

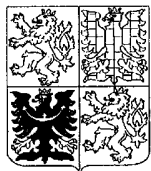
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4348

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.05.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **26.05.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9800401**

(33) Země priority: **BE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/BE99/00063**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/61373**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 01 F 11/02

B 01 D 53/40

B 01 D 53/68

B 01 D 53/50

(71) Přihlašovatel:

S. A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT,
Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE;

(72) Původce:

Laudet Alain, Namur, BE;
Descamps Gérard, Grez-Doiceau, BE;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Extrudovaný výrobek obsahující hašené vápno a
způsob jeho výroby**

(57) Anotace:

Extrudovaný výrobek tvaru válce s průměrem základny do 30 mm, obsahující více než 50 % hmotn. hašeného vápna, jehož dalšími složkami jsou pojivo zvolené ze skupiny sestávající z bentonitu, montmorillonitu, kaolinitu, cementu, kalcinované sádky, hlinítanu vápenatého nebo ze směsi těchto materiálů a plastifikátor zvolený ze skupiny sestávající z polysacharidů, přírodní nebo syntetické celulózy, polyvinylpyrrolidonu, polyethylenu, vinylethylenu, vinylických polymerů, nebo směsi těchto materiálů. Tento extrudovaný výrobek může dále obsahovat aktivní uhlí, hnědouhelný koks, zeolit nebo směs těchto látek. Způsob zahrnuje kroky mísení hašeného vápna za sucha s pojivem a plastifikátorem, postupné přidávání vody do této směsi za vzniku extrudovatelné pasty, extruze této pasty, sušení a kalcinace extrudovaného výrobku při kalcinační teplotě vyšší než teplota rozkladu plastifikátoru a nižší než teplota rozkladu hašeného vápna.

CZ 2000 - 4348 A3

Extrudovaný výrobek obsahující hašené vápno a způsob jeho výroby

Předmět vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je extrudovaný výrobek obsahující hašené vápno.

Dosavadní stav techniky

Výrobky uvedeného typu, získávané extruzí pasty z hašeného vápna a organické látky, jako alkoholu typu methylalkoholu, roztoku získaného alkoholovým kvašením nebo roztoku ligninsulfonátu, jsou známy z dosavadního stavu techniky. Takto získané jsou potom sušeny na vzduchu nebo v sušičce, při kterém dochází k odpařování organické látky a potom jsou případně tříděny (viz abstrakt č. 85-149035 referátové služby Derwent z dokumentu JP-A-60081021, a abstrakt č. 84-252992 referátové služby Derwent z dokumentu JP-A-59152219). Tyto výrobky, určené pro hnojení půd, se v přítomnosti vlhkosti rozpadají a tím dochází k jejich co nejdokonalejšímu rozptýlení v půdách, které jsou ošetřovány. Proto tyto výrobky nemají vysokou strukturní mechanickou pevnost a jejich odolnost proti vodě je pokud možno co nejnižší.

Dále je známo, že plyny, zvláště plynné spalniny, je možno čistit pomocí hydroxidu vápenatého.

Bylo například navrženo smísit zeolit, sepiolit nebo bentonit, hašené vápno a koloidní oxid křemičitý, jako pojivo, tuto směs granulovat a použít suché granule jako neutralizační ma-

teriál pro kyselé plyny (viz JP-62071534 a JP-61293546). Nevýhodou těchto výrobků je značně nízký obsah vápna a nedostatečná mechanická pevnost.

Bylo rovněž navrženo smísit aktivní uhlí, vápno a poléťavý popílek nebo sopečný popel a aglomerací této směsi získat částčky určené k desulfurizaci spalných plynů (viz dokument USA-4 230 460). K témuž účelu byly vyrobeny aglomerací lignitového popela a hydroxidu vápenatého pelety (viz EP-A-0 307 928). Tyto výrobky jsou obecně určeny ke přímému uvádění do spalovací komory, hlavně pro desulfurizaci paliv obsahujících síru.

Podle jedné z technik, známé jako čištění za sucha, byla navržena úprava plynů obsahujících kyseliny za použití hydroxidu vápenatého aglomerovaného ve formě zrn jakéhokoliv tvaru. Spalné plyny jsou prováděny přes stacionární nebo fluidní lože těchto zrn (BE-A-1 000 726). Tato úprava vyžaduje vedení plynů přes lože zrn hydroxidu vápenatého při vysokých teplotách, zvláště při teplotách v rozmezí 150 až 350°C.

V abstraktu č. 83-779759 referátové služby Derwent z dokumentu JP-A-58143837 je uveden popis výrobků získaných granulací směsi hašeného vápna, vápence a vody, které jsou po vysušení používány pro čištění plynů obsahujících vysoké koncentrace SO_2 a obsahujících případně i halogenované látky.

V dokumentu WO-A-97/14650 bylo navrženo použití prášku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s vysokým objemem pórů a s vysokým specifickým povrchem pro čištění spalných plynů. Tento prášek je injikován do spalného plynu, přičemž optimalizace řízení spotřeby $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je obtížná a je třeba, aby na výstupu plynu z provozu bylo filtrační zařízení. zachycující látky vznikající při desulfurizaci. Řízení spotřeby vápna záleží na obsahu nečistot v plynu, který je čištěn. Tento obsah se zvláště například u plynů vznikajících při spalování komunálních odpadů velmi výrazně mění. V důsledku toho je prostředek na bázi hašeného vápna buď injikován v přebytku k obsahu SO_2 v čištěných plynech, aby by-

ly zachycena náhlá výrazná zvýšení koncentrace SO_2 , nebo je tento prostředek injikován ve množstvích odpovídajících střednímu obsahu SO_2 v čištěných plynech a existuje riziko, že při zmíněných náhlých zvýšeních koncentrace SO_2 dojde k jeho úniku.

Konečně je známo použití stacionárního lože materiálu tvořeného částicemi sférického tvaru nebo tvaru válců nebo kroužků na bázi oxidů hliníku, křemíku, vápníku a jiných kovů, pro čištění prachu spalného plynu (viz dokument US-A-4 042 352). V tomto dokumentu však nejsou uvedeny podrobnosti, týkající se vztahu složení těchto výrobků nebo jejich výroby.

Podstata vynálezu

Jedním z cílů tohoto vynálezu je řešení problémů čištění plynů, zvláště odpadních plynů, za současného vyřešení problémů spojených s použitím vápna ve formě prášku nebo aglomerátů.

Pro řešení těchto problémů poskytuje tento vynález extrudovaný výrobek obsahující hašené vápno ve formě kalcinovaného extrudátu, obsahujícího alespoň jedno pojivo schopné odolávat teplotě používané při kalcinaci extrudovaného výrobku.

Slovní spojení "kalcinovaný extrudát", jak je používáno v tomto vynálezu, znamená výrobek, který po extruzi dosáhl kalcinační teploty. Slovní spojení "kalcinační teplota" znamená teplotu vyšší je teplota prostého sušení, přičemž tato teplota prostého sušení je teplota, při níž je odstraňována vlhkost z výrobku. Obecně se při kalcinační teplotě alespoň jedna chemická složka, přítomná ve výchozím materiálu, například plastifikátor, jehož účelem je usnadňovat extruzí, rozkládá a v kalcinovaném extrudátu podle tohoto vynálezu tato složka není dále obsažena.

Výhodou takového extrudátu je, že v kalcinovaném stavu, kdy vápno a pojivo společně vytvářejí mechanicky robustní a poréz- ní strukturu, která na jedné straně odolává rozdrčení a otěru a která se na druhé straně nerozkládá v přítomnosti vody. Při použití této formy je možno připravit z extrudátů lože, přes které mohou čištěné plyny procházet bez toho, že by docházelo k zacpávání tohoto lože a bez nutnosti profoukávání lože, a které je schopno zachycovat jemné částice vznikající při čištění. Použití absorbentu ve formě extrudátů umožňuje dále úplné vyčerpání absorbentu před jeho výměnou.

Jako vhodná pojiva je možno zmínit látky tvrdnoucí působením vody, zvláště cement, kalcinovanou sádku nebo hlinitan vápenatý. Je možno si rovněž představit použití hlinitokřemičitanů jako je bentonit, montmorillonit nebo kaolinit. Preferovány jsou hlinitokřemičitany, které jsou neobtnavé, nebo které vodou bobtnají pouze mírně. Možné by bylo rovněž použití směsí těchto různých materiálů.

Kalcinovaný extrudovaný výrobek s výhodou obsahuje alespoň 50 hmotn.%, výhodněji alespoň 80 hmotn.%, ještě výhodněji 85 hmotn.% nebo dokonce 90 hmotn.% a více hašeného vápna. Obsah vápna ve výrobku je tak optimální při zachování výtečné reaktivity vápna a dlouhé životnosti absorbentu.

Podle jednoho provedení tohoto vynálezu je výrobek poskyto- ván ve formě válců s délkou jedno- až šestinásobku jejich průměru, s výhodou s délkou dvojnásobku až čtyřnásobku jejich průměru a s průměrem základny 1 až 30 mm. Tyto tvary a velikosti umožňují u stacionárního nebo pohyblivého lože výtečný výtěžek na jednotku rychlosti proudění plynu.

Podle zlepšeného provedení tohoto vynálezu, vykazuje výrobek při stejných provozních podmínkách stupeň zachycení SO_2 , HCl nebo HF podobný jako hašené vápno v práškovitém stavu. Při řešení problémů spojených s práškovitou formou, není čistící schopnost prášků zformovaných do kalcinovaného extrudovaného

výrobku nežádoucím způsobem ovlivněna, nebo je takto ovlivněna pouze velmi malou měrou.

Jiná provedení výrobku podle tohoto vynálezu jsou uvedena v připojených patentových nárocích.

Tento vynález také se týká způsobu přípravy extrudovaného výrobku podle tohoto vynálezu.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy spočívající v míšení hašeného vápna, zmíněného pojivo a plastifikátoru, v postupném přidávání vody do této směsi za vzniku extrudovatelné pasty, extruze této pasty, kterou se získá zmíněný extrudovaný výrobek a v sušení a kalcinaci sušeného extrudovaného výrobku při kalcinační teplotě vyšší než teplota rozkladu plastifikátoru a nižší než teplota rozkladu hašeného vápna.

Tento způsob má tu výhodu, že je při něm používán plastifikátor, který usnadňuje extruzi připravené směsi, přičemž je možné úplné odstranění této látky z konečného výrobku, jakož i dokonalé odstranění vody z konečného výrobku. Získává se tedy výrobek, který je mechanicky velmi pevný, ale zároveň extrémně porézní a vysoce odolný proti rozkladu vodou. Kalcinační teplota může s výhodou být v rozmezí 150 až 350°C, s výhodou 200 až 300°C, zvláště výhodně 250°C.

Podle výhodného provedení tohoto vynálezu se jako plastifikátoru používá aditivum zvolené ze skupiny sestávající z polysacharidů, přírodní nebo syntetické celulózy, derivátů celulózy, polyvinylpyrrolidonu, derivátů polyethylenu nebo vinylických polymerů, nebo ze směsí těchto materiálů.

Podle zlepšeného provedení tohoto vynálezu je součástí způsobu podle tohoto vynálezu přidání aktivního uhlí, hnědouhelného koksu, zeolitu nebo směsí těchto materiálů do suché směsi. Extrudovaný výrobek potom umožňuje čištění spalných plynů od dioxinů, furanů a jiných typických stopových nečistot. S výhodou se používá hašené vápno, které samo o sobě má výjimečné absorpční vlastnosti při absorbování SO₂, HCl a HF, jako

jsou tyto vlastnosti popsané zvláště v dokumentu WO-A-97/14650.

Tento vynález se také týká použití extrudovaného výrobku při úpravě plynů a par. Může být použito stacionární lože, umístěné za spalovací komorou a obsahující předem určené množství extrudovaného výrobku podle tohoto vynálezu. Toto uspořádání může být použito po běžném čištění plynů práškem, a po něm může následovat filtrační stacionární lože určené pro zachycení krátkodobých extrémně vysokých koncentrací SO_2 , HCl nebo HF v čištěných plynech. Toto uspořádání vede k podstatně nižším spotřebám práškovitého vápna, než jsou běžné spotřeby při daných koncentracích SO_2 , HCl nebo HF v čištěných plynech.

Může být rovněž použito pohyblivé lože, které se například pohybuje směrem dolů působením přitažlivosti. Čištěné plyny se pohybují ve směru proti pohybu lože a na spodní části lože dochází k plynulému odstraňování materiálu, jehož absorpční síla byla vyčerpána. V tomto případě je možné se obejít bez použití čištění práškem a drahého filtračního zařízení, které musí být často vyměňováno.

Vynález bude nyní podrobněji vysvětlen za použití příkladů, jejichž účelem není předmět tohoto vynálezu omezit.

Příklady provedení vynálezu

Hašené vápno použité v dále uvedených příkladech je hašené vápno s vysokým specifickým povrchem ($> 40 \text{ m}^2/\text{g}$), s vysokou desorpcí dusíku ($> 0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Získané extrudované výrobky byly podrobeny zkouškám. Podmínky měření a zkoušek, které byly použity jsou specifikovány dále.

Měření odolnosti proti rozdrčení

Válcovité extrudáty jsou individuálně podrobeny vzrůstajícímu zatížení až dojde k jejich rozdrčení. Stanoví se síla v okamžiku rozdrčení v newtonech. Tato měření jsou prováděna za použití automatických lisů, vybavených pohyblivým pístem. Výsledky, vyjádřené v N/mm, odpovídají průměru naměřených hodnot u 10 až 20 válců, dělených průměrnou délkou těchto válců.

Extrudovaný výrobek má s výhodou odolnost proti rozdrčení alespoň 8 N/mm.

Měření odolnosti proti otěru

Vzorek válcovitých extrudátů o hmotnosti 100 g se ponechá otáčet ve válcovitém bubnu o průměru 305 mm a délce 260 mm, který se otáčí okolo své osy rychlostí 55 ot./min.

Po ukončení této zkoušky, t.j. po přibližně 1500 otáčkách, se stanoví obsah částecek o velikosti nižší než 850 μm v procentech.

Odolnost proti otěru je s výhodou nižší než 15%.

Zkouška s vroucí vodou

15 extrudátů se ponoří po dobu 15 minut do vroucí vody. Zjistí se počet extrudátů, které odolaly zkoušce, a výsledek se vyjádří jako podíl extrudátů, které nepraskly nebo se nerozpadly v procentech.

S výhodou je odolnost proti vroucí vodě alespoň 85%.

Měření objemu pórů pomocí tetrachlormethanu

Vzorek extrudovaných válců o hmotnosti 50 g se ponoří po dobu dvou minut do tetrachlormethanu vařícího se pod zpětným chladičem. Po ochlazení a zfiltrování se určí hmotnost tetra-

chlormethanu, který vnikl působením kapilárních sil do pórů, a tím objem absorbované kapaliny. Výsledky se vyjádří v cm^3/g pevné látky.

S výhodou je objem pórů stanovený tímto měřením s tetra-chlormethanem vyšší než $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Stanovení specifického povrchu (BET) a objemu pórů (BJH)

Specifický povrch se stanoví z dusíkové absorpční isothermy (vícebodová BET metoda). Objem pórů se vypočte metodou BJH při desorpci dusíku za počátečního relativního tlaku 0,95 (rozměry pórů 2 až $100 \mu\text{m}$). Tato měření jsou prováděna pomocí přístroje Micromeretics ASAP 2010.

S výhodou je objem pórů vyšší než $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ a specifický povrch je vyšší než $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

Příklad 1

13,3 kg hašeného vápna, 0,7 kg bentonitu (Bentonit C2 T vyráběný firmou Société Francaise des bentonits et dérivés) a 0,014 kg methylhydroxyethylcelulózy (Tylose MH 15000 P6, výrobce firma Hoechst) jsou míšeny za sucha po dobu deseti minut v mísicím zařizení "Z". Potom se při st  l  m míchání postupn   během deseti minut přidá 5,1 l vody a vznikl   pasta se následně extruduje pomocí extrudéru vyrobeného firmou Alexander Werke na extrudáty tvaru válců s p  r  m  rem 3,2 mm a p  r  m  rnou délkou 6 mm.

Extrudáty válcovitého tvaru se suší po dobu 3 hodin při 110°C a potom se kalcinují po dobu 3 hodin při 250°C .

Vlastnosti kalcinovaných extrudátů jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1

odolnost proti rozdrčení	10,5 N/mm
odolnost proti otěru	8,9%
zkouška s vroucí vodou	100%
objem pórů (CCl ₄)	0,3 cm ³ /g
specifický povrch	33 m ² /g
objem pórů metodou BJH	0,22 cm ³ /g

Je zřejmé, že tyto extrudáty vykazují velmi dobrou mechanickou pevnost a jsou odolnost proti vodě při zachování řádově stejného specifického povrchu a objemu pórů jako u prášku použitého jako výchozí materiál.

Příklad 2

13,3 kg hašeného vápna, 0,7 kg cementu na bázi hlinitanu vápenatého (SECAR 71, výrobek firmy Lafarge) a 0,014 kg methylhydroxyethylcelulózy (Tylose MH 15000 P6, výrobek firmy Hoechst) se míchá za sucha po dobu deseti minut v mísicím zařízení "Z". Potom se při stálém míchání postupně během deseti minut přidá 5,7 l vody a vzniklá pasta se následně extruduje pomocí extrudéru vyrobeného firmou Alexander Werke na extrudáty tvaru válců s průměrem 3,2 mm a průměrnou délkou 6 mm.

Extrudát válcovitého tvaru se suší po dobu 3 hodin při 110°C a potom se kalcinuje po dobu 3 hodin při 250°C.

Vlastnosti kalcinovaných extrudátů jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2

odolnost proti rozdrčení	10,6 N/mm
odolnost proti otěru	10,4%
zkouška s vroucí vodou	100%
objem pórů (CCl_4)	0,37 cm^3/g
specifický povrch	34 m^2/g
objem pórů metodou BJH	0,240 cm^3/g

Schopnost těchto extrudátů válcovitého tvaru pohlcovat SO_2 byla laboratorně měřena tímto způsobem: Vzorek o hmotnosti odpovídající 4,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se umístí v válcovitém reaktoru o průměru 35 mm. Plyn obsahující 3000 Vpm SO_2 , s obsahem vlhkosti 8 % a teplotou 300°C , se následně provádí přes takto vytvořené absorbentové lože po dobu 6 hodin. Rychlost proudění plynu je 90 l/h, takže množství SO_2 , procházející přes toto lože je stechiometricky ekvivalentní množství, kterým se přemění všechn hydroxid vápenatý na síran vápenatý.

Koncentrace SO_2 na vstupu do reaktoru a na výstupu z reaktoru se měří pomocí čidla citlivého na infračervené záření. Stupeň zachycení se vypočte z následujícího vztahu:

$$(A-B) \times 100/A$$

kde A je celkové množství SO_2 , které vstoupilo během časového intervalu 6 hodin do reaktoru a B je celkové množství SO_2 , které během téhož šestihodinového časového intervalu z reaktoru vystoupilo.

Stupeň zachycení SO_2 pomocí extrudátů válcovitého tvaru, připravených postupem popsaným v tomto příkladu je 48% (hodnota blízká stupni zachycení čistým práškovitým hydroxidem vápenatým je při srovnatelných podmínkách zkoušky přibližně 55%).

Příklad 3

13,3 kg hašeného vápna, 0,7 kg kalcinované sádry běžné kvality a 0,014 kg methylhydroxyethylcelulózy (Tylose MH 15000 P6, výrobce firma Hoechst) jsou míšeny za sucha po dobu deseti minut v mísicím zařízení "Z". Potom se při stálém míchání postupně během deseti minut přidá 5,1 l vody a vzniklá pasta se následně extruduje pomocí extrudéru vyrobeného firmou Alexander Werke na extrudáty tvaru válců s průměrem 3,2 mm a průměrnou délkou 6 mm.

Extrudáty válcovitého tvaru se ponechají po dobu 24 hodin při teplotě místnosti a potom se suší po dobu 3 hodin při 110°C a kalcinují po dobu 3 hodin při 250°C.

Vlastnosti kalcinovaných extrudátů jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3

odolnost proti rozdrčení	9 N/mm
odolnost proti otěru	13,7%
zkouška s vroucí vodou	88%
objem pórů (CCl ₄)	0,36 cm ³ /g
specifický povrch	29 m ² /g
objem pórů metodou BJH	0,214 cm ³ /g

Příklad 4

13,3 kg hašeného vápna, 0,7 kg hlinitanu vápenatého (CA 25, výrobce firma Alcoa) a 0,014 kg methylhydroxyethylcelulózy (Tylose MH 15000 P6, výrobce firma Hoechst) jsou míšeny za sucha po dobu deseti minut v mísicím zařízení "Z". Potom se při stálém míchání postupně během deseti minut přidá 4,5 l vody a vzniklá pasta se následně extruduje pomocí extrudéru vyrobeného firmou Alexander Werke na extrudáty tvaru válců s průměrem 3,2 mm a průměrnou délkou 6 mm.

Extrudáty válcovitého tvaru se ponechají po dobu 72 hodin při teplotě místnosti a následně při 80°C po dobu 24 hodin. Potom se suší po dobu 3 hodin při 110°C a kalcinují po dobu 3 hodin při 250°C.

Vlastnosti kalcinovaných extrudátů jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4

odolnost proti rozdrčení	12 N/mm
odolnost proti otěru	12,2%
zkouška s vroucí vodou	100%
objem pórů (CCl ₄)	0,21 cm ³ /g

Příklad 5

13,3 kg hašeného vápna, 1,33 kg aktivního uhlí (GL 50, výrobce firma Norit), 0,7 kg bentonitu (Bentonit C2 T vyráběný firmou Société Francaise des bentonits et dérivés) a 0,014 kg methylhydroxyethylcelulózy (Tylose MH 15000 P6, výrobce firma Hoechst) jsou m   eny za sucha po dobu t  riceti minut v mísicím zařizení "Z". Potom se při st  l  m míchání postupn   během deseti minut přidá 5,1 l vody a vznikl   pasta se následně extruduje pomocí extrudéru vyrobeného firmou Alexander Werke na extrudáty válcovitého tvaru s p  m  rem 3,2 mm a p  m  rnou délkou 6 mm.

Extrudáty válcovitého tvaru se potom zah  v  j   po dobu 1 hodiny na teplotu 80°C. Potom se su   po dobu 3 hodin při 110°C a kalcinují po dobu 3 hodin při 250°C.

Vlastnosti kalcinovaných extrudátů jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5

odolnost proti rozdrčení	13,5 N/mm
odolnost proti otěru	6%
zkouška s vroucí vodou	100%
objem pórů (CCl ₄)	0,32 cm ³ /g

Příklad 6

13,3 kg hašeného vápna, 0,35 kg kalcinované sádry, 0,35 kg bentonitu (Bentonit C2 T vyráběný firmou Sociétés Francaise des bentonites et dérivés) a 0,014 kg methylhydroxyethylcelulózy (Tylose MH 15000 P6, výrobce firma Hoechst) jsou míšeny za sucha po dobu deseti minut v mísicím zařízení "Z". Potom se při stálém míchání postupně během deseti minut přidá 5,1 l vody a vzniklá pasta se následně extruduje pomocí extrudéru vyrobeného firmou Alexander Werke na extrudáty válcovitého tvaru s průměrem 3,2 mm a průměrnou délkou 6 mm.

Extrudáty válcovitého tvaru se potom zahřívají po dobu 1 hodiny na teplotu 80°C. Potom se suší po dobu 3 hodin při 110°C a kalcinují po dobu 3 hodin při 250°C.

Vlastnosti kalcinovaných extrudátů jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6

odolnost proti rozdrčení	9,5 N/mm
odolnost proti otěru	9,8%
zkouška s vroucí vodou	100%
objem pórů (CCl ₄)	0,38 cm ³ /g
specifický povrch	28 m ² /g
objem pórů metodou BJH	0,235 cm ³ /g

Stupeň zachycení SO_2 těmito extrudáty válcovitého tvaru měřený způsobem popsaným v příkladu 2 je 50%.

Schopnost pohlcovat HCl byla laboratorně měřena takto:

Vzorek o hmotnosti odpovídající 3,4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se umístí v válcovitém reaktoru o průměru 25 mm. Plyn obsahující 3000 Vpm HCl , s obsahem vlhkosti 8 % a teplotou 250°C , se následně provádí přes takto vytvořené absorbentové lože po dobu 6 hodin. Rychlost proudění plynu je volena tak, aby množství HCl procházející přes toto lože bylo stechiometricky ekvivalentní množství, kterým se přemění všechny hydroxid vápenatý na chlorid vápenatý. Koncentrace HCl na výstupu z reaktoru se měří absorbcí za snížené teploty a následujícím konduktometrickým stanovením.

Stupeň zachycení se vypočte z následujícího vztahu:

$$(A-B) \times 100/A$$

kde A je celkové množství HCl , které vstoupilo během časového intervalu 6 hodin do reaktoru a B je celkové množství HCl , které během téhož šestihodinového časového intervalu z reaktoru vystoupilo.

Stupeň zachycení je za shora popsaných podmínek zkoušky 44%

Příklad 7

Bylo připraveno 30 kg extrudátů válcovitého tvaru způsobem popsaným v příkladu 6.

Na zkušebním zařízení byla provedena srovnávací zkouška s porézním vápencem, který je obchodním produktem používaným k čištění plynů průchodem přes stacionární lože, jako absorbentem.

Toto zkušební zařízení sestává z komory, obsahující čtyři patra o průměru 35 cm, na kterých je umístěna vrstva absorben-

tu, přičemž v případě extrudátů válcovitého tvaru je na každém patře umístěno 5 kg absorbentu, v případě zrn vápence 10 kg absorbentu.

Na tuto komoru je připojen přívod průmyslového plynu obsahujícího přibližně 800 mg/Sm³ SO₂ (obsah kyslíku 18 %).

Teplota plynu je 65°C. Plyn prochází rychlostí 18 Sm³/h, postupně přes tato čtyři patra a po průchodu každým z těchto pater se stanovuje obsah SO₂.

Výsledky analýzy složení plynu po průchodu jednotlivými patry po jednohodinovém provozu jsou uvedeny v Tabulce 7.

Tabulka 7

	obsah SO ₂ (mg/Sm ³)			
	za prvním patrem	za druhým patrem	za třetím patrem	za čtvrtým patrem
extrudáty podle tohoto vynálezu	750	<10	-	-
vápenec	839	700	668	635

Je třeba zdůraznit, že tento vynález naprosto není omezen na uvedené příklady a že může být uskutečněno velké množství jeho modifikací aniž by došlo k odchýlení se od předmětu tohoto vynálezu definovaného v následujících patentových nárocích.

Je možno si například představit, že extrudovaný výrobek nemá pouze válcovitý tvar, ale jakýkoliv jiný extrudovatelný tvar, například tvar dutého válce, válce s drážkou, hranolu jakéhokoliv průřezu a podobně.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Extrudovaný výrobek obsahující hašené vápno, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tímto výrobkem je kalcinovaný extrudát obsahující alespoň jedno pojivo schopné odolávat teplotám kalcinace tohoto extrudovaného výrobku.

2. Extrudovaný výrobek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné pojivo je zvoleno ze skupiny sestávající z látek tuhnuoucích působením vody a z hlinitokřemičitanů.

3. Extrudovaný výrobek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné pojivo je zvoleno ze skupiny sestávající z bentonitu, montmorillonitu, kaolinitu, cementu, sádky, hlinitanu vápenatého nebo ze směsí těchto materiálů.

4. Extrudovaný výrobek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje alespoň 50 hmotn.%, s výhodou alespoň 80 hmotn.% a výhodněji alespoň 90 hmotn.% hašeného vápna.

5. Extrudovaný výrobek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje aktivní uhlí, hnědouhelný koks, zeolit nebo směs těchto látek.

6. Extrudovaný výrobek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má tvar válce jehož délka není menší než jeho průměr a je maximálně šestinásobkem, s výhodou z dvoj- až čtyřnásobkem jeho průměru, a tím, že tyto válce mají průměr základny 1 až 30 mm.

7. Extrudovaný výrobek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že za stejných provozních podmínek absorbuje SO_2 , HCl a HF obsažené ve směsích plynů podobně jako práškovité hašené vápno.

8. Extrudovaný výrobek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho odolnost proti rozdrčení je alespoň 8 N/mm a jeho odolnost proti otěru je nižší než 15 %.

9. Extrudovaný výrobek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho odolnost při zkoušce s vroucí vodou je alespoň 85 %, s výhodou alespoň 90 %.

10. Extrudovaný výrobek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho objem pórů vypočtený z desorpce dusíku je alespoň 0,05 cm³/g, s výhodou alespoň 0,1 cm³/g, výhodněji alespoň 0,2 cm³/g, že jeho specifický povrch je vyšší než 15 m²/g, s výhodou vyšší než 25 m²/g a výhodněji vyšší než 30 m²/g.

11. Způsob přípravy extrudovaného výrobku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jednotlivými jeho kroky jsou míšení hašeného vápna za sucha s alespoň jedním se zmíněných pojiv a s plastifikátorem, postupné přidávání vody do této směsi, kterým se získá extrudovatelná pasta, extruze této pasty za vzniku extrudovaného výrobku a sušení a kalcinace vysušeného extrudovaného výrobku při kalcinační teplotě vyšší než teplota rozkladu plastifikátoru a nižší než teplota rozkladu hašeného vápna.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako plastifikátor je použito aditivum zvolené ze skupiny sestávající z polysacharidů, přírodní nebo syntetické celulózy, derivátů celulózy, polyvinylpyrrolidonu, polyethyleny, vinylických polymerů, nebo směsí těchto materiálů.

13. Způsob podle patentových nároků 11 a 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho součástí je přidání aktivního uhlí, hnědouhelného koksu, zeolitu nebo směsi těchto látek ke zmíněné suché směsi.

14. Způsob podle kteréhokoliv z patentových nároků 10 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že používané hašené vápno má specifický povrch vyšší než $30 \text{ m}^2/\text{g}$, s výhodou vyšší než $40 \text{ m}^2/\text{g}$, a že objem pórů měřený na základě desorpce dusíku je vyšší než $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, s výhodou vyšší než $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15. Použití extrudovaného výrobku podle kteréhokoliv z patentových nároků 1 až 10, pro čištění of plynů a par.

16. Použití podle nároku 15, jehož součástí je vedení zmíněných plynů nebo par přes stacionární lože tvořené zmíněným extrudovaným výrobkem.

17. Použití podle nároku 15, jehož součástí je vedení zmíněných plynů nebo par proti pohybu pohyblivého lože tvořeného zmíněným extrudovaným výrobkem.