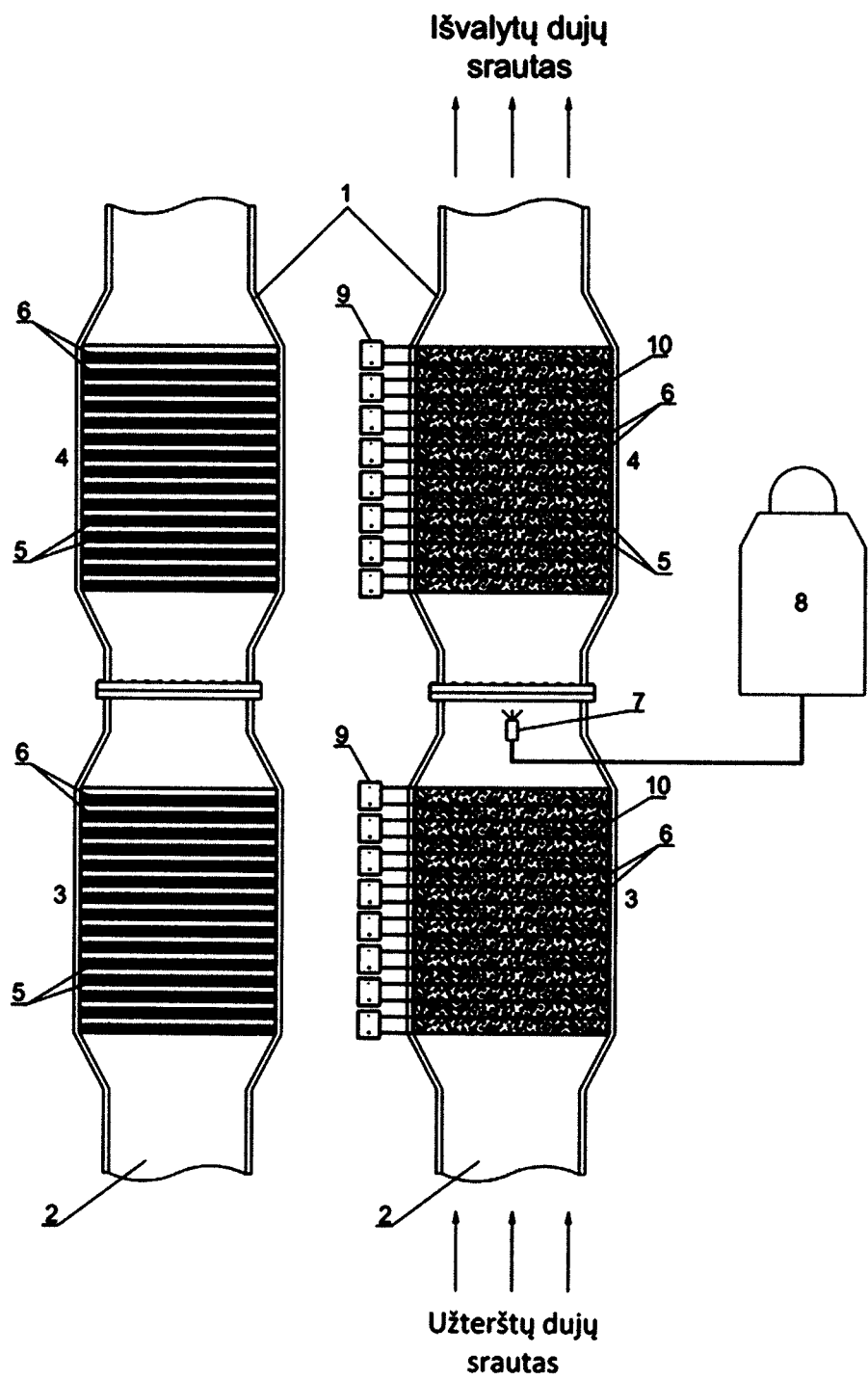
8. Išmetamų dujų valymo nuo anglies monoksido ir azoto oksidų būdas, apimantis anglies monoksido CO oksidavimą iki anglies dvideginio CO₂ ir azoto oksidų NO_x redukavimą iki molekulinio azoto N₂, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad išmetamų dujų valymo metu katalitinių grūdelių sluoksnis (6), veikiamas aukštos įtampos kintamos srovės šaltiniais (9) sukurtu aukštos įtampos elektros lauku tarp tinklelių (5) ir plokštelių (13, 14), veikia kaip chaotiškai judančių grūdelių (6) pseudosluoksnis (10), užpildantis visą erdvę tarp gretimų tinklelių (5) ir plokštelių (13) ir (14), kuriame vyksta teršalų CO ir NO_x konversija išmetamose dujose.

9. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pseudosluoksnio (10) judėjimo intensyvumas įrenginyje reguliuojamas, keičiant vertikalų atstumą tarp tinklelių (5) arba plokštelių (13, 14).

10. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalitiniais grūdeliais (6) užpildoma nuo 30 iki 50 % erdvės tarp dviejų lygiagrečių tinklelių (5) arba plokštelių (13, 14).

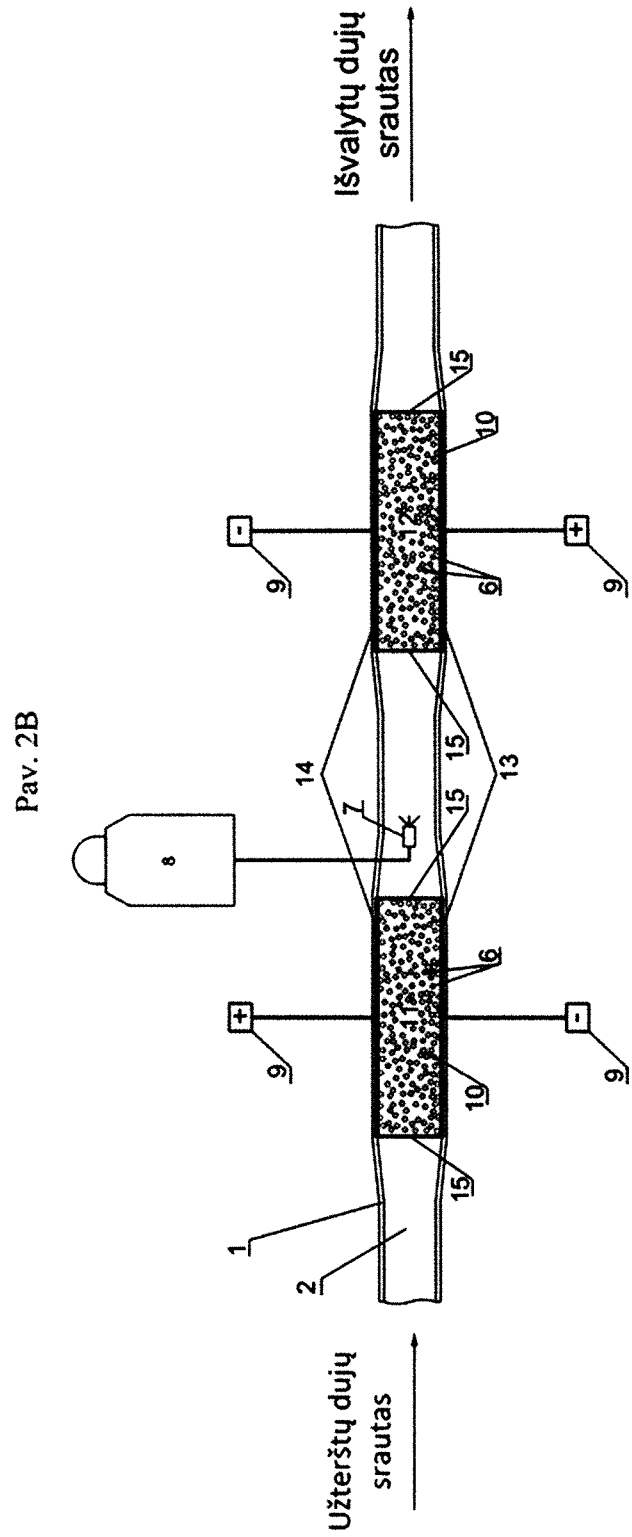
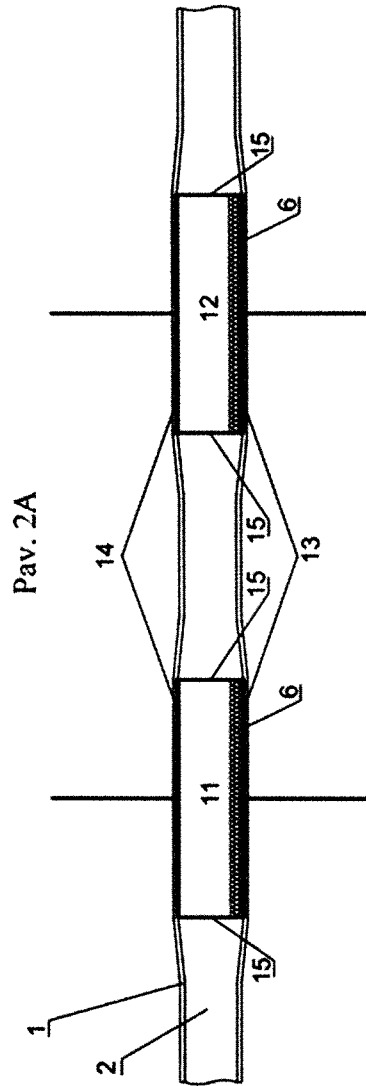
11. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pseudosluoksnis (10) redukcijos katalizatoriuose (4) ir (12) taip pat veikia kaip dujų srauto komponentų ir atitinkamos redukcinės medžiagos (8) dinaminis maišytuvas.

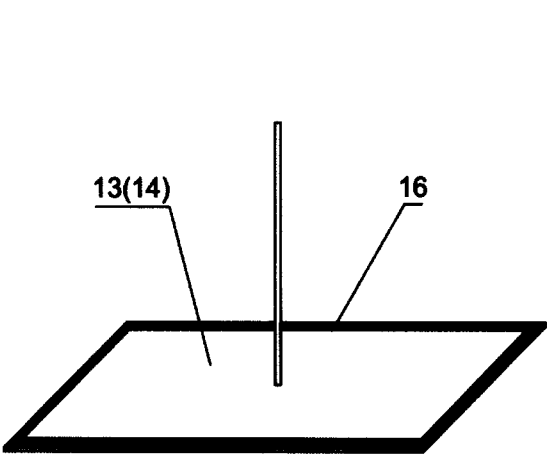
12. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalitinių grūdelių (6) aktyvaus sluoksnio (18) medžiagos pagrindą (17) sudaro didelio poringumo medžiaga, geriausiai – keramzitas arba lavos akmuo.



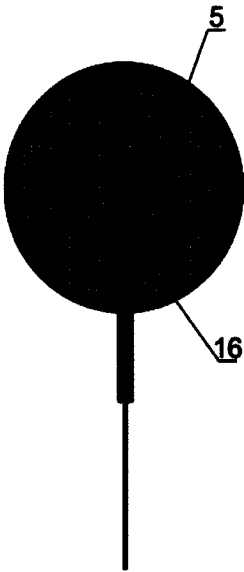
Pav. 1A

Pav. 1B

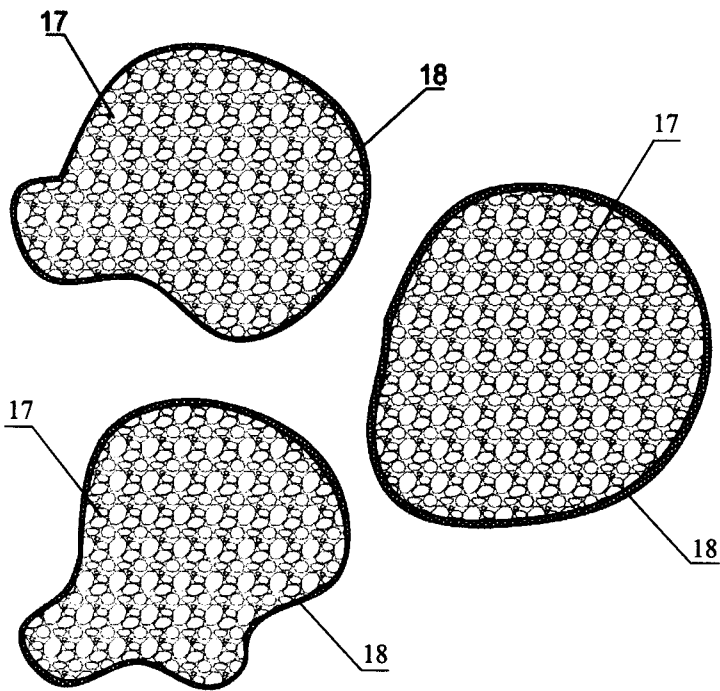




Pav.3A



Pav. 3B



Pav. 4