



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0045931

(51)^{2020.01} B01D 53/40; B01D 53/56; B01D 53/60; (13) B
B01D 53/68; B01J 20/34; B01D 53/82;
B01D 53/86; B01J 20/08; B01J 20/30;
B01D 53/50; B01D 53/81

(21) 1-2021-06538

(22) 05/03/2020

(86) PCT/JP2020/009327 05/03/2020

(87) WO 2020/213281 22/10/2020

(30) 2019-080221 19/04/2019 JP; 2019-193749 24/10/2019 JP

(45) 26/05/2025 446

(43) 25/04/2022 409A

(73) 1. KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (JP)

10-1, Nakano 4-chome, Nakano-ku, Tokyo 1640001 Japan

2. TOHOKU UNIVERSITY (JP)

2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 9808577 Japan

(72) ITOU, Ichirou (JP); MIZUSHINA, Keiichi (JP); HAN, Tianye (JP); YOSHIOKA, Toshiaki (JP); KAMEDA, Tomohito (JP); UCHIDA, Hiroki (JP).

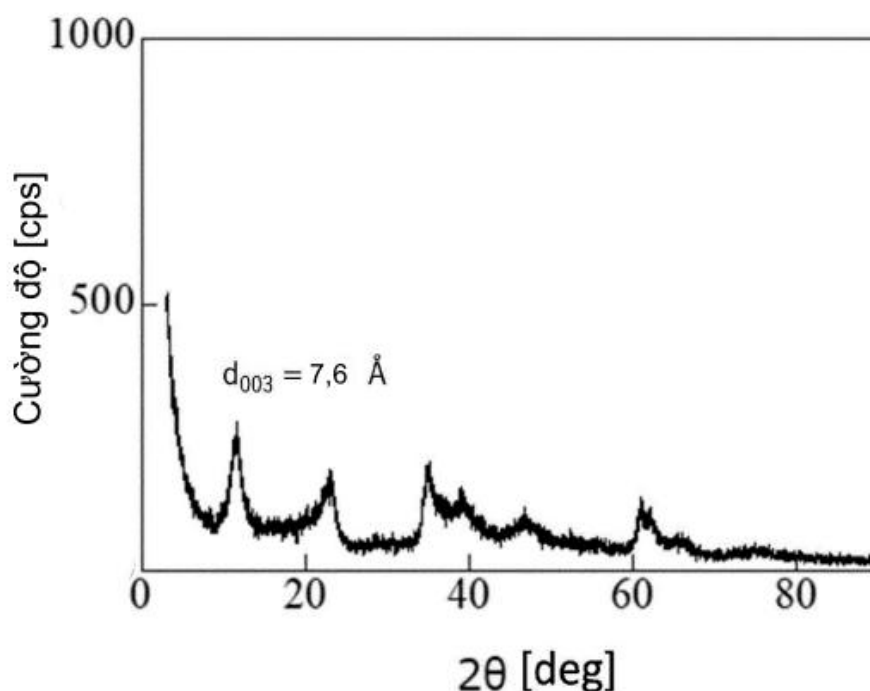
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) TÁC NHÂN XỬ LÝ KHÍ THẢI AXIT VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ KHÍ THẢI AXIT

(21) 1-2021-06538

(57) Sáng chế đề cập đến tác nhân xử lý khí thải axit, phương pháp xử lý khí thải axit, và thiết bị xử lý khí thải axit mà có thể gia tăng hiệu suất loại bỏ nitơ oxit hơn nữa so với trước đây khi xử lý khí thải axit được sinh ra từ các phương tiện đốt như các thiết bị sử dụng nhiệt năng và các phương tiện thiêu đốt bằng cách sử dụng hydroxit kép phân lớp. Trong phương pháp xử lý khí thải axit theo sáng chế, tác nhân xử lý khí thải axit chứa phức chất của Mg-Al hydroxit kép phân lớp với ít nhất một trong số mangan oxit và hợp chất permanganat được sử dụng, và phương pháp này bao gồm các bước: (1) cho khí thải axit tiếp xúc với tác nhân xử lý khí thải axit để hấp phụ chất axit trong khí thải axit; (2) giải hấp chất axit được hấp phụ trên tác nhân xử lý khí thải axit ở bước (1) để tái sinh tác nhân xử lý khí thải axit; và (3) thu gom chất axit được giải hấp từ tác nhân xử lý khí thải axit ở bước (2).

[Fig.2]



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến tác nhân xử lý khí thải axit, phương pháp xử lý khí thải axit, và thiết bị xử lý khí thải axit, mà được ứng dụng để xử lý khí thải axit được sinh ra từ các phương tiện đốt như các thiết bị sử dụng nhiệt năng và các phương tiện thiêu đốt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khí thải đốt được sinh ra trong nhiệt năng, sự thiêu đốt rác thải hoặc tương tự chứa các chất axit có hại như hydro clorua, các lưu huỳnh oxit, và các nitơ oxit. Do vậy, khí thải axit chứa các chất axit được xử lý bằng nhiều phương pháp khác nhau để loại bỏ các chất axit.

Trong số các chất axit, hydro clorua và các lưu huỳnh oxit thông thường được xử lý bằng phương pháp khô trong đó chất kiềm như vôi tôi được sử dụng để trung hòa chúng và các sản phẩm được thu gom trong thiết bị gom bụi, hoặc bằng phương pháp ướt trong đó quá trình xử lý trung hòa được tiến hành trong thiết bị lọc khí.

Các nitơ oxit thông thường được xử lý bằng phương pháp khử xúc tác chọn lọc (SCR - selective catalytic reduction) trong đó chất khử như amoniac hoặc ure được trộn với khí thải đốt và sau đó các nitơ oxit được phân giải thành nitơ và nước với chất xúc tác bao gồm vanadi, platin hoặc tương tự được đặc trên chất mang như gốm, hoặc bằng phương pháp khử chọn lọc không xúc tác (SNCR - selective non-catalytic reduction) trong đó chất khử như amoniac hoặc ure được phun trực tiếp vào trong lò thiêu để phân giải các nitơ oxit.

Tuy nhiên, sự xử lý bằng quá trình xử lý trung hòa nêu trên liên quan đến bước xử lý đối với các sản phẩm trung hòa và cũng cần quá trình xử lý phân tách đối với các nitơ oxit.

Ngoài ra, vấn đề liên quan đến sự xử lý các nitơ oxit bằng phương pháp SCR hoặc phương pháp SNCR là sự sử dụng các chất khử và các chất xúc tác,

cũng như chi phí về trang thiết bị, năng lượng, hoặc tương tự cho quá trình xử lý như vậy.

Để giải quyết các vấn đề này, các tác giả sáng chế đã đề xuất phương pháp hữu hiệu và ít tốn kém hơn để xử lý khí thải axit bằng cách sử dụng hydroxit kép phân lớp Mg-Al kiểu cacbonat (xem Tài liệu sáng chế 1).

Danh sách tài liệu viện dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2016190199 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Tuy nhiên, ngay cả khi được xử lý bằng phương pháp xử lý được mô tả trong tài liệu sáng chế 1, quá trình xử lý loại bỏ nitơ oxit thường là chưa đủ.

Do vậy, trong quá trình xử lý khí thải axit sử dụng hydroxit kép phân lớp, cần phải cải thiện hiệu suất loại bỏ nitơ oxit.

Sáng chế đã được phát triển trong các tình huống này, và mục đích của sáng chế là đề xuất tác nhân xử lý khí thải axit, phương pháp xử lý khí thải axit, và thiết bị xử lý khí thải axit mà có thể tăng cường hiệu suất loại bỏ nitơ oxit nhiều hơn nữa trước khi xử lý khí thải axit được sinh ra từ các phương tiện đốt như các thiết bị sử dụng nhiệt năng và các phương tiện thiêu đốt bằng cách sử dụng hydroxit kép phân lớp.

Cách thức giải quyết vấn đề

Sáng chế dựa trên phát hiện rằng phức chất của hydroxit kép phân lớp Mg-Al (sau đây, còn được gọi là Mg-Al LDH) với mangan oxit hoặc chất tương tự tạo ra hiệu suất loại bỏ nitơ oxit tuyệt vời.

Như vậy, sáng chế đề xuất các mục [1] đến [7] sau đây.

[1] Tác nhân xử lý khí thải axit chứa phức chất của hydroxit kép phân lớp Mg-Al với ít nhất một trong số mangan oxit và hợp chất permanganat.

[2] Tác nhân xử lý khí thải axit theo mục [1], trong đó phức chất này ít nhất là một trong số hydroxit kép phân lớp Mg-Al kết hợp-mangan dioxit và hydroxit kép phân lớp Mg-Al kiểu permanganat.

[3] Tác nhân xử lý khí thải axit theo mục [1] hoặc [2], bao gồm hydroxit kép phân lớp Mg-Al kiểu cacbonat.

[4] Phương pháp xử lý khí thải axit bằng cách sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], phương pháp này bao gồm các bước: (1) cho khí thải axit tiếp xúc với tác nhân xử lý khí thải axit để hấp phụ chất axit trong khí thải axit; (2) giải hấp chất axit được hấp phụ trên tác nhân xử lý khí thải axit ở bước (1) để tái sinh tác nhân xử lý khí thải axit; và (3) thu gom chất axit được giải hấp từ tác nhân xử lý khí thải axit ở bước (2).

[5] Phương pháp theo mục [4], trong đó chu trình xử lý bao gồm các bước (1) đến (3) được tiến hành lặp lại, và ở bước (1) của ít nhất một trong số các chu trình xử lý sau chu trình xử lý thứ hai, tác nhân xử lý khí thải axit được tái sinh ở bước (2) của ít nhất một trong số các chu trình xử lý trước chu trình xử lý này được sử dụng cho ít nhất một phần của tác nhân xử lý khí thải axit.

[6] Thiết bị xử lý khí thải axit bằng cách sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], thiết bị này bao gồm: phương tiện (1) để cho khí thải axit tiếp xúc với tác nhân xử lý khí thải axit để hấp phụ chất axit trong khí thải axit; phương tiện (2) để giải hấp chất axit được hấp phụ trên tác nhân xử lý khí thải axit trong phương tiện (1) để tái sinh tác nhân xử lý khí thải axit; và phương tiện (3) để thu gom chất axit được giải hấp từ tác nhân xử lý khí thải axit trong phương tiện (2).

[7] Phương pháp theo [4], trong đó hydroxit kép phân lớp Mg-Al kết hợp-mangan dioxit được tạo ra, mà không cần quá trình khử, bằng cách bổ sung Mg-Al oxit vào dung dịch nước kali permanganat, lọc hỗn hợp thu được để thu lấy kết tủa, và làm khô kết tủa này.

Hiệu quả của sáng chế

Việc sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit theo sáng chế làm cho có thể đồng thời loại bỏ và xử lý khí thải axit, khí thải axit gồm có hydro clorua, các

lưu huỳnh oxit, và các nitơ oxit và được sinh ra từ các phương tiện đốt như các thiết bị sử dụng nhiệt năng và các phương tiện thiêu đốt. Cụ thể, việc sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit theo sáng chế thu được hiệu suất loại bỏ nitơ oxit cao hơn nhiều so với việc sử dụng các hydroxit kép phân lớp thông thường.

Theo phương pháp xử lý khí thải axit của sáng chế sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit, khí thải axit có thể được loại bỏ một cách hữu hiệu chỉ với một lượng tác nhân xử lý nhỏ hơn so với trước kia, và tác nhân xử lý khí thải axit cũng có thể được tái sử dụng.

Ngoài ra, bằng cách sử dụng thiết bị xử lý khí thải axit của sáng chế, phương pháp xử lý khí thải axit có thể được thực hiện một cách thích hợp, và như vậy có thể xử lý khí thải axit hữu hiệu hơn và ở mức chi phí thấp hơn so với trước.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là biểu đồ thể hiện sự thay đổi theo thời gian của nồng độ NO_x của khí ở đầu ra của ống phản ứng trong thử nghiệm đánh giá hiệu suất xử lý khí thải axit trong các ví dụ.

Fig.2 là biểu đồ nhiễu xạ bột tia X của sản phẩm trong Ví dụ tổng hợp 1.

Fig.3 là biểu đồ nhiễu xạ bột tia X của sản phẩm trong Ví dụ tổng hợp 2.

Fig.4 là biểu đồ nhiễu xạ bột tia X của Mg-Al LDH kiểu CO_3 .

Fig.5 là phổ XPS của sản phẩm trong Ví dụ tổng hợp 1.

Fig.6 là phổ XPS của sản phẩm trong Ví dụ tổng hợp 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tác nhân xử lý khí thải axit theo sáng chế, và phương pháp xử lý khí thải axit và thiết bị xử lý khí thải axit sử dụng tác nhân xử lý này sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

[Tác nhân xử lý khí thải axit]

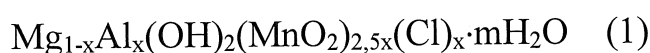
Tác nhân xử lý khí thải axit theo sáng chế bao gồm phức chất của Mg-Al LDH với ít nhất một trong số mangan oxit và hợp chất permanganat (sau đây, còn được gọi là hợp chất Mn-O).

Như vậy, việc sử dụng phức chất của Mg-Al LDH với hợp chất của mangan và oxygen (hợp chất Mn-O) làm tác nhân xử lý khí thải axit làm cho có thể nâng cao hiệu suất loại bỏ nitơ oxit so với việc sử dụng hydroxit kép phân lớp thông thường như Mg-Al LDH.

Lý do là như sau: Mg-Al LDH tự nó không hấp phụ nitơ oxit, nhưng hoạt tính xúc tác của hợp chất Mn-O được tạo phức làm cho nitơ oxit bị oxy hóa thành nitơ dioxit và tiếp tục bị oxy hóa thành các ion nitrat, mà được hấp phụ lên phức chất của Mg-Al LDH.

Mangan có thể có trị số oxy hóa từ +2 đến +7, nhưng trị số oxy hóa càng cao thì càng tốt xét về hoạt tính của nó dưới dạng chất xúc tác oxy hóa. Ví dụ, xét về sự dễ tổng hợp, phức chất được ưu tiên là, ví dụ, hydroxit kép phân lớp Mg-Al kết hợp-mangan dioxit (sau đây còn được gọi là Mg-Al LDH kết hợp MnO_2) với mangan có trị số oxy hóa +4, hoặc hydroxit kép phân lớp Mg-Al kiểu permanganat (sau đây được gọi là Mg-Al LDH kiểu MnO_4) với mangan có trị số oxy hóa +7. Phức chất có thể là kiểu đơn hoặc có thể bao gồm hai hoặc nhiều loại.

Công thức cấu tạo của Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 được thể hiện bằng công thức chung (1) sau đây, và công thức cấu tạo của Mg-Al LDH kiểu MnO_4 được thể hiện bằng công thức chung (2) sau đây.



Trong các công thức (1) và (2) này, thông thường, $x = 0,20$ đến $0,40$ và $m = 1$ đến 12 .

Tác nhân xử lý khí thải axit tốt hơn là bao gồm hydroxit kép phân lớp Mg-Al kiểu cacbonat (sau đây, còn được gọi là Mg-Al LDH kiểu CO_3).

Như được mô tả trong PTL 1, Mg-AL LDH kiểu CO_3 là hợp chất mà được sử dụng thích hợp cho quá trình xử lý khí thải axit và có thể loại bỏ hữu hiệu các hợp chất axit khác với nitơ oxit có trong khí thải axit, như hydro clorua, lưu huỳnh dioxit, và nitơ dioxit. Như vậy, tốt hơn là kết hợp với phức chất nêu trên.

Trong trường hợp này, tỷ lệ hàm lượng của phức chất và Mg-Al LDH kiểu CO_3 trong tác nhân xử lý khí thải axit không bị giới hạn cụ thể, và được thiết lập thích hợp theo thành phần hợp phần của khí thải axit, như lượng nitơ oxit có trong khí thải axit cần được xử lý.

Mg-Al LDH kiểu CO_3 xuất hiện dưới dạng hydrotalxit trong khoáng chất đất sét xuất hiện tự nhiên. Tuy nhiên, khi tổng hợp nó, phương pháp tổng hợp không bị giới hạn cụ thể và phương pháp đã biết (ví dụ, phương pháp được mô tả trong PTL 1) có thể được sử dụng.

Ví dụ, nó có thể thu được bằng cách nhỏ giọt dung dịch nước magie nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) và nhôm nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) được trộn ở $\text{Mg}/\text{Al} = 2/1$ (tỷ lệ mol) vào trong dung dịch nước natri cacbonat (Na_2CO_3) trong khi duy trì độ pH 10.5. Cụ thể, nó cth được tổng hợp bằng phương pháp được thể hiện trong các ví dụ được mô tả dưới đây.

Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 và Mg-Al LDH kiểu MnO_4 cũng có thể được tổng hợp bằng cách sử dụng chức năng trao đổi anion bởi sự xen vào của Mg-Al LDH kiểu CO_3 dưới dạng hợp chất khởi đầu, nhưng phương pháp tổng hợp không bị giới hạn cụ thể ở đó.

Ví dụ, Mg-Al LDH kiểu CO_3 được nung ở nhiệt độ 500°C để thu lấy Mg-Al oxit, và sau đó được bổ sung vào và được trộn với dung dịch nước kali permanganat (KMnO_4) để tổng hợp Mg-Al LDH kiểu MnO_4 , trong đó các ion permanganat (MnO_4^-) được kết hợp.

Hơn nữa, Mg-Al LDH kiểu MnO_4 được chuyển thành Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 trong dung dịch nước kali permanganat (KMnO_4).

Mg-Al LDH kiểu MnO_4 cũng có thể được bổ sung vào và được trộn với dung dịch nước mangan clorua (MnCl_2) để tổng hợp Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 .

Tác nhân xử lý khí thải axit có thể gồm các tác nhân khác với các hydroxit kép phân lớp, như canxi hydroxit (vôi tôi), canxi oxit, natri bicarbonat (baking soda-muối nở), natri cacbonat, dolomit hydroxit, dolomit nung nhẹ, nhôm hydroxit, nhôm oxit, magie hydroxit, và magie oxit, miễn là chúng không ảnh hưởng đến hiệu quả của sáng chế. Tuy nhiên, khi tác nhân xử lý khí thải axit

được tái sinh và được sử dụng để tái sử dụng trong phương pháp xử lý khí thải axit được mô tả dưới đây, tốt hơn là tác nhân xử lý khí thải axit không nên chứa các tác nhân này xét về độ tinh khiết và các quá trình thu hồi các sản phẩm được tái sinh.

[Phương pháp xử lý khí thải axit]

Phương pháp xử lý khí thải axit bằng cách sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit không bị giới hạn cụ thể, nhưng tác nhân xử lý khí thải axit (sau đây, được gọi đơn giản là tác nhân xử lý) tốt hơn là được ứng dụng cho phương pháp xử lý khí thải axit của sáng chế.

Phương pháp xử lý khí thải axit theo sáng chế bao gồm các bước: (1) cho khí thải axit tiếp xúc với tác nhân xử lý để hấp phụ chất axit trong khí thải axit; (2) giải hấp chất axit được hấp phụ trên tác nhân xử lý ở bước (1) để tái sinh tác nhân xử lý này; và (3) thu gom chất axit được giải hấp từ tác nhân xử lý ở bước (2).

Theo phương pháp xử lý nêu trên, tác nhân xử lý được tái sinh có thể được tái sử dụng. Chất axit, ví dụ, được hòa tan trong nước được thu hồi dưới dạng axit (dung dịch nước), và axit có thể được sử dụng cho các ứng dụng công nghiệp và tương tự.

Ở bước (1), nitơ oxit bị oxy hóa bởi phức chất trong tác nhân xử lý này, và chất axit trong khí thải axit cũng được hấp phụ trên tác nhân xử lý này bằng cách, ví dụ, trao đổi anion trong đó chất axit được đưa vào giữa các lớp hydroxit kép phân lớp.

Ở bước (2), chất axit được hấp phụ trên tác nhân xử lý này sau đó được giải hấp từ tác nhân xử lý này bằng cách, ví dụ, trao đổi anion thuận nghịch. Sự trao đổi anion trong trường hợp này có thể được thực hiện bằng cách trộn và khuấy với các dung dịch nước khác nhau, ví dụ, theo cách giống như trong các phương pháp tổng hợp của Mg-Al LDH kiểu CO_3 , Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 , và Mg-Al LDH kiểu MnO_4 , nhờ đó dễ dàng tái sinh tác nhân xử lý.

Vì tác nhân xử lý được tái sinh theo cách này có thể tái sử dụng, chi phí xử lý khí thải axit có thể được giảm.

Ở bước (3), chất axit được giải hấp từ tác nhân xử lý này ở bước (2) được thu gom. Ví dụ, chất axit có thể được hòa tan trong nước để được thu gom dưới dạng axit (dung dịch nước), và axit cũng có thể được sử dụng cho các ứng dụng công nghiệp và tương tự.

Do vậy, phương pháp xử lý theo sáng chế có khả năng tái sử dụng tuyệt vời không chỉ đối với tác nhân xử lý mà còn đối với khí thải axit cần được xử lý.

Trong phương pháp xử lý nêu trên, chu trình xử lý bao gồm các bước (1) đến (3) có thể được tiến hành lặp lại, và trong trường hợp đó, tốt hơn là ở bước (1) của ít nhất một trong số các chu trình xử lý sau chu trình xử lý thứ hai sử dụng tác nhân xử lý được tái sinh ở bước (2) của ít nhất một trong số các chu trình xử lý trước chu trình xử lý đó cho ít nhất một phần tác nhân xử lý này.

Do vậy, khi phương pháp xử lý được tiến hành lặp lại, sự tái sử dụng tác nhân xử lý được tái sinh trong quy trình trước có thể làm giảm tổng lượng của tác nhân xử lý cần thiết để xử lý khí thải axit, nhờ đó làm giảm chi phí xử lý khí thải axit.

Phương pháp xử lý khí thải axit theo sáng chế như nêu trên có hiệu suất xử lý tuyệt vời vì các chất axit khác trong khí thải axit có thể được loại bỏ và được xử lý đồng thời với một tác nhân xử lý duy nhất. Cụ thể, việc sử dụng phức chất làm tác nhân xử lý làm cho có thể gia tăng hiệu suất loại bỏ nitơ oxit hơn nữa so với trước đây.

Ngoài ra, không tạo ra các sản phẩm trung hòa trong suốt quá trình xử lý, và như vậy có thể giảm tải cho sự xử lý rác thải được hình thành bởi quá trình xử lý này.

[Thiết bị xử lý khí thải axit]

Thiết bị xử lý khí thải axit bằng cách sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là tác nhân xử lý này được ứng dụng cho thiết bị xử lý khí thải axit của sáng chế.

Thiết bị xử lý khí thải axit theo sáng chế bao gồm phương tiện (1) để cho khí thải axit tiếp xúc với tác nhân xử lý để hấp phụ chất axit trong khí thải axit; phương tiện (2) để giải hấp chất axit được hấp phụ trên tác nhân xử lý này trong

phương tiện (1) để tái sinh tác nhân xử lý này; và phương tiện (3) để thu gom chất axit được giải hấp từ tác nhân xử lý này trong phương tiện (2).

Phương tiện (1) có thể được tạo kết cấu, ví dụ, bằng cách bố trí vật chứa đựng tác nhân xử lý cùng với đường dẫn dòng cho khí thải axit.

Phương tiện (2) có thể được tạo kết cấu, ví dụ, như bể nhúng trong đó tác nhân xử lý được lấy ra khỏi vật chứa sau sự tuần hoàn của khí thải axit có thể được ngâm trong các dung dịch chứa nước khác nhau theo các loại hóa chất được tạo phức chất với Mg-Al LDH và được trộn và khuấy theo phương pháp giống như các phương pháp tổng hợp Mg-Al LDH kiểu CO_3 , Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 , và Mg-Al LDH kiểu MnO_4 nêu trên.

Phương tiện (3) có thể được tạo kết cấu, ví dụ, bể chứa dung dịch nước mà có thể thu hồi chất axit dưới dạng axit (dung dịch nước) bằng cách hòa tan nó trong nước.

Thiết bị xử lý khí thải axit có thể được gắn với thiết bị đốt trong quá trình sinh ra nhiệt năng, sự thiêu đốt rác thải hoặc tương tự. Ví dụ, khi xử lý khí thải axit được sinh ra trong lò thiêu đốt rác thải, thiết bị xử lý khí thải axit có thể được lắp sau nồi hơi, bộ làm nguội khí thải, và thiết bị gom bụi, mà lần lượt được lắp đặt trong hệ thống đốt khí thải của thân chính của lò thiêu đốt. Khí thải đã xử lý từ thiết bị xử lý khí thải axit có thể được dẫn đến ống khói nhờ quạt hút hoặc tương tự, và sau đó giải phóng vào trong khí quyển từ ống khói.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ dưới đây.

[Ví dụ tổng hợp 1] Tổng hợp Mg-Al LDH kết hợp MnO_2

Hỗn hợp dung dịch nước với nồng độ 0,33 mol/L và nồng độ nhôm 0,17 mol/L (magie/nhôm = 2/1 (tỷ lệ mol)) được tạo ra bằng cách sử dụng magie nitrat hexahydrat và nhôm nitrat nonahydrat.

Hỗn hợp dung dịch nước được nhỏ giọt vào trong dung dịch nước natri cacbonat có nồng độ 0,1 mol/L ở 30°C trong khi khuấy. Ở thời điểm này, độ pH

được duy trì ở 10,5 bằng cách bổ sung nhỏ giọt dung dịch nước natri hydroxit có nồng độ 1,25 mol/L.

Sau khi kết thúc sự bổ sung nhỏ giọt, hỗn hợp được khuấy ở 30°C trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc để thu lấy kết tủa, và kết tủa được rửa nhiều lần, và tiếp theo là sấy khô ở 40°C trong 40 giờ dưới áp suất giảm để thu lấy Mg-Al LDH kiểu CO₃.

Mg-Al LDH kiểu CO₃ thu được được nung ở 500°C trong 2 giờ. Sản phẩm thu được được bổ sung vào dung dịch nước kali permanganat với nồng độ 0,2 mol/L trong dòng khí nitơ, và hỗn hợp được khuấy ở 30°C trong 6 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc để thu lấy kết tủa, và kết tủa được rửa nhiều lần, và tiếp theo là sấy khô ở 40°C trong 40 giờ dưới áp suất giảm. Sản phẩm thu được được bổ sung vào dung dịch nước mangan clorua với nồng độ 0,1 mol/L trong dòng khí nitơ, và hỗn hợp được khuấy ở 30°C trong 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc để thu lấy kết tủa, và kết tủa này được rửa nhiều lần, và tiếp theo là sấy khô ở 40°C trong 40 giờ dưới áp suất giảm để thu lấy Mg-Al LDH kết hợp MnO₂ (Mg_{0,62}Al_{0,38}(OH)₂(MnO₂)_{0,95}(Cl)_{0,38}·1,13H₂O).

[Ví dụ tổng hợp 2] Tổng hợp Mg-Al LDH kết hợp MnO₂

Hỗn hợp dung dịch nước có nồng độ magie 0,33 mol/L và nồng độ nhôm 0,17 mol/L (magie/nhôm = 2/1 (tỷ lệ mol)) được tạo ra bằng cách sử dụng magie nitrat hexahydrat và nhôm nitrat nonahydrat.

Hỗn hợp dung dịch nước được chảy nhỏ giọt vào trong dung dịch nước natri cacbonat với nồng độ 0,1 mol/L ở 30°C trong khi khuấy. Ở thời điểm này, độ pH được duy trì ở 10,5 bằng cách bổ sung nhỏ giọt dung dịch nước natri hydroxit với nồng độ 1,25 mol/L.

Sau khi kết thúc sự bổ sung nhỏ giọt, hỗn hợp được khuấy ở 30°C trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc để thu lấy kết tủa, và kết tủa này được rửa nhiều lần, và tiếp theo là sấy khô ở 40°C trong 40 giờ dưới áp suất giảm để thu lấy Mg-Al LDH kiểu CO₃.

Mg-Al LDH kiểu CO₃ thu được được nung ở 500°C trong 2 giờ. Sản phẩm thu được được bổ sung vào dung dịch nước kali permanganat với nồng độ

0,2 mol/L trong dòng khí nitơ, và hỗn hợp được khuấy ở 30°C trong 6 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc để thu lấy kết tủa, và kết tủa được rửa nhiều lần, và tiếp theo là sấy khô ở 40°C trong 40 giờ dưới áp suất giảm.

Sự nhận biết pha của Mg-Al LDH kiểu CO_3 , Mg-Al LDH kiểu MnO_4 , và Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 trong các Ví dụ tổng hợp 1 và 2 được tiến hành bằng cách nhiễu xạ bột tia X (powder XRD _ powder X-ray diffractometry). Biểu đồ nhiễu xạ bột tia X của Mg-Al LDH kiểu CO_3 được thể hiện ở Fig.4. Thiết bị đo nhiễu xạ tia X được sử dụng là "RINT-2200VHF" do Rigaku Corporation sản xuất, và sự bức xạ $\text{CuK}\alpha$ (1,5418Å) được sử dụng như tia X đặc trưng cho phép đo nhiễu xạ. Các trị số thu được trong quá trình phân tích nguyên tố bởi phép đo phổ phát xạ nguyên tử plasma liên hợp cảm ứng (ICP-AES _ inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) cũng được thể hiện đối với phức chất với hợp chất Mn-O. Mg-Al LDH kiểu MnO_4 và Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 trong các Ví dụ tổng hợp 1 và 2 được nhận biết bằng cách xác định trị số oxy hóa của Mn sử dụng phổ học quang electron tia X (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy).

[Thử nghiệm đánh giá hiệu suất quá trình xử lý khí thải axit treatment]

(Ví dụ 1)

Trong ống phản ứng (đường kính bên trong 16 mm) của lò điện hình ống, 1,0 g Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 thu được trong Ví dụ tổng hợp 1 được nạp lên bông thủy tinh. Nhiệt độ định trước của lò điện hình ống là 170°C, và khí thử nghiệm (khí mang: nitơ, nồng độ khí nitơ oxit 150 ppm thể tích, nồng độ khí oxy 10% thể tích) được chảy vào trong ống phản ứng ở vận tốc tuyến tính 1,0 m/phút, bằng cách điều chỉnh tốc độ dòng bằng bộ điều chỉnh lưu lượng. Sự thay đổi theo thời gian (90 phút) của nồng độ NO_x ở khí thoát ra của ống phản ứng được xác định bằng thiết bị phân tích khí xả đốt cháy (do Testo K.K. sản xuất) bằng phương pháp điện phân thể không đổi.

(Ví dụ so sánh 1)

Trong Ví dụ 1, thử nghiệm đánh giá được tiến hành theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 được thay đổi thành Mg-Al LDH kiểu CO_3 thu được trong quy trình tổng hợp của Ví dụ tổng hợp 1.

Đồ thị về sự thay đổi theo thời gian của nồng độ NO_x của khí ở đầu ra của các ống phản ứng trong Ví dụ 1 và Ví dụ so sánh 1 được thể hiện trên Fig.1.

Tốc độ phản ứng của khí nitơ oxit trong khí thử nghiệm được xác định từ nồng độ kết hợp của nồng độ NO_x , và cho ra kết quả là 91,5% thể tích trong Ví dụ 1 và 2,2% thể tích trong Ví dụ so sánh 1.

Từ các kết quả này, nhận thấy rằng phức chất của mangan dioxit với hydroxit kép phân lớp Mg-Al tốt hơn so với Mg-Al LDH kiểu CO_3 xét về hiệu suất loại bỏ nitơ oxit.

[Phân tích tỷ lệ tồn tại của Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 trong Ví dụ tổng hợp 1 và Ví dụ tổng hợp 2]

Các biểu đồ nhiễu xạ bột tia X của các sản phẩm của các Ví dụ tổng hợp 1 và 2 được thể hiện trên các Fig.2 và 3. Phổ XPS của các sản phẩm của Ví dụ tổng hợp 1 và Ví dụ tổng hợp 2 được thể hiện ở các Fig.5 và 6.

Từ các trị số phân tích nguyên tố, các tỷ lệ mol Mg/Al của các sản phẩm trong các Ví dụ tổng hợp 1 và 2 lần lượt là 1,9 và 1,6, rất gần với tỷ lệ mol Mg/Al ban đầu là 2,0.

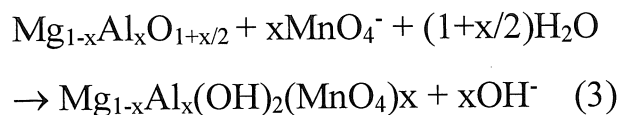
Các biểu đồ nhiễu xạ bột tia X ở các Fig.2 và 3 đều thể hiện các đỉnh tia X-ray được chỉ định cho LDH và khoảng cách bề mặt (d_{003}) lần lượt là 7,6 Å và 7,5 Å, xác định cấu trúc LDH của cả hai sản phẩm.

Từ phổ XPS trên các Fig.5 và 6, đỉnh Mn(IV) thu được từ MnO_2 được xác nhận. Từ vùng đỉnh này, xác nhận rằng Mn(IV) có mặt ở lượng bằng 95% hoặc lớn hơn tính theo tổng lượng của Mn trong cả hai trường hợp.

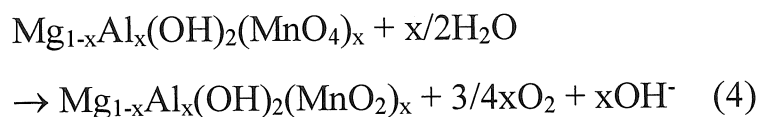
Từ các kết quả này, xác nhận rằng như trong Ví dụ tổng hợp 2, có thể tổng hợp được Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 mà không cần quá trình khử được thể hiện trong Ví dụ tổng hợp 1, cụ thể là, bổ sung vào dung dịch nước mangan clorua.

Người ta cho rằng Mg-Al LDH kết hợp MnO_2 được tạo ra trong Ví dụ tổng hợp 2 như sau.

Trước tiên, Mg-Al LDH kiểu CO_3 được nung ở 500°C trong 2 giờ, và sau đó Mg-Al oxit ($\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x/2}$) đã tạo ra được bổ sung vào dung dịch nước kali permanganat với nồng độ 0,2 mol/L trong dòng khí nitơ, sau đó khuấy hỗn hợp ở 30°C trong 6 giờ. Ở thời điểm đó, Mg-Al LDH kiểu MnO_4 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{MnO}_4)_x$) được tạo ra theo công thức (3).

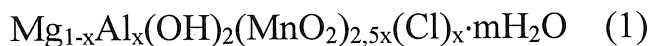


Hơn nữa, phản ứng được thể hiện ở công thức (4) xảy ra để tạo ra Mg-Al LDH kiểu MnO_2 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{MnO}_2)_x$) trong dung dịch nước kali permanganat.



YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Tác nhân xử lý khí thải axit chứa phức chất của ít nhất một hợp chất trong số các hợp chất được thể hiện bởi công thức (1) và (2) dưới đây:



trong đó, $x = 0,20$ đến $0,40$ và $m = 1$ đến 12 .

2. Tác nhân xử lý khí thải axit theo điểm 1, bao gồm hydroxit kép phân lớp Mg-Al kiểu cacbonat.

3. Phương pháp xử lý khí thải axit bằng cách sử dụng tác nhân xử lý khí thải axit theo điểm 1 hoặc 2, phương pháp này bao gồm các bước:

(1) cho khí thải axit tiếp xúc với tác nhân xử lý khí thải axit để hấp phụ chất axit trong khí thải axit;

(2) giải hấp chất axit được hấp phụ trên tác nhân xử lý khí thải axit ở bước (1) để tái sinh tác nhân xử lý khí thải axit; và

(3) thu gom chất axit được giải hấp từ tác nhân xử lý khí thải axit ở bước (2).

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó chu trình xử lý bao gồm các bước (1) đến (3) được tiến hành lặp lại, và ở bước (1) của ít nhất một trong số các chu trình xử lý sau chu trình xử lý thứ hai, tác nhân xử lý khí thải axit được tái sinh ở bước (2) của ít nhất một trong số các chu trình xử lý trước chu trình xử lý được sử dụng cho ít nhất một phần của tác nhân xử lý khí thải axit.

5. Phương pháp theo điểm 3, trong đó hydroxit kép phân lớp Mg-Al kết hợp-mangan dioxit được thể hiện bởi công thức (1) được tạo ra, mà không cần quá trình khử, bằng cách bổ sung Mg-Al oxit vào dung dịch nước kali permanganat, lọc hỗn hợp thu được để thu lấy kết tủa, và làm khô kết tủa này.

Fig. 1

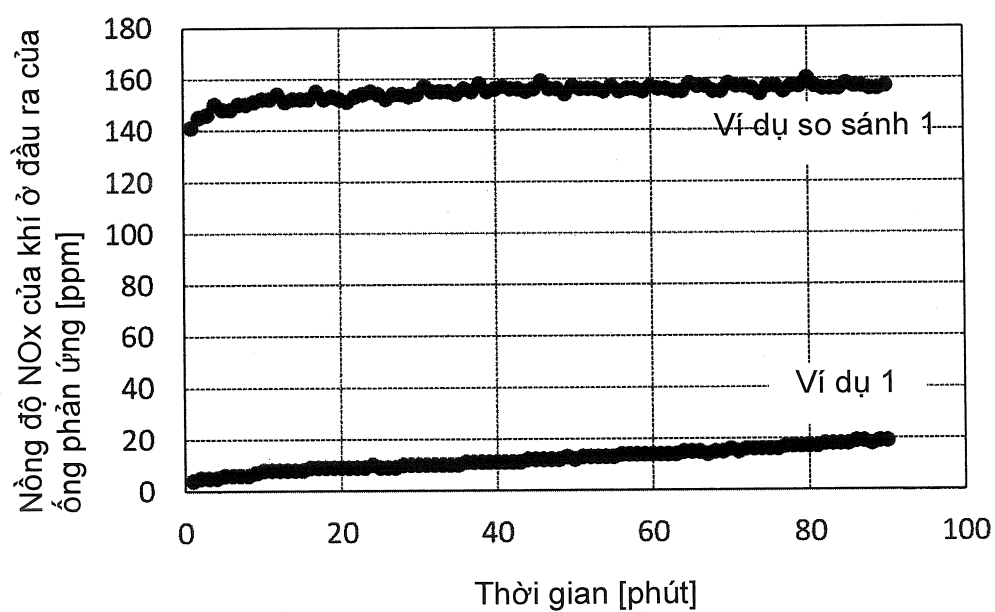


Fig. 2

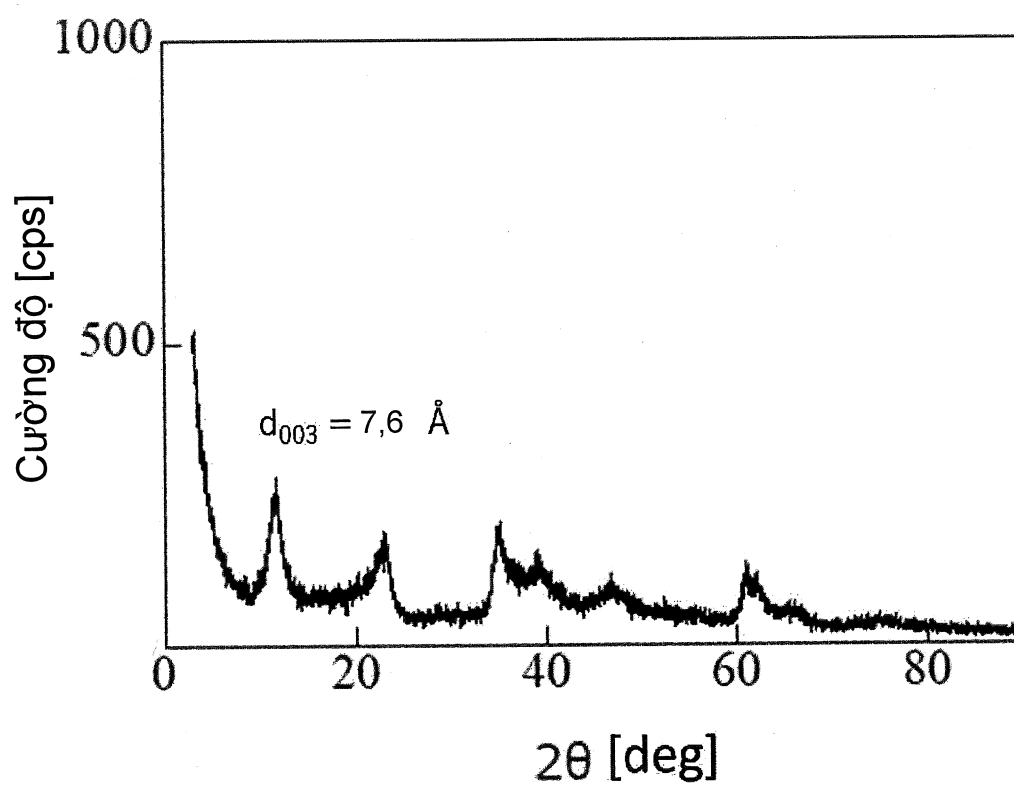


Fig. 3

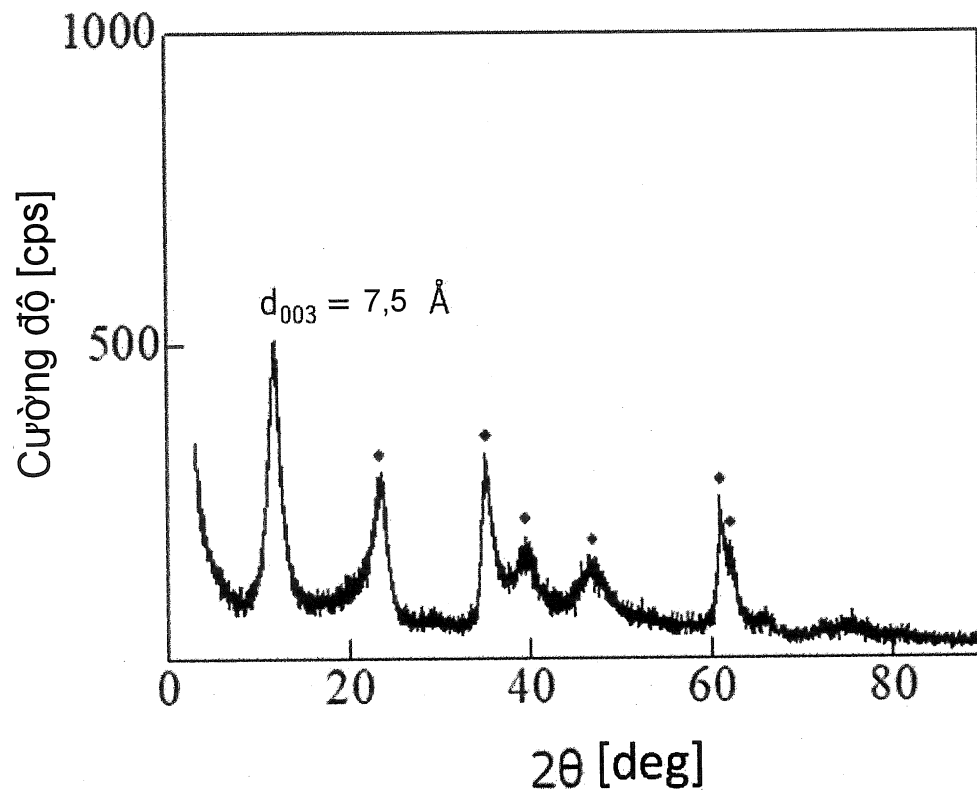


Fig. 4

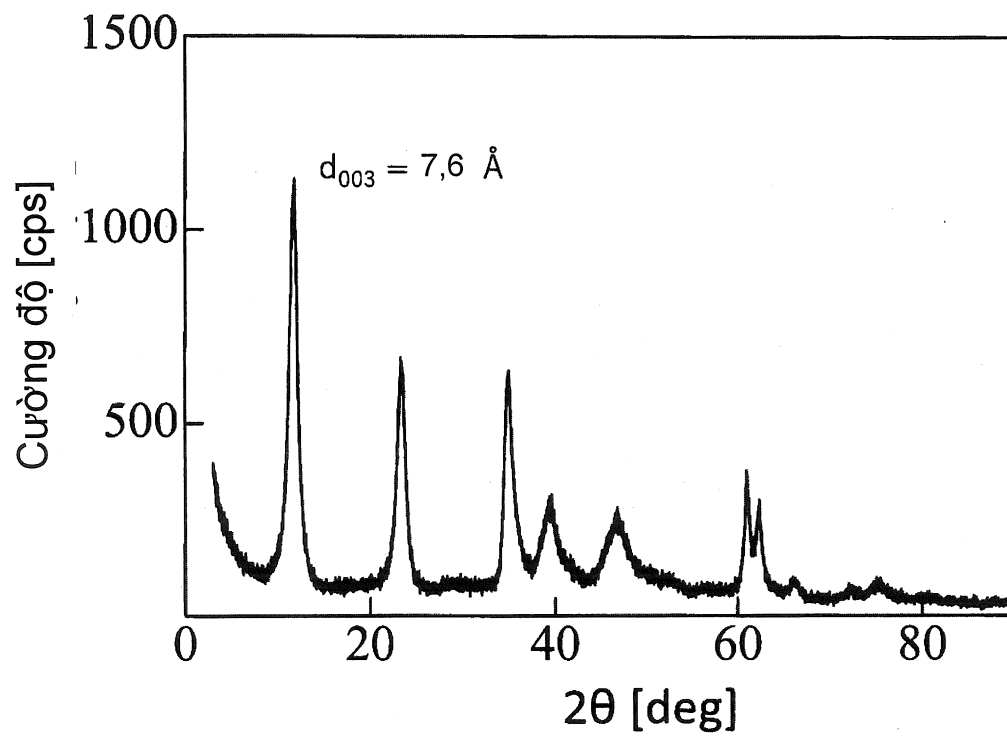


Fig. 5

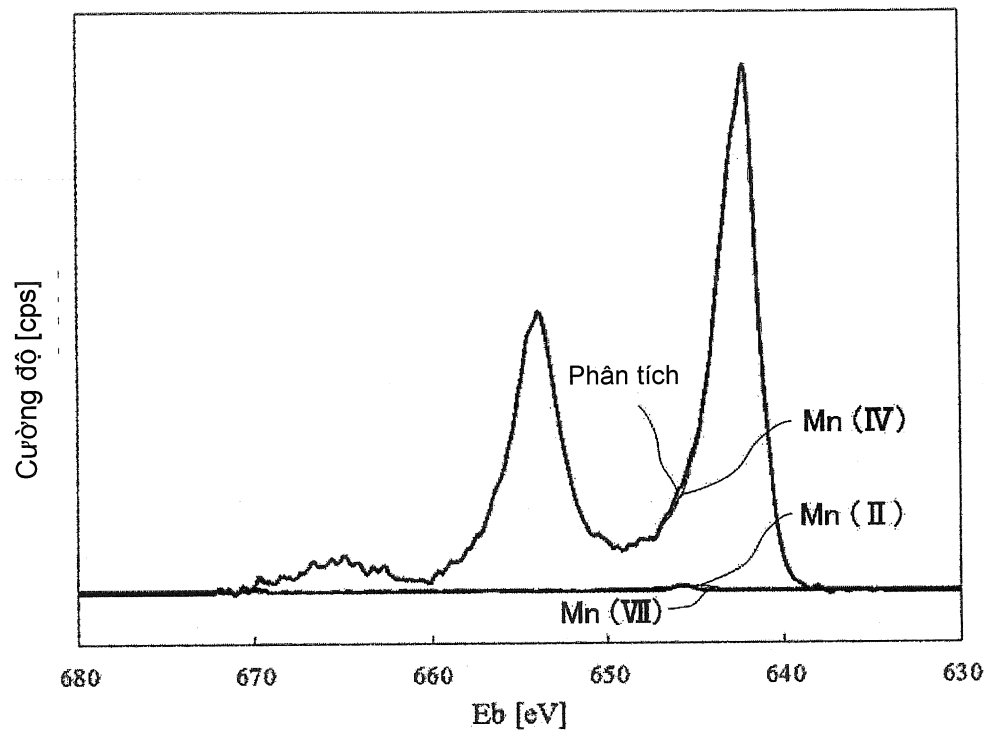


Fig. 6

