

(19)



(10) **LT 3041 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

---

(11) **Patento numeris: 3041**

(51) **Int.Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/36**

(21) **Paraiškos numeris: IP458**

(22) **Paraiškos padavimo data: 1993 03 26**

(41) **Paraiškos paskelbimo data: 1994 04 25**

(45) **Patento paskelbimo data: 1994 09 25**

(31,32,33) **Prioritetas: P4210055.0, 1992 03 27, DE**

(72) **Išradėjas:**

**Edgar Bilger, DE**

**Ernst-Robert Barends, DE**

**John Tarabocchia, DE**

**Wedigo von Wedel, FR**

(73) **Patento savininkas:**

**Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1, DE**

(74) **Patentinis patikėtinis:**

**Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT**

---

(54) **Pavadinimas:**

**Išmetamų dujų valymo nuo halogenintų organinių junginių būdas**

(57) **Referatas:**

Pateikiamas halogenintų organinių junginių pašalinimo iš išmetamų dujų, turinčių NO<sub>x</sub>, būdas, kai išmetamas dujas, pridėjus į jas SO<sub>2</sub>, praleidžia per kietos medžiagos kietą arba pseudoskystą sluoksnį, esant kontaktui su Karo rūgštimi ar jos druskomis. Šiuo atveju Karo rūgštys gali gamintis vietoje, įvedant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Išradimas skirtas halogenintų organinių junginių pašalinimo iš  $\text{NO}_x$  turinčių išmetamų dujų, būtent dujų, išsiskiriančių deginant šiukšles, metodui.

- 5 Išmetamose dujose, susidarančiose šiukšlių deginimo įrenginiuose, kartu su  $\text{NO}_x$  (vidutiniškai 200 dalių milijonui) ir  $\text{SO}_2$  liekanomis (vidutiniškai 10-20 mg/ $\text{Nm}^3$  = 3-7 dalys tūkstančiui), yra ir 2-10 mg TE/ $\text{m}^3$  eilės chlorintų dibenzodioksino bei chlorintų dibenzofuranų
- 10 (TE - toksiškumo ekvivalentas).

Remiantis įstatymus leidžiančių organų duomenimis, ribinė reikšmė, kurią leidžia VFR federalinės žinybos įstatymai, 1996 metais bus 0,1 mg TE/ $\text{m}^3$ .

- 15 Diskusijoje, skirtoje terminio atliekų sunaikinimo problemoms (šiukšlių deginimas), manoma, kad dioksino išsiskyrimas yra didžiausias pavojaus šaltinis mus supančiai aplinkai.

- 20 Išmetamas dujas, susidarančias šiukšlių deginimo įrenginiuose, praleidžia pro adsorbcijos įrenginį, skirtą medžiagų, neigiamai veikiančių aplinką pašalinimui.

- 25 Yra žinoma, kad tokio tipo adsorbciniuose įrenginiuose adsorbentų naudoja aktyvuotos anglies koksą bei aktyvuotą anglį. Šiuo atveju išmetamos dujos praleidžiamos pro medžiagos sluoksnį, esant srauto greičiui nuo 0,1 iki 0,3 m/sek (Vokietijos inžinierių sąjungos leidinys 780, psl. 12).
- 30

- Yra dar vienas problemos sprendimo būdas, tačiau jis yra susijęs su žymiu srauto greičio apribojimu. Jo esmė yra ta, kad aktyvuotos anglies filtras naudojamas kryžminio srauto principu (Vokietijos inžinierių sąjungos leidinys 972, psl. 2).
- 35

Aktyvuotos anglies naudojimo metodo trūkumas yra tas, kad išmetamose dujose esantis deguonis, jeigu tik jis yra, skatina aktyvuotos anglies užsiliepsnojimą aukštesnėje temperatūroje, kas, savaime suprantama, sumažina jos adsorbcines savybes. Kai kuriais atvejais galimas netgi visiškas aktyvuotos anglies filtro sudeginimas.

10 Tokiu būdu, uždavinys yra tas, kad reikia sukurti halogenintų organinių junginių pašalinimo iš  $\text{NO}_x$  turinčių organinių junginių, būtent išmetamų dujų, išsiskiriančių deginant šiukšles, metodą, kuris neturėtų minėtų trūkumų.

15 Išradimo objektu yra  $\text{NO}_x$  turinčių organinių junginių valymo nuo halogenintų organinių junginių metodas, besiskiriantis tuo, kad išmetamas dujas praleidžia pro nejudanti arba pseudoskystą sluoksnį, tuo pat metu kontaktuojant su Karo rūgštimi arba jos druskomis.

20 Remiantis išradimu, išmetamas dujas galima pridėti  $\text{SO}_2$ , reikalui esant praleisti pro nejudanti arba pseudoskystos kietos medžiagos sluoksnį ir leisti į kontaktą su  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$\text{SO}_2$  pridedama tuo atveju, kai iš įrenginio išeinančiose dujose nėra arba yra tik labai nedideli  $\text{SO}_2$  kiekiai.

30 Remiantis išradimu, kartu su  $\text{H}_2\text{O}_2$  galima panaudoti taip pat ir Karo rūgštį.

Išmetamas dujas praleidžia pro nejudanti arba pseudoskystą kietos medžiagos sluoksnį, o vandens turintis  $\text{H}_2\text{O}_2$  ir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mišinys paduodamas į kietos medžiagos sluoksnį tūtos pagalba.

Remiantis vienu išradimo įgyvendinimo variantu, kietos medžiagos sluoksnis, prieš įvedant jį į išmetamų dujų srautą, sudrekinamas  $H_2SO_4$  ir ant jo užnešamas  $H_2O_2$ .

- 5 Taip pat galima pirmiausia sudrėkinti kietos medžiagos sluoksnį  $H_2O_2$  ir po to užnešti ant jo  $H_2SO_4$ .

Remiantis kitu išradimo įgyvendinimo variantu, nejudantis sluoksnis, prieš įvedant jį į išmetamų dujų srautą, sudrekinamas vandeniniu Karo rūgšties druskos arba pačios rūgšties tirpalu. Taip pat galima šlakstyti nejudantį sluoksnį, prieš įvedant jį į išmetamų dujų srautą, Karo rūgštimi arba vandeniniu jos druskos tirpalu.

15 Nejudančiu sluoksniu galima panaudoti smulkiai sumaltas, granuliuotas, tabletuotas ir pan. toliau pateiktų medžiagų daleles, tame tarpe ir korėtos struktūros medžiagas, o taip pat ir formuluotas ar užneštas ant poringų nešėjų atskiras toliau išvardintas medžiagas arba jų mišinius:

25 - geliai, silicio rūgščių pirogeninės formos arba nusėdančios silicio rūgštys, įskaitant ir hidrofobizuotą formą;

- gamtiniai arba sintetiniai ceolitai su didelio arba vidutinio dydžio poromis;

30 - filosilikatai,

- aliuminio oksidas,

- diatomitai,

35

- titano dioksidas,

- gamtiniai arba sintetiniai sluoksniniai silikatai.

Labiausiai eksperimentiškai išbandytos kietos medžiagos charakterizuojamos sekančiais:

5

aerosilas 200 (pirogeninė amorfinė silicio rūgštis), 6 x 5,5 mm dydžio tabletės (aerosilo perdirbimo produktas, firmos Degussa, Frankfurtas, pramoninė gamyba),

10

- plačiaporis dealiuminuotas  $\gamma$ -ceolitas (porų dydis 7,4 Å, modulis 200 (silicis/aliuminis = 100)).

15

Išradime pateiktų kietų medžiagų privalumas yra tas, kad jos nedega, yra termostabilios temperatūrose iki 900°C. Jas galima regeneruoti, be to, likę dioksinai gali būti pilnai suskaidyti veikiant, pavyzdžiui, Fentono reagentu ( $H_2O_2$  + divalentės ar trivalentės geležies druskos), kitų žinomų cheminių reakcijų pagalba arba termiškai. Didžioji dioksinų dalis, naudojantis šio išradimo metodu, suskyla tiesiog ant kietos medžiagos.

20

25

$H_2O_2$  arba Karo rūgšties kiekis nustatomas pagal dioksino kiekį, kurį reikia suskaidyti. Be to, esant galimybei, reikia garantuoti, kad dioksinas būtų suskaidytas kiekybiškai.

30

Pridedamas vandeninis  $H_2O_2$  tirpalas, kuriame yra 30-90 svorio procentų  $H_2O_2$ , geriausia 50%.

35

Tuo atveju, jei išmetamose dujose  $SO_2$  nėra, į jas galima pridėti  $SO_2$  kiekį - nuo 0,01 iki 10 000 dalių milijonui.

Nejudanti sluoksni galima sudrėkinti tokiu sieros rūgšties kiekiu, kuris užtikrintų kieto sluoksnio prisotinimą.

- 5 Nejudanti sluoksni galima sudrėkinti tokiu  $H_2O_2$ , kurio koncentracija 1-90 svorio %, kiekiu, kuris užtikrintų kieto sluoksnio prisotinimą.

- 10 Į išmetamų dujų srautą galima įvesti vandeninį  $H_2SO_4$  tirpalą, kurio koncentracija nuo 10 iki 98 svorio %, o kiekis - 0,01 - 10 g/m<sup>3</sup> sek<sup>-1</sup>.

- 15 Remiantis šiuo išradimu, ypatingą reikšmę įgauna tas faktas, kad reakcijos zonoje kartu su  $H_2SO_4$  yra taip pat ir  $H_2O_2$ . Tarpinėje stadijoje susidaranti Karo rūgštis jau yra reagentas. Šiuo atveju išmetamų dujų temperatūra turi būti aukštesnė už rasos tašką, kuri lemia išmetamose dujose esantis vanduo. Tai reikalinga tam, kad išvengtų vandens kondensavimosi ant nejudančio sluoksnio, kas galėtų lemti nepageidaujamą rūgšties praskiedimą.

- 20 Išradime pateiktas metodas pasižymi sekančiais privalumais:

25

Pirma, naudoja nedeganti katalizatorių ar kietą medžiagą.

- 30 Antra, dioksinai ar chlorinti organiniai junginiai ne adsorbuojasi ant kietos medžiagos, o skaidosi ant jos beveik visu 100 %.

#### PAVYZDŽIAI

- 35 Atliekant ilgalaikius oksidų pašalinimo iš išmetamų dujų, susidarantių šiukšlių deginimo įrenginiuose, bandymus, kartu buvo atliekami tyrimai, kuriais buvo

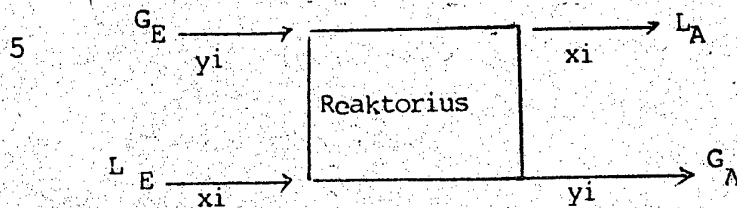
siekiama nustatyti dioksinų kiekius. Tyrimų tikslas - nustatyti polichlorintų dibenzodioksinų arba dibenzofuranų pakitimus stiprios oksidacijos sąlygomis (skilimas ar adsorbcija ant katalizatoriaus). Bandymai buvo atliekami eksperimentiniame įrenginyje, nepertraukiamu režimu 10 dienų bėgyje, dirbant pamainomis 24 valandas. Po 7 įrenginio eksploatacijos dienų, prasidėjo dioksino nustatymo darbai. Tuo tikslu, 3 dienų bėgyje nuosekliai kas 6 val. buvo imami tiriami dujų pavyzdžiai prieš katalizatoriaus sluoksnį ir po jo. Užbaigus eksperimentą, buvo analizuojami katalizatoriaus tiriami pavyzdžiai.

Kieta medžiaga buvo naudojamos SiO<sub>2</sub> tabletės, paruoštos iš pirogeninio silicio dioksido (aerosilas 200). Buvo palaikomos tokios sąlygos:

Reaktoriaus diametras	300 mm
Nejudančio sluoksnio aukštis	400 mm
Medžiaga: aerosilo 200 tabletės	6 x 5 mm
Nejudančio sluoksnio tūris	28-30 l
Tiriamas tankis	0,5 kg/l
Temperatūra, įvedant į reaktorių	69-70°C
Temperatūra, išvedant iš reaktoriaus	69°C
Dujų rasos taškas	~60°C
Slėgio sumažėjimas	110 mm vandens stulpelio
Linijinis dujų greitis reaktoriuje	0,6-0,7 m/sec
Dujų srauto padavimo greitis	160 m <sup>3</sup> /val = 130 m <sup>3</sup> /val drėgnoms dujoms = 104 m <sup>3</sup> /val sausoms dujoms

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - dozė (50 %)	1 ml/min
SO <sub>2</sub> - kiekis pirminėse dujose	5-15 mg/m <sup>3</sup>
Bandymo trukmė	10 dienų

Masių balansas:



10

L = skysčio srauto greitis

g = dujų srauto greitis

E = įvedimas

A = išvedimas

15

x = "i" komponento koncentracija skystoje fazėje

y = "i" komponento koncentracija dujinėje fazėje

Tiriamų pavyzdžių ėmimo vietos nurodytos 1 pav.

20

Matavimų rezultatai pateikti 1-9 lentelėse. 10 lentelėje pateikti matavimų rezultatai, kurie buvo gauti panaudojant prototipo metodą.

Pavyzdžiuose pateiktų sutrumpinimų reikšmės:

25

1,2,3,6,7,8 - hekso-ChDF = 1,2,3,6,7,8-heksachlordibenzofuranas

TE - toksiškumo ekvivalentas

PChDF - polichlorinti dibenzofuranai

PChDD = polichlorinti dibenzodioksinais

30

tetra CDF = tetrachlordibenzofuranas

penta CDF = pentachlordibenzofuranas

hekso CDF = heksachlordibenzofuranas

hepta CDF = heptachlordibenzofuranas

okta CDF = oktachlordibenzofuranas



tetra CDD = tetrachlordibenzodioksinas  
 penta CDD = pentachlordibenzodioksinas  
 hekša CDD = heksachlordibenzodioksinas  
 hepta CDD = heptachlordibenzodioksinas  
 5 okta CDD = oktachlordibenzodioksinas  
 NWg = nustatymo ribos

Kongeneriai (kongenere) - molekules su vienoda bendra struktūra, bet su skirtingais pakaitais.

10 SP-2331 - speciali kolonėlė chromatografinėi analizei (polinės kolonėlės siloksano pagrindu).

1.0134 Pa - slėgis paskaliais.

15 BgA/UAB - VFR sveikatos apsaugos ministerija/ aplinkos apsaugos reikalų žinyba

Sąlygos

20 Reaktoriaus užpildymas - 30 l aerosilo 200 tabletėmis (užpildymo tankis 0,5 kg/l) = 15 kg

25 Pro reaktorių daugiau kaip 240 val. bėgyje leidžia iš šiukšlių deginimo įrenginio išmetamas dujas, kurių drėgnumas 20 %, esant srauto greičiui 130 m<sup>3</sup>/val.

L<sub>E</sub> = 50 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 50 % vandens, neturinčio dioksino

L<sub>A</sub> = kondensatas, kurio srauto tūris yra mažesnis, neturintis dioksino

30 Skaičiavimai:

1. Bendras dujų kiekis (sudrėkintos dujos)

35 
$$\frac{130\text{m}^3}{\text{val.}} \times \frac{24\text{val.}}{\text{diena}} \times 10\text{diena} = 31.200\text{m}^3$$

2. Bendras dujų kiekis (sausos dujos)

$$31.200 \times 0,8 \approx 25.000 \text{ nm}^3$$

5 3. Dioksino kiekis šviežiame katalizatoriaus sluoksnyje = 0

$$\text{Dioksinas}_{\text{i\ved.}} - \text{dioksinas}_{\text{i\šved.}} = \text{dioksinas}_{\text{reakc.}} + \text{dioksinas}_{\text{akumul.}}$$

10 Skaičiavimo 1,2,3,6,7,8 - hekso-ChDF (TE = 0,1) pavyzdys

Vidutinė koncentracija įvedant, absoliuti = 3,85 kg/Nm<sup>3</sup>

Vidutinė koncentracija išvedant = 0,07 ng/Nm<sup>3</sup>

15.

Maksimali koncentracija ant katalizatoriaus (viršutinis sluoksnis) = 1,1870 ng/g

20

Vidutinė koncentracija ant katalizatoriaus (mišrus tiriamas pavyzdys) = 0,099 ng/g

$$\text{Dioksinas}_{\text{i\ved.}} = 3,85 \times 25.000 = 96.250 \text{ ng} = 100 \%$$

$$\text{Dioksinas}_{\text{i\šved.}} = 0,07 \times 25.000 = 1.750 \text{ ng} = 1,8 \%$$

25

$$\text{Dioksinas}_{\text{akum.}} = \text{maks. } 1,1870 \times 1.000 \text{ g} \times 15 = 17.805 \text{ ng} = 18.5 \%$$

$$\text{Dioksinas}_{\text{akum. (vidt.)}} = 0.099 \times 1.000 \times 15 = 1.485 = 1.54 \%$$

30

Reakcijoje dalyvauja 80-97 % kiekvieno komponento. Skaičiuojama visiems komponentams, žr.9 lentelę.

Rezultatai

35

Vidutinė dioksino koncentracija neapdorotose dujose 4,19 ng TE/nm<sup>3</sup> (3,9-4,61).

Vidutinė švarių dujų koncentracija 0,014 ng TE/nm<sup>3</sup>  
(0,010 - 0,017).

- 5 Vidutinis dioksino nusodinimo laipsnis sistemoje 99,67 % (žr. 8 lentelę).

10 Katalizatoriuje vidutiniškai yra 0,050 ng TE/g katalizatoriaus, maksimalios (piko) reikšmės paviršiniame katalizatoriaus sluoksnyje yra 0,635 ng TE/g katalizatoriaus.

Kartu su dujų srautu įnešama 104.750 ng TE.

- 15 Katalizatoriuje pavyksta užfiksuoti 750 ng TE. Iš to seka, kad vidutiniškai 99 % dioksinų suskyla ant katalizatoriaus sluoksnio, o 0,7 % akumuliuojasi jame 10 dienų bėgyje.

- 20 Užbaigus eksperimentą, buvo nustatyta, kad eksperimento bėgyje, o taip pat ir ilgo įrenginio eksploatavimo bėgyje, katalizatoriaus sluoksnyje akumuliuojasi sieros rūgštis. Ši rūgštis susidaro reaguojant dūmuose bei dujose esančioms SO<sub>2</sub> liekanoms su vandenilio peroksidu.
- 25 Šios rūgšties koncentracija ant katalizatoriaus yra didelė, kadangi jos garų slėgis yra žymiai mažesnis, negu kad vandens. Galima daryti prielaidą, kad dioksinus oksiduoja ne vandenilio peroksidas, o Karo rūgštys, kurios susidaro tarpinėje stadijoje iš H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir
- 30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Buvo nustatytas masių balansas kiekvienam komponentui atskirai. Pasirodė, kad daugiausia suskyla mažai chlorinti dioksinai ir furanai iki Cl<sub>6</sub>. Mažiau toksiški labiau chlorinti dioksinai ir furanai iki Cl<sub>8</sub> oksiduojasi žymiai lėčiau.

3 Lentelė: Pavyzdžių ėmimo vietų ir tyrimų rezultatų sąrašas

Matrica	Pavyzdžių ėmimo data	Pavyzdžių ėmimo laikas	Pavyzdžių Nr.	Paimto pavyzdžio tūris (m³) b	O <sub>2</sub> - norma (x % O <sub>2</sub> - II % O <sub>2</sub> )	FChDF/D
SiO <sub>2</sub> (nulinis pavyzdys)	91.09.19	a	P 1			x
SiO <sub>2</sub> (viršutinis sluoksnis)	91.09.19	a	P 2.1			x
SiO <sub>2</sub> (mišrus pavyzdys)	91.09.19	a	P 2.2			x
Pirminės dujos, nepraėjusios katalizatoriaus	91.09.17	09.00-15.00	P 3.1	10,136	0,98	x
Išvalytos dujos, praėjusios katalizatorių	91.09.17	09.00-15.00	P 4.1	10,579	0,98	x
Pirminės dujos, nepraėjusios katalizatoriaus	91.09.18	08.30-14.30	P 3.2	10,043	1,00	x
Išvalytos dujos, praėjusios katalizatorių	91.09.18	08.30-14.30	P 4.2	10,804	1,00	x
Pirminės dujos, nepraėjusios katalizatoriaus	91.09.19	07.30-13.30	P 3.3	10,542	0,89	x
Išvalytos dujos, praėjusios katalizatorių	91.09.19	07.30-13.30	P 4.3	10,296	0,89	x

Pastaba: a - pavyzdys imamas iš darbinės pusės

b - sąlygos: 0°C, 1.013 hektopaskalių, sausas

4 lentelė: Perchlorintų dibenzofuranų koncentracija SiO<sub>2</sub> (nulinis pavyzdys: P 1.3, pats viršutinis sluoksnis: P 2.1, mišrus pavyzdys P 2.2)

Pavyzdžiai	P 1.3	P 2.1	P 2.2
PChDF/PChDD	ng/g	pg/g	pg/g
Tetra CDF suma	b	3,52	0,22
Penta CDF suma	b	5,63	0,41
Heksa CDF suma	b	8,16	0,64
Hepta CDF suma	0,004	6,13	0,51
Okta CDF	< 0,004	1,54	0,11
Tetra-bis Okta CDF suma	0,004	24,98	1,78
2378-Tetra CDF*	< 0,0009	0,148	0,010
12378-/12348-Penta CDFa	< 0,0014	0,483	0,035
23478-Penta CDF*	< 0,0014	0,372	0,033
123478-/123479-Heksa CDF*	< 0,0015	0,880	0,069
123678-Heksa CDF*	< 0,0015	1,187	0,099
123789-Heksa CDF	< 0,0015	0,070	0,004
234678-Heksa CDF	< 0,0015	0,816	0,084
1234678-Hepta CDF	0,0038	5,202	0,450
1234789-Hepta CDF	< 0,0009	0,123	0,010
Tetra CDD suma	b	0,14	
Penta CDD suma	b	0,49	0,03
Heksa CDD suma	b	0,70	0,05
Hepta CDD suma	b	1,09	0,12
Okta CDD	0,008	1,45	0,18
Tetra-bis Okta-CDD suma	0,008	3,87	0,38
2378-Tetra CDD*	< 0,0008	0,011	0,001
12378-Penta CDD*	< 0,0011	0,062	0,006
123478-Heksa CDD*	< 0,0023	0,041	0,004
123678-Heksa CDD*	< 0,0023	0,069	0,004
123789-Heksa CDD*	< 0,0023	0,043	0,004
1234678-Hepta CDD	< 0,0035	0,506	0,062
Tetra-bis Okta CDF/D suma	0,012	28,85	2,16
PChDF/D suma pagal NMI*	b	1,933	0,148
Sveikatos apsaugos ministerijos TE	< 0,0001	0,635	0,050
TE (NATO)	< 0,0001	0,639	0,053
TE (NATO)	0,0036	0,639	0,056

Jeigu nėra specialių paaiškinimų, sumų ir toksiškumo ekvivalentų duomenyse neatsižvelgiama į nerastus kongenerius ar homologines grupes.

5

a - kongeneriai, chromatografiniu metodu neatskirti ant SP-2331

b - nerasta

\*NMI - nuodingų medžiagų instrukcija.

10

5 lentelė: Toksiškumo ekvivalento faktorius 2378-tetrachlorbenzodioksinui, remiantis VFR Sveikatos apsaugos ministerijos, Berlynas, ir NATO Asociacijos/Šiuolaikinio mokslo kontrolės pasiūlymu

15

PChDF/D	Sveikatos apsaugos ministerija	NATO
2378-Tetra CDD	1,0	1,0
12378-Tetra CDD	0,1	0,5
123478-Heksa CDD	0,1	0,1
123678-Heksa CDD	0,1	0,1
123789- Heksa CDD	0,1	0,1
1234678-Hepta CDD	0,01	0,01
Okta CDD	0,001	0,001
2378-Tetra CDF	0,1	0,1
12378-Penta CDF	0,1	0,05
23478-Penta CDF	0,1	0,5
123478-Heksa CDF	0,1	0,1
123678-Heksa CDF	0,1	0,1
123789-Heksa CDF	0,1	0,1
234678-Heksa CDF	0,1	0,1
1234678-Hepta CDF	0,01	0,01
1234789-Hepta CDF	0,01	0,01
Okta CDF	0,001	0,001
Tetra CDD	0,01	0
Penta CDD	0,01	0

5 lentelės tęsinys

Heksa CDD	0,01	0
Hepta CDD	0,001	0
Tetra CDF	0,01	0
Penta CDF	0,01	0
Heksa CDF	0,01	0
Hepta CDF	0,001	0

5 Buvo skaičiuojami toksiškumo ekvivalentai, kuriuose koncentracijos buvo dauginamos iš atitinkamų TE (F) reikšmių ir po to sumuojama. Būtina atkreipti dėmesį į tai, kad į apskaičiuotas sumines reikšmes neįtraukiami 2378-Cl-pakeisti atitinkamų homologinių grupių kongeneriai.

10

6 lentelė: Perchlorintų dibenzofuranų ir dibenzodioksinų koncentracija neapdorotose dujose, nepraėjus katalizatoriaus sluoksnio (P 3.1-3); 0°C. 1.013 hektopaskalių, sausos, esant 11 % O<sub>2</sub>.

15

Perchlorinti dibenzofuranai	P 3.1	P 3.2	P 3.3
Perchlorinti dibenzodioksinais	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>
Tetra CDF suma	58,3	42,0	50,3
Penta CDF suma	56,1	47,1	49,7
Heksa CDF suma	27,5	27,0	37,0
Hepta CDF suma	15,9	16,1	17,4
Okta CDF	3,6	4,9	1,8
Tetra-bis Okta CDF suma	161,4	137,1	154,4
2378-Tetra CDF	1,61	1,55	1,78
12378-/12348-Penta CDFa	5,13	4,28	4,30
23478-Penta CDF	2,21	2,38	2,84
123478-/123479-Heksa CDFa	3,21	3,22	4,45
123678-Heksa CDF	3,40	3,49	4,75
123789-Heksa CDF	0,23	0,29	0,30
234678-Heksa CDF	1,94	3,03	3,42
1234678-Hepta CDF	12,57	12,07	14,13

7 lentelės tęsinys

Sveikatos apsaugos			
ministerijos TE	0,014	0,017	0,010
TE (NATO)	0,016	0,017	0,010
TE (NATO)	0,024	0,024	0,020

5 Jeigu nėra specialių paaiškinimų, sumų ir toksiškumo ekvivalentų duomenyse neatsižvelgiama į nerastus kongenerius ar homologines grupes.

a - kongeneriai, chromatografiniu būdu neatskiriami ant SP-2331,

b - nerasta.

10

8 lentelė: Duomenys apie perchlorintų dibenzofuranų ir dibenzodioksinų skilimo laipsnį, praėjus katalizatoriaus sluoksni (P 4.1-3)

Pavyzdžiai	P 4.1	P 4.2	P 4.3
Nuosėdų kiekis	%	%	%
Tetra CDF suma		99,83	99,94
Penta CDF suma	99,91	99,85	99,94
Heksa CDF suma	99,46	99,37	99,73
Hepta CDF suma	98,72	98,39	99,08
Okta CDF	91,11	92,65	< 95,00
Tetra-bis Okta CDF suma	99,56	99,32	99,73
2378-Tetra CDF	> 99,75	99,74	99,83
12378-/12348-Penta CDF <sup>a</sup>	99,84	99,81	99,88
23478-Penta CDF	99,64	99,71	99,85
123478-/123479-Heksa CDF <sup>a</sup>	99,13	99,35	99,69
123678-Heksa CDF	99,50	99,44	99,75
123789-Heksa CDF	> 98,70	> 97,59	>99,33
234678-Heksa CDF	98,09	98,61	99,21
1234678-Hepta CDF	98,84	98,48	99,19
1234789-Hepta CDF	98,25	97,29	97,50
Tetra CDD suma	b	b	b
Penta CDD suma	b	b	b



8 lentelės tęsinys

Heksa CDD suma	b	b	b
Hepta CDD suma	98,87	97,84	98,80
Okta CDD	93,70	92,94	95,09
Tetra-bis Okta CDD suma	97,91	97,74	98,67
2378-Tetra CDD	> 99,49	> 99,19	> 99,32
12378-Penta CDD	> 99,66	> 99,59	> 99,75
123478-Heksa CDD	> 97,00	> 98,89	> 97,55
123678-Heksa CDD	> 98,21	> 99,40	> 98,51
123789-Heksa CDD	> 97,97	> 99,35	> 98,47
1234678-Hepta CDD	98,02	97,59	91,80
Tetra-bis Okta CDF/D suma	99,23	98,93	99,48
Sveikatos ministerijos TE	99,65	99,93	99,78
TE (NATO)	99,57	99,95	99,79
TE (NATO)	99,36	99,89	99,58

5 Suminiuose kiekiuose ir toksiškumo ekvivalentuose (TE) neatsižvelgiama į nerastus kongenerius ar homologines grupes.

a - kongeneriai, chromatografiniu būdu neatskiriami ant SP-2331,

b - nerasta.

10

9 lentelė: Atskirų komponentų procentinis kiekis arba konversijos laipsnio įvertinimas

Komponentai	% įvedime	% išvedime	Viršutinis sluoksnis maks. % ant kat.	Vidutiniaiškai vid. % ant kat.	Konversijos %
Tetra CDF suma	100.00	0.07	4.21	0.26	99,67
Penta CDF suma	100.00	0.10	6.63	0.48	99.42
Heksa CDF suma	100.00	0.46	16.05	1.26	98.28
Hepta CDF suma	100.00	1.26	22.34	1.86	96.89
Okta CDF	100.00	9.06	32.61	0.00	90.94

9 lentelės tęsinys

Tetra-Ūkta CDF					
suma	100.00	0.45	9.93	0.71	98.84
2378 Tetra CDF	100.00	0.14	5.39	0.36	99.49
12378/12348					
Penta CDF	100.00	0.15	6.34	0.46	99.39
23478-Penta CDF	100.00	0.26	9.01	0.80	98.94
123478/123479					
Heksa	100.00	0.58	14.56	1.14	98.28
123678 Heksa CDF	100.00	1.74	18.51	1.54	96.71
123789 Heksa CDF	100.00	0.00	15.37	0.88	99.12
234678 Heksa CDF	100.00	1.26	17.51	1.80	96.93
1234678-Hepta					
CDF	100.00	1.15	24.15	2.09	96.77
1234789-Hepta					
CDF	100.00	2.37	16.40	1.33	96.30
Tetra CDD suma	100.00	0.00	1.74	0.00	100.00
Penta CDD suma	100.00	0.00	2.80	0.17	99.83
Heksa CDD suma	100.00	0.00	4.85	0.35	99.65
Hepta CDD suma	100.00	1.64	7.01	0.77	97.59
Okta CDD	100.00	6.13	7.84	0.97	92.90
Tetra-okta CDD					
suma	100.00	1.88	5.23	0.51	97.61
2378 Tetra CDD	100.00	0.00	0.15	0.00	100.00
12378 Penta CDD	100.00	0.00	2.78	0.27	99.73
123478-Heksa CDD	100.00	0.00	5.35	0.00	100.00
123678 Heksa CDD	100.00	0.00	5.22	0.00	100.00
123789 Heksa CDD	100.00	0.00	3.50	0.00	100.00
1234678 Hepta					
CDD	100.00	1.95	6.59	0.81	97.25
Tetra-okta CDF/D					
suma	100.00	0.78	8.86	0.66	98.56

5. Buvo nustatyta, kad neapdorotose dujose, esant 4,2 ng TE/m<sup>3</sup>, iš dujų pasišalina maždaug 99,67 % perchlorintų dibenzodioksinų ir dibenzofuranų. Ant katalizatoriaus

akumuliuojasi maždaug 0,7 %. Vidutiniškai 98,95 % suskyla oksidacijos procese. Atskirų komponentų analizė parodė, kad oksidacijos procese daugiausia skyla mažai chlorinti (o tuo pačiu ir labiau toksiški) junginiai iki  $Cl_6$ . Taip vadinamas Sevezo dioksinas (produkto pavadinimas kilęs iš Italijos miesto Sevezo pavadinimo) (2,3,7,8-tetrachlordibenzodioksinas) suskildavo visiškai. Galima daryti prielaidą, kad lemiamą reikšmę oksidacijos reakcijai turi  $SO_2$  kiekis (liekamasis kiekis) dūmų dujose. Pilnai gali būti, kad šiuo atveju  $SO_2$  reaguoja su  $H_2O_2$  per  $H_2SO_4$  stadiją, susidarant  $H_2SO_5$  (Karo rūgštis). Be to, buvo nustatyta, kad ant katalizatoriaus sluoksnio koncentruojasi  $H_2SO_4$ , kuri po to sąveikauja su vandenilio peroksidu, susidarant Karo rūgščiai. Karo rūgščių oksidačinis veikimas yra žymiai stipresnis už atitinkamą vandenilio peroksido veikimą ir jo pilnai pakanka dioksinams suskaidyti.

20 Nustatymui buvo naudojami šie matavimo metodai:

$SO_2$  UV-adsorbicija, firma Rozmaunt, Binoš serijos

25  $NO_x$  Chemoluminescencija, firma Rozmaunt, tipas 950 arba 951

30 Dioksinai: perchlorintų dibenzofuranų ir dibenzodioksinų analizei prieš reaktorių statydavo chromatografinę sistemą (MSD), o išeinančių iš reaktoriaus dujų sudėties analizei naudodavo sistemą HRGC/HRMS. Pavyzdžiai buvo imami XAD-įrenginio pagalba, standartas - C-1234-tetrachlordibenzodioksinas.

10 lentelė: Išmetamų dujų, susidarantių šukšlių deginimo įrenginiuose, valymas nuo perchlorintų dibenzofuranų ir dibenzodiodoksinų

Deginimo įrenginys	Išmetamų dujų valymas nuo aukščiausių junginių	Minėtų junginių koncentracija ng TE/m <sup>3</sup>	Išmetamų dujų kiekis m <sup>3</sup> /val	Nevalytos dujos	
				Išvalytos dujos	Išvalytos dujos
<b>Bandomieji įrenginiai</b>					
ŠDI Diusseldorf	Aktyvuotos anglies adsorberis (koksas)	2,4-2,7 <sup>1)</sup>	0,022-0,025	2000	
ŠDI Stapelfeld	Aktyvuoto kokso adsorberis	1,6-5,8 <sup>1)</sup>	0,026-0,079	100	
ŠDI Flestersteig	Aktyvuoto kokso adsorberis	0,6-1,0 <sup>1)</sup>	0,03-0,05	200	
SADI Simmering	Aktyvuoto kokso adsorberis	1,0-9,3 <sup>1)</sup>	0,05	200	
<b>Pramoniniai įrenginiai</b>					
SADI Menaich	Metodas, panaudojant papildomą džiovinimą, pridėdant aktyvuoto kokso	0,34-1,74 <sup>2)</sup>	0,011-0,022	17000	
ŠDI Neifarn	Metodas, panaudojant papildomą džiovinimą <sup>3)</sup>	nematavo	0,09	18000	
ŠDI Diusseldorf	Lydymo kokso/aktyvuoto kokso adsorberis	1-5 <sup>5)</sup>	0,14 <sup>1)</sup>	3x160000	
RZR Cherten	Lydymo kokso/aktyvuoto kokso adsorberis	1-5 <sup>5)</sup>	0,14 <sup>1)</sup>	70000	

LT 3041.B

24

- 1) Matavimai buvo atliekami nusodinus dulkes, halogenus ir sieros dioksida
  - 2) Praėjus garų generatorių
  - 3) Nenaudojant specialių priemonių, skirtų išmetamų dujų valymui nuo polichlorintų dibenzofuranų ir dibenzodioksinų
  - 4) Skaičiavimų duomenys
  - 5) Praėjus elektrofilitrą
- ŠDI - šiukšlių deginimo įrenginys  
SADI - specialių atliekų deginimo įrenginys
- Literatūros šaltinis: Teisinės reglamentacijos, o taip pat ir priemonės dioksinų bei furanų kiekiui apriboti. Prof. Lange, Berlynas, 1991.09.17/18 pranešimas (Miunchenas)

Išradimo metodą kur kas akivaizdžiau iliustruoja pateiktas 1 brėžinys. Įrenginio schemoje, pavaizduotoje šiame brėžinyje, yra šie sąlyginiai sutrumpinimai:

- 5 1 - išmetamų dujų padavimo iš šiukšlių deginimo įrenginio sistema, po praplovimo,
- 2 - kondensatorius vandens garų kiekio sumažinimui,
- 3 - kondensato išpylimas,
- 4 - kondensato išpylimas,
- 10 5 - kondensato išpylimas,
- 6 - elektrinis šildytuvas,
- 7 - reaktorius su nejudančiu stiklo sluoksniu,
- 8 - kondensato išpylimas,
- 9 - kondensato išpylimas,
- 15 10 - kondensato išpylimas,
- 11 - išpylimo įrenginys praplovimui ( $\text{HNO}_3$ ),
- 12 - kieto sluoksnio praplovimo sistema,
- 13 - plovimo cirkuliacijos siurblys
- P - slėgio matuoklis

20

25

30

35

## IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1.  $\text{NO}_x$  - turinčių išmetamų dujų valymo nuo halogenintų organinių junginių būdas, besiskiriantis tuo, kad atidirbusias dujas praleidžia per nejudantį arba pseudoskystą sluoksnį, esant kontaktui su Karo rūgštimi arba jos druskomis.
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad atidirbusias dujas jungia su  $\text{SO}_2$  ir praleidžia per nejudantį ar pseudoskystą sluoksnį, esant kontaktui su  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o Karo rūgštį gali gauti vietoje.
3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad atidirbusias dujas praleidžia per kietos medžiagos nejudantį ar pseudoskystą sluoksnį, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mišinį išpurškia ant kietos medžiagos.
4. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad kietą medžiagą, prieš paduodant ją į atidirbusių dujų srautą, sudrėkina  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir ant jos užneša  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
5. Būdas pagal 1, 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad kietą medžiagą, prieš paduodant ją į atidirbusių dujų srautą, sudrėkina  $\text{H}_2\text{O}_2$  ir ant jos užneša  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
6. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad kietą medžiagą, prieš paduodant ją į atidirbusių dujų srautą, sudrėkina Karo rūgštimi ar jos druskos vandeniniu tirpalu.
7. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad ant kietos medžiagos, prieš paduodant ją į atidirbusių dujų srautą, išpurškia Karo rūgštį ar jos druskos vandeninį tirpalą.

27

