

(19)



(10) **LT 4858 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **4858**

(51) Int. Cl.⁷: **B01D 53/02**

(21) Paraiškos numeris: **99-149**

(22) Paraiškos padavimo data: **1999 12 20**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2001 06 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2001 11 26**

(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
Dainius PALIULIS, LT

(73) Patent savininkas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 2040 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

—

(54) Pavadinimas:

Oro valymo nuo sieros dioksido būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso adsorbciniam išlakų valymui nuo sieros dioksido ir gali būti panaudotas visur, kur skiriasi sieros oksidai: katilinių išlakų valymui, chemijos pramonėje, metalo lydymo pramonėje, statybos pramonėje, trąšų gamybos, lengvojoje pramonėje. Išradimo tikslas - efektyvesnio ir pigesnio oro valymo nuo sieros dioksido būdo pasiūlymas. Oras valomas nuo SO₂ su 6 mm diametro gamtiniu ceolitu, susidedančiu iš klinoptilolito ir mordenito mineralų, modifikuotu 4 % natrio karbonato tirpalu. Atidirbusio adsorbento regeneracija atliekama kaitinant ceolitą prie 250 - 300 °C temperatūros ir prapučiant karštu oru. Šis valymo būdas yra pigesnis dėl didesnio išvalymo laipsnio lyginant su gamtiniu ceolitu ir dėl pigaus kasamo gamtoje modifikatoriaus panaudojimo.

Išradimas priklauso adsorbciniam išlakų valymui nuo sieros dioksido ir gali būti panaudotas visur, kur skiriasi sieros oksidai: katilinių išlakų valymui, chemijos pramonėje, metalo lydymo pramonėje, statybos pramonėje, trąšų gamybos, lengvojoje pramonėje, ypač šis būdas tinka oro valymui nuo mažų sieros dioksido koncentracijų.

Sieros dioksidas yra toksiškas ir neigiamai veikia augalus, gyvūnus, bei sukelia metalo koroziją, todėl reikia orą valyti nuo jo.

Išradimo tikslas - efektyvesnio ir pigesnio oro valymo nuo sieros dioksido būdo pasiūlymas.

Žinomi dujų valymo nuo SO_2 būdai angliniais adsorbentais, puskoksiais ir kitais angliniais adsorbentais su adsorbento praplovimu vandeniu ir adsorbuoto SO_2 panaudojimu sieros rūgšties gamyboje arba praleidžiant dujų mišinį per adsorberį su dviem adsorbento sluoksniais: pirmas sluoksnis užpildytas silikageliu, sugeriančiu SO_3 , o antras sluoksnis užpildytas ceolitu, valančiu orą nuo SO_2 . Adsorbentus regeneruoja prapučiant karštu oru.

Žinomas oro valymo nuo SO_2 būdas, praleidžiant valomas dujas per vermikulitą modifikuotą neorganiniu reagentu, pvz.: kalio permanganatu arba kitais reagentais su adsorbento adsorbuotų dujų desorbcija. Valomos dujos yra praleidžiamos per sudrėkinto vermikulito sluoksnį, sugeriantį SO_2 . Duoto būdo trūkumas yra mažas išvalymo nuo SO_2 laipsnis, apytiksliai - 40 -45 %. Žinomas oro valymo nuo SO_2 būdas vermikulitu, paveiktu 10 % sieros rūgšties tirpalu. Šio būdo trūkumas yra brangus modifikatorius, nors šiuo atveju išvalymo laipsnis yra didesnis.

Adsorbento prototipas yra Rusijos patente Nr 219461, B01D53/02, 1968 m. aprašytas oro valymo būdas. Patente aprašomas oro valymas nuo azoto oksidų, o ne nuo sieros oksidų, tačiau kadangi abiejų oksidų savybės yra panašios, tik sieros oksidai yra aktyvesni todėl jis yra paimtas prototipu.

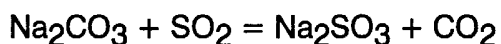
Jame yra naudojamas aktyvus aliuminio oksidas, kuris yra džiovinamas vakuume, kai temperatūra yra aukštesnė negu 90 °C, 2 valandas. Modifikavimui

naudojami 5 % įvairių medžiagų tirpalai: FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, PbSO_4 , KMnO_4 , $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, KClO_3 , $\text{NaClO}_2 + \text{NaOH}$, Na_2MoO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$, Na_2HPO_4 , Na_2O_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$, CuCl_2 , $\text{ICl}_3 + \text{NaOH}$. 50 ml 5 % kiekvienos iš minėtų medžiagų tirpalu yra užpilama 100 g aliuminio oksido, kuris po to yra džiovinamas vakuume prie 90 °C temperatūros ir juo užpildomas vamzdelis. Per vamzdelį yra leidžiami azoto oksidai, o po 1 valandos po prašokimo matuojama azoto oksidų koncentracija. Labiausiai efektyvūs modifikatoriai yra - FeSO_4 , Na_2O_2 ir NaClO_2 .

Jų trūkumas yra tas, kad šios modifikavimui naudojamos efektyviausios medžiagos yra brangios. Patente aprašyto būdo trūkumas yra brangaus adsorbento (silikagelio, aliumogelio) modifikuoto įvairiomis medžiagomis panaudojimas.

Išradimo tikslas - valymo proceso atpiginimas ir valymo efektyvumo padidinimas.

Užsibrėžtas tikslas pasiekiamas praleidžiant dujas per modifikuotą Na_2CO_3 tirpalu gamtinį ceolitą. Kadangi natrio karbonatas yra kasamas gamtoje, šilto klimato juostoje, jis yra pigus. Modifikuojamos medžiagos koncentraciją apsprendžia tai, kad modifikavimui naudojama medžiaga turi ištirpti vandenyje. Jeigu naudojamas didelės koncentracijos tirpalas, adsorbento poros yra padengiamos storu modifikuojamos medžiagos storu ir adsorbcija daugiausiai vyksta tik adsorbento paviršiuje, dėl to sumažėja valymo efektyvumas, o jeigu naudojamas labai mažos koncentracijos modifikuojamos medžiagos tirpalas - stebimas mažas valymo padidėjimo efektas, dėl to modifikavimui naudojamo tirpalo koncentracija yra 4 %. Dujų valymo nuo sieros dioksido proceso metu temperatūra siekia 20 - 100 °C. Reaguojant modifikuotam ceolitui su SO_2 vyksta reakcija:



Taigi oro išvalymo nuo sieros dioksido efektyvumas padidėja dėl to, kad po sorbento modifikacijos padidėja adsorbento sorbcinis imlumas, kai adsorbentas yra nemodifikuotas, sieros dioksidas daugiausiai adsorbuojamas dėl fizikinės adsorbcijos, o modifikavus adsorbentą padidėja cheminės adsorbcijos įtaka.

Gamtinis ceolitas, susidedantis iš klinoptilolito ir mordenito mineralų, pasirinktas adsorbciniam oro valymui, nes jis yra pigus, kadangi yra kasamas gamtoje, be to, jis yra chemiškai atsparus rūgščių poveikiui ir dėl to gali būti daug kartų panaudotas oro valymui.

Gamtinio ceolito savybės:

Tankis	2,3 g/cm ³
Lyginamasis paviršius	apie 30,0 m ² /g
Gardelės porų tūris	14 %.

Adsorbentą ruošia tokiu būdu. Ceolitas iš Skirnicos telkinio prasijojamas per 5 mm sietelį. Gaunamos dvi frakcijos, iš kurių viena praeina per sietelį, o kita lieka ant sietelio. Ant sietelio likusi frakcija toliau sijojama per 7,0 mm sietelį ir gaunamos dvi frakcijos, iš kurių viena praeina per sietelį, o kita lieka ant sietelio. Pro sietelį praėjusios frakcijos vidutinis diametras yra 6 mm. Ši frakcija ir naudojama eksperimente.

Labai svarbu, kad adsorbento dalelės būtų tam tikro dydžio. Yra žinoma, kad kuo mažesnės adsorbento dalelės yra naudojamos oro valymui, tuo pasiekiamas didesnis valymo laipsnis, nes mažesnių dalelių yra didesnis adsorbento savitasis paviršius, kurio plotas įtakoja valymo laipsnį, tačiau, kai naudojamos mažo diametro dalelės gaunamas didelis hidrodinaminis pasipriešinimas, kurio įveikimui reikalingos energetinės sąnaudos, todėl pasirenkamas adsorbento dalelės yra optimalaus 6 mm diametro.

Ceolitas paruošiamas valymui, kaitinant jį prie 250 - 270 °C temperatūros 4 h atvėsinaamas eksikatoriuje ir laikomas modifikuojamos medžiagos tirpale 24 h, o vėliau jis yra džiovinamas prie 100 - 105 °C temperatūros 4 h.

Adsorbento regeneracija atliekama kaitinant ceolitą prie 250 - 300 °C ir prapučiant karštu oru. Iškaitinus jis yra atvėsintas ir plaunamas vandeniu. Valymo procesas atliekamas nejudančio tipo adsorberyje. Oro valymo nuo SO₂ modifikuotu ir nemodifikuotu gamtiniu ceolitu tyrimų rezultatai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Oro valymo nuo SO₂ modifikuotu ir nemodifikuotu gamtiniu ceolitu tyrimų rezultatai

Eilės Nr.	Sluoksnių storis, cm	SO ₂ koncentracija prieš valymą, mg/m ³	Išvalymo laipsnis, be modifikatoriaus, %	Išvalymo laipsnis, su modifikatoriumi, %
1	3	7,0	40,0	46,4
2	3	7,0	37,1	43,6
3	3	7,0	34,5	42,0
4	6	10,0	47	56
5	6	10,0	42	52,5
6	6	10,0	39	49,5
7	9	15,0	57	67,4
8	9	15,0	55,1	65,5
9	9	15,0	50,5	63

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Oro valymo nuo SO_2 būdas, naudojant adsorbentą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oro valymui naudoja 6 mm diametro gamtinį ceolitą, susidedantį iš klinoptilolito ir mordenito mineralų.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad gamtinį ceolitą modifikuoja 4 % Na_2CO_3 koncentracijos tirpalu.