

(19)



(10) **LT 6434 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **6434**

(51) Int. Cl. (2017.01): **B01F 3/00**

(21) Paraiškos numeris: **2016 529**

(22) Paraiškos padavimo data: **2016-12-01**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2017-06-12**

(45) Patento paskelbimo data: **2017-08-10**

(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

Edita BALTRĖNAITĖ, LT

Valerija CHEMERYS, LT

(73) Patento savininkas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius-40, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

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

(54) Pavadinimas:

Bioanglies modifikavimo H₂O₂ vandeniniu tirpalu įrenginys

(57) Referatas:

Išradimas priklauso maišymo įrenginiams, konkrečiai – bioanglies, kuri naudojama katijoninių metalų adsorbicijai iš vandeninės terpės, modifikavimo įrenginiams. Išradimo tikslas – aktyvinti bioanglies paviršių ir tokiu būdu pagerinti bioanglies savybes adsorbuoti katijoninius metalus. Įrenginys suteikia galimybę padidinti bioanglies modifikavimo proceso efektyvumą dėl reguliuojamo bioanglies maišymo H₂O₂ 10 % vandeniniame tirpale. Įrenginys sudarytas iš dviejų talpų (4) ir (12), maišyklės (17) ir H₂O₂ vandeninio tirpalo reguliuojamo padavimo ir nuvedimo sistemų (10) ir (22). Modifikavimo proceso efektyvumui palaikyti prie sukančio veleno (17) su šepetėliais (18) prijungtas elektros variklis (15). Siurblys (23) užtikrina H₂O₂ vandeninio tirpalo paėmimo iš talpos (12) ir padavimo į talpą (4) ciklo reguliavimą, o purkštuvas (10) tolygiai drėkina bioanglies (20) paviršių H₂O₂ vandeniniu tirpalu. Tokiu būdu, gauta bioanglis turi didesnį karboksilo grupių kiekį paviršiuje, kurios turi įtakos katijoninių metalų pašalinimui iš vandeninių tirpalų.

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas skirtas užteršto vandens valymo sričiai ir konkrečiai skirtas H_2O_2 tirpalu modifikuoto bioanglies-adsorbento gamybos įrenginiui.

TECHNIKOS LYGIS

Bioanglis, kaip porėta adsorbuojanti medžiaga, gali būti naudojama adsorbciniuose įrenginiuose, kuriuose potencialiai toksiški elementai atskiriami iš skystosios fazės. Bioanglis – tai kieta medžiaga, sudaryta iš anglies ir mineralinių medžiagų, pagaminta iš tvarių būdu gautos biomasės pirolizės būdu $350\text{--}1000^\circ\text{C}$ temperatūroje. Didele paklausa bioanglis pasižymi todėl, kad tam tikro panaudojimo atvejais (pvz., teršalų šalinime iš skystosios terpės, oro) ji gali būti naudojama vietoje aktyvintos anglies. Potencialiai toksiškų elementų adsorbcija, panaudojant bioanglį, yra iš esmės kontroliuojama metalų jonų tirpale ir deguonies turinčių funkcinių (hidroksilo ir karboksilo) grupių tarpusavio sąveika ant bioanglies paviršiaus. Karboksilo grupės yra silpnai rūgšties pagal savo prigimtį, ir šarminėse arba neutraliuose vandens tirpaluose turi neigiamą krūvį, kuris leidžia palankiai sąveikauti su katijonais.

Taip pat kaip ir su aktyvinta anglimi, daug įvairių bandymų buvo atlikta tam, kad būtų padidinta adsorbcinė geba metalams, panaudojant bioanglies paviršiaus aktyvavimą. Šių metodų atveju naudojamos stiprios rūgštys ir hidroksidai, t.y. fosforo rūgštis ir natrio hidroksidas. Dauguma šių metodų yra itin brangūs arba sąlygoja kenksmingų produktų susidarymą. Vandenilio peroksidas (H_2O_2) yra stiprus oksidatorius, kuris yra sąlyginai nebrangus. Jis yra tinkamas naudoti, modifikuojant bioanglies savybes adsorbuoti potencialiai toksiškus elementus iš vandeninių tirpalų. Įrenginys bioangliai modifikuoti H_2O_2 tirpalu yra ekonomiškai efektyvus ir aplinkosauginiu požiūriu saugus. Po panaudojimo H_2O_2 suskyla iki nekenksmingų produktų – vandens (H_2O) ir deguonies (O_2). Be to, bioanglies paviršiaus aktyvinimas 10% H_2O_2 vandeniniu tirpalu vyksta efektyviau, nes rūgštys, nors pačios yra oksidatoriai, sudaro druskas su skirtingomis medžiagomis, kurios gali užkimšti bioanglies poras; todėl aktyvinimo proceso metu mažiau potencialiai toksiškų elementų jonų bus adsorbuoti bioanglies porose, nes laisvų porų bus mažiau. Tyrimai rodo, kad bioanglies apdorojimas, panaudojant H_2O_2 , leidžia padidinti karboksilo grupių skaičių ir padidinti bioanglies katijonų adsorbcijos gebą.

Modifikacijos proceso trūkumu galima laikyti bioanglies nejudančia būsena tirpale. Tam, kad būtų išspręsta ši problema, yra būtina sukurti konstrukciją, kurį turi papildomą maišymo mechanizmą, o tai suteiks galimybę padidinti bioanglies ir tirpalo lietimosi paviršių.

Išradimo prototipas yra mentės tipo maišytuvas (Ukrainos patentas Nr. UA68310), kuris priklauso maišymo, emulgavimo ir dispergavimo skystoje aplinkoje hidrodinamiame kavitaciniame lauke įrenginių grupei. Įrenginį sudaro cilindrinis korpusas su kojelėmis, kuriame sumontuotas tuščiaviduris kvadrato formos skerspjuvio velenas, viršutine dalimi per specialią movą su elektros varikliu sujungtas su vibravimo mechanizmu. Vibravimo mechanizmas sudarytas iš plūduriuojančių menčių ir plūdės. Korpuso dangtyje įrengtas vandens tiekimo vamzdis, dugne įrengtas paruošto mišinio išleidimo vamzdis su sklende, šoninėje dalyje įmontuota kietosios frakcijos padavimo anga.

Minėto prototipo trūkumas bioanglies modifikavimo atveju yra tai, kad maišymo pabaigoje per apatinę sklendę yra išleidžiamas paruoštas kietų dalelių ir tirpalo mišinys. Kadangi kietos bioanglies dalelės netirpios H_2O_2 tirpale, tai išleidimo metu būtina atskirti kietą frakciją nuo H_2O_2 tirpalo. Svarbu ir tai, kad pavienės mentės ir plūdė tinkamai nesumaišo bioanglies vertikaloje plokštumoje. Be to, prototipo konstrukcija neleidžia tolygiai drėkinti bioanglies H_2O_2 tirpalu, kadangi iš pradžių įrenginys iki plūdės yra užpildomas vandeniu, ir tik tuomet per angą paduodama kietoji medžiaga (pvz., bioanglis) tiesiogiai į vandenį. Taip pat reikšmingas medžiagų imlumas dėl konstrukcijos sudėtingumo (įrengtų menčių, plūdės, dviejų vamzdžių), padidintos elektros energijos sąnaudos menčių sukimuisi, reikalingos maišymo procesui, apsunkina prototipo taikymą bioangliai modifikuoti H_2O_2 tirpalu.

IŠRADIMO ESMĖ

Išradimo tikslas – bioanglies paviršiaus aktyvinimas, siekiant pagerinti bioanglies adsorbcines savybes metalų katijonų adsorbcijai, tam taikant aktyvų bioanglies maišymą H_2O_2 tirpale ir specifinę įrenginio konstrukciją bei veikimo principą.

Modifikavimui naudojama 0,2-1,0 cm frakcijos lignoceliuliozės žaliavos bioanglis tam, kad būtų išvengta dalelių flotacijos ir, valant vandenį, išvengta vandens užtaršos smulkiomis dalelėmis, kurių dydis $<0,2$ cm. Bioanglies apdorojimas

H_2O_2 10 % vandeniniu tirpalu padidina katijonų mainų gebą 43 %, o tai paaiškina karboksilo grupių formavimąsi bioanglies paviršiuje, tokiu būdu didinant metalų katijonų adsorbciją. Bioanglies pakankamam įsotinimui tirpalu pasiekti ir optimaliam maišyklės veikimui užtikrinti, bioanglies ir H_2O_2 tirpalo santykis yra 1:3. Modifikavimo talpa užpildoma 4/5 tūrio: bioanglies tūris sudaro 1/5, o H_2O_2 tirpalo – 3/5 modifikavimo talpos tūrio.

Patobulintas bioanglies modifikavimo procesas sumaišymo dėka suteikia galimybę sukurti bioanglį su dideliu karboksilo grupių skaičiumi. Be to, metodas paprastas, ekonomišką, nereikalauja rankinio darbo. Įrenginį sudaro korpusas, maišyklės ir nuolatinio H_2O_2 tirpalo tiekimo ir šalinimo sistema. Modifikavimas yra paremtas bioanglies dalelių maišymu su H_2O_2 tirpalu. Eksperimentiškai nustatyta, kad didesnis kietosios medžiagos (bioanglies) įsotinimo efektyvumas reagentu pasiekiamas tada, kai kietosios medžiagos dalelės sumaišomos su reagentu, padidinant sąlyčio paviršių, o ne tada, kai tirpalas laikomas be maišymo. Maišymas yra vykdomas vertikaloje plokštumoje, naudojant lankstų veleną su šepetėliais, kuris sukamas elektros varikliu. Naudojant veleną su šepetėliais, yra padidinamas maišymosi efektyvumas, sumažėja medžiagų imlumas, konstrukcija tampa paprastesnė, sumažėja energijos sąnaudos, lyginant su atveju, kai yra naudojamos plūduriuojančios mentės. Tolygesniam bioanglies dalelių sudrėkinimui numatytas purkštukas. Be to, siurblys optimizuoja bendrą sistemos našumą, reguliuojant H_2O_2 tirpalo pertekliaus paėmimą iš modifikavimo talpos ir tiekiant šį tirpalą atgal į H_2O_2 tirpalo talpą. Po modifikavimo tirpalo perteklius grąžinamas į H_2O_2 tirpalo talpą, o bioanglis yra pašalinama per įrenginio šone esančią angą. Tirpalą reikia keisti po kiekvieno modifikavimo proceso.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

1 pav. pateikta bioanglies modifikavimo H_2O_2 vandeniniu tirpalu įrenginio schema.

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Įrenginį sudaro: 1 - H_2O_2 talpos dangtis, 2 - anga, 3 - H_2O_2 talpos korpusas, 4 - H_2O_2 talpa, 5 - kanalas, 6 - H_2O_2 pašalinimo kanalas, 7 - sklendė, 8 - dangtis, 9 - anga, 10 - purkštuvas, 11 - modifikuojančios talpos korpusas, 12 - modifikavimo talpa, 13 - ertmė, 14 - dangtis, 15 - elektros variklis, 16 - mova, 17 - besisukantis

lankstus velenas, 18 - šepetėliai, 19 - įvorė, 20 - bioanglis, 21 - filtras, 22 - žarna, 23 - siurblys.

Įrenginio veikimo principas

Besisukantis lankstus velenas 17 su šepetėliais 18, kuris yra pritvirtintas prie dangčio 14 flanšiniais sujungimais, yra horizontaliai įstatomas į bioanglies modifikavimo talpą 12 per korpuso 11 ertmę 13. Iš kitos pusės velenas 17 pritvirtinamas prie įvorės 19. Bioanglis 20 į modifikavimo talpą 12 paduodama pro angą 9 (talpa 0,2–1,0 cm frakcijos bioanglimi užpildoma iki 1/5 jos tūrio,) ir uždaroma dangčiu 8. Paruoštas H_2O_2 10 % vandeninis tirpalas įpilamas į H_2O_2 talpą 4 pro angą 2. Atidaroma sklendė 7, H_2O_2 tirpalas iš talpos 4 pro kanalą 5 tiekiamas į purkštuvą 10, kuris tolygiai drėkina bioanglį 20 modifikavimo talpoje 12. Įjungiamas elektros variklis 15 ir velenas 17 sukamas 20 aps/min. greičiu. Sukantis velenui 17 su šepetėliais 18, bioanglis sumaišoma su H_2O_2 tirpalu, maišymo laikas – apie 2 val. Purškiamo H_2O_2 tirpalo kiekis nustatomas taip, kad palaikytų bioanglies ir H_2O_2 tirpalo santykį 1:3. Šiame proceso etape modifikavimo talpa 12 yra užpildyta 4/5. Tam, kad H_2O_2 tirpalas talpoje 12 neviršytų santykio su modifikuojama bioanglimi 3:1, siurblys 23 dalinai išpumpuoja H_2O_2 tirpalą iš talpos 12 per filtrą 21 ir tirpalas pro žarną 22 tiekiamas atgal į talpą 4. Modifikavimo proceso metu elektros variklis 15 ir siurblys 23 veikia nepertraukiamai. Užbaigus modifikavimo procesą, elektros variklis 15 išjungiamas, sklendė 7 uždaroma, o visas H_2O_2 tirpalas išpumpuojamas iš talpos 12 į talpą 4. Tuomet siurblys 23 išjungiamas. Tam, kad modifikuota proceso metu bioanglis būtų išimta, dangtis 14 kartu su elektriniu varikliu 15 ir velenu 17 su šepetėliais 18 yra atjungiamas nuo korpuso 11 ir atidaromas. Modifikuota bioanglis 20 pašalinama iš talpos 12 per atsidariusią angą 13.

H_2O_2 tirpalas yra tinkamas tik vienkartiniam bioanglies modifikavimo procesui. Po modifikacijos, panaudotas tirpalas šalinamas per kanalą 6.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Įrenginys bioanglies modifikavimui, turintis talpą su maišymo velenu, sujungtu su elektros varikliu, kietos frakcijos padavimo angą, skysčio padavimo vamzdį, paruošto mišinio pašalinimo sklendę, besiskiriantis tuo, kad turi:

talpą (12) bioanglies (20) modifikavimui H_2O_2 vandeniniu tirpalu su anga (9) bioanglies (20) padavimui į modifikavimo talpą (12),

horizontalų lankstų maišymo veleną (17) su šepetėliais (18), išimamai įrengtą talpoje (12) ir skirtą modifikuojamos H_2O_2 vandeniniu tirpalu bioanglies (20) vertikaliam maišymui talpoje (12),

H_2O_2 vandeninio tirpalo talpą (4), įrengtą virš bioanglies (20) modifikavimo talpos (12), su anga (2) H_2O_2 vandeninio tirpalo įpylimui į talpą (4),

sklendę (7), įrengtą tarp H_2O_2 vandeninio tirpalo padavimo kanalo (5) ir H_2O_2 vandeninio tirpalo purkštuvu (10) talpoje (12),

žarną (22) su filtru (21), sujungiančią modifikuojamos bioanglies talpą (12) su H_2O_2 vandeninio tirpalo talpa (4),

siurbį (23) nepertraukiamam H_2O_2 vandeninio tirpalo cirkuliavimui žarna (22) iš bioanglies (20) modifikavimo talpos (12) į H_2O_2 vandeninio tirpalo talpą (4), iš kur jis vėl purkštuvu (10) išpurškiamas į talpą (12);

ertmę (13) su dangčiu (14) modifikuotos H_2O_2 vandeniniu tirpalu bioanglies (20) pašalinimui iš talpos (12).

2. Įrenginys pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad velenas (17) yra horizontaliai įtvirtintas talpoje (12) dangčiu (14), prisukamu prie talpos (12) korpuso (11), ir įvore (19).

3. Bioanglies modifikavimo būdas, papildomai aktyvuojant jos paviršių ir tuo padidinant bioanglies adsorbcinę gebą metalams, besiskiriantis tuo, kad

1/5 talpos (12) per angą (9) užpildo 0,2-1,0 cm frakcijos modifikavimui skirta bioanglimi (20),

atidaro sklendę (7) ir purkštuvu (10) pripila į talpą (12) su bioanglimi (20)

H₂O₂ 10% vandeninio tirpalo santykiu su bioanglimi (20) 3:1,

įjungia elektros variklį (15) ir bioanglį (20) velenu (17) su šepetiais (18) vertikaliai maišo su H₂O₂ 10% vandeniniu tirpalu,

nepertraukiamai siurblio (23) pagalba cirkuliuoja H₂O₂ vandeninį tirpalą žarna (22) iš modifikavimo talpos (12) į H₂O₂ vandeninio tirpalo talpą (4) ir purkštuvu (10) purškia jį ant maišomos bioanglies (20), neleisdamas viršyti bioanglies (20) ir H₂O₂ vandeninio tirpalo santykį 1:3,

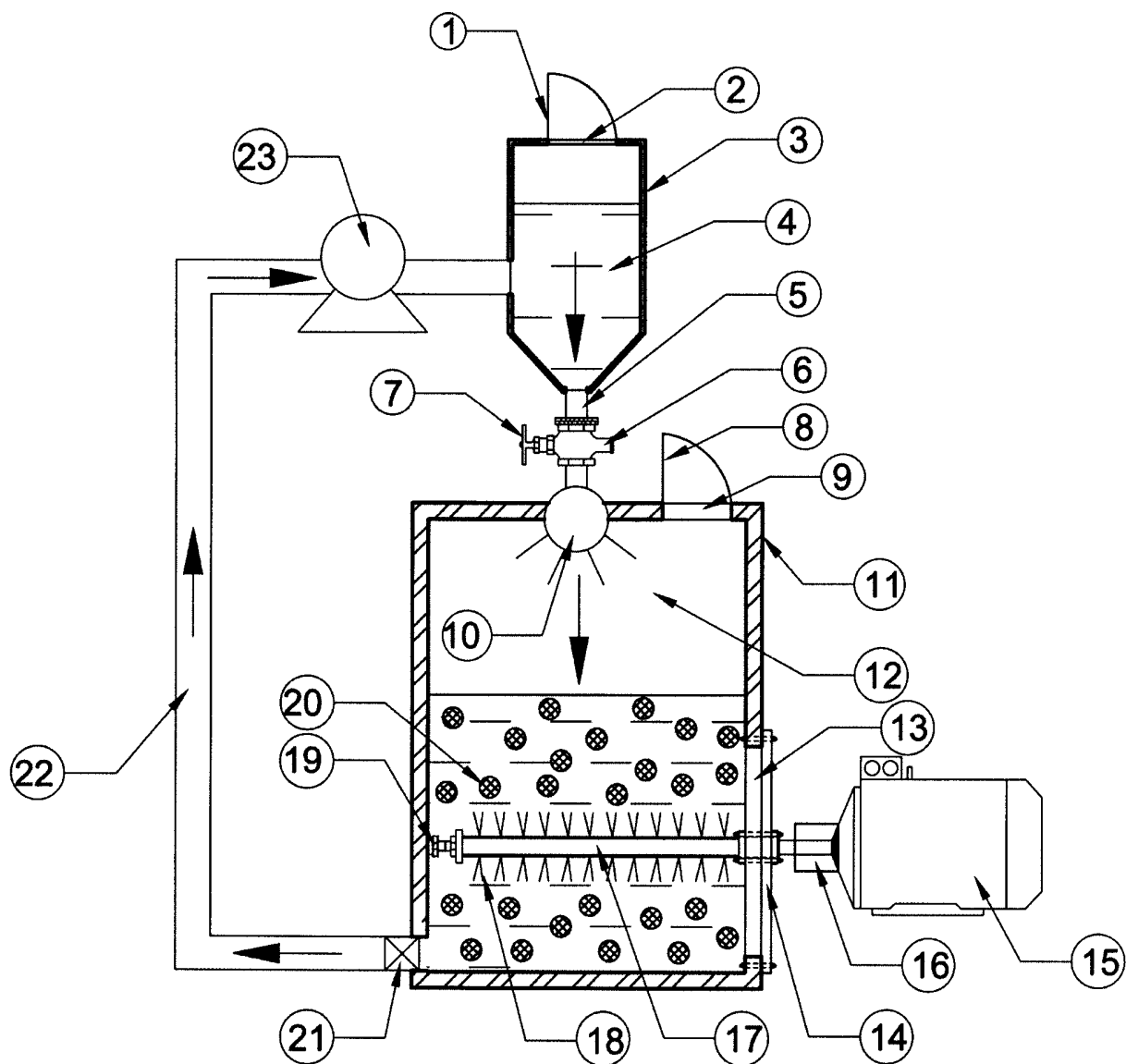
bioanglies modifikavimo procesą tęsia apie 2 valandas,

išjungia elektros variklį (15) ir sustabdo bioanglies (20) maišymą,

užsuka sklendę (7) ir siurbliu (23) išpumpuoja H₂O₂ vandeninį tirpalą iš talpos (12) į talpą (4),

atidaro dangtį (14), išima veleną (17) ir per atsidariusią angą (13) pašalina bioanglį (20), modifikuotą H₂O₂ 10 % vandeniniu tirpalu,

atidirbtą H₂O₂ vandeninį tirpalą pašalina iš talpos (4) per kanalą (6).



1 pav.