



REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA GOSPODARSTVO
URAD RS ZA INTELEKTUALNO LASTNINO

(10) **SI 23328 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **201000090**

(51) Int. Cl. (2011.01)

(22) Datum prijave: **16.03.2010**

G01N 21/00

(45) Datum objave: **30.09.2011**

(72) Izumitelj: **ZIDAR Martin, 1000 Ljubljana, SI**

(73) Imetnik: **ZIDAR Martin,
Hacquetova 8, 1000 Ljubljana, SI**

(74) Zastopnik: **Patentna pisarna d.o.o., Čopova 14, p.p. 1725, 1001 Ljubljana, SI**

(54) **PREIZKUSNA METODA ZA VREDNOTENJE KVALITETE APNENČEVE MOKE**

(57) Predloženi izum se nanaša na preizkusno metodo za vrednotenje kvalitete apnenčeve moke v tehnologijah za čiščenje dimnih plinov, z merjenjem in primerjavo

pH-vrednosti referenčnega in preizkusnega vzorca apnenčeve moke. Metoda omogoča ovrednotenje preizkusnega vzorca v času, krajšem od ene ure.

SI 23328 A

Preizkusna metoda za vrednotenje kvalitete apnenčeve moke

Področje tehnike

Predloženi izum je s področja anorganske kemije in se nanaša na novo preizkusno metodo za vrednotenje kvalitete apnenčeve moke v tehnologiji čiščenja dimnih plinov.

Tehnični problem

Kvaliteta apnenčeve moke, ki se uporablja v procesu čiščenja dimnih plinov, je predpisana od proizvajalca tehnologije čiščenja dimnih plinov. Dobavitelji lahko naročniku dostavljajo apnenčevo moko predobre kvalitete glede kemijske in granulacijske sestave, kar za njih pomeni višje proizvodne stroške. Dobavitelji pripravljajo apnenčevo moko tudi v ustrezni mešanici z gradbenimi odpadki, katerih prisotnost lahko pozitivno ali negativno vpliva na kvaliteto končnega proizvoda, tj. apnenčeve moke za čiščenje dimnih plinov. Pojavljajo pa se tudi dobavitelji apnenčeve moke, katere kvaliteta kljub doseganju pogodbenih zahtev glede kemijske in granulacijske sestave ne ustreza pričakovanemu učinku čiščenja dimnih plinov.

Neustreznost apnenčeve moke se opazi po navadi prepozno, in sicer šele, ko so na razpolago letne bilance in primerjave, oziroma ko se je material že porabil.

Zato se je pojavila potreba po hitri, enostavni, zanesljivi, ekonomični in standardizirani preizkusni metodi, ki bi omogočila hitro in učinkovito izvajanje rutinske kontrole kvalitete apnenčeve moke pri naključno izbranih pošiljkah v skladu z načrtom vzorčenja, da bi se sproti in pravočasno ugotavljale zahteve naročnika glede kvalitete. Predvideva se, da bi bil za ovrednotenje kvalitete apnenčeve moke primeren čas krajši od 1 ure, da bi se lahko neustrezne pošiljke zavrnile. Po doslej znanih podatkih sedaj na trgu ni metode in aparata, ki bi učinkovito reševal navedene probleme.

Stanje tehnike

Znane metode za kontrolo kvalitete obsegajo določevanje kemijske sestave (vsebnost CaCO_3 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) in določevanje granulacijske sestave (d_{90} in d_{50}). Kemijske analize in granulacijske analize so drage in dolgotrajne, zato se izvajajo obdobjno v skladu z dogovorom med kupcem in dobaviteljem apnenčeve moke.

Objavljenih je bilo tudi mnogo laboratorijskih metod za določevanje reaktivnosti apnenčeve moke. Reaktivnost določajo navadno s titracijo vzorcev apnenčeve moke z uporabo klorovodikove (HCl) ali žveplove kisline (H_2SO_4). S titracijo se pod laboratorijskimi pogoji v mešalni posodi ali v cevnem reaktorju z upoštevanjem predpostavke zanemarjanja fenomena tokov in snovnega prenosa pod idealnimi pogoji raziskuje hitrost presnove apnenčeve moke (Herbst B., VGB-Konferenz "Chemie im Kraftwerk 1999", VGB-TB 435, Vorträge, 1999, R3).

Prva znana metoda o sklepanju na reaktivnost apnenčeve moke temelji na izmerjeni pH-vrednosti v odvisnosti od časa, določeni na osnovi eksperimenta, ko se v definiran volumen raztopine z znano koncentracijo klorovodikove kisline dodaja apnenčeva moka. Druga znana metoda za določitev reaktivnosti apnenčeve moke prav tako temelji na izmerjeni pH-vrednosti v odvisnosti od časa, vendar se pri tem eksperimentu dodaja konstanten tok raztopine kisline z znano koncentracijo v definiran volumen in koncentracijo apnenčeve moke v suspenziji. Kasneje so bile razvite metode, ki temeljijo na določitvi reaktivnosti apnenčeve moke pri konstantni pH-vrednosti v suspenziji apnenčeve moke in pri pogojih, ki ustrezajo obratovalnim razmeram v pralnikih razžvepljevalnih naprav (Herbst B., VGB-Konferenz "Chemie im Kraftwerk 1999", VGB-TB 435, Vorträge, 1999, R3).

Pomanjkljivost naštetih postopkov in aparatov je v tem, da ne podajajo nazorno in v sklopu enega eksperimenta pridobljene informacije o občutljivosti raztapljanja

apnenčeve moke v prisotnosti nečistoč (ionov Al^{3+} in F^-) in informacije o reaktivnosti apnenčeve moke, ki sta pomembni pri ocenjevanju primernosti in izbire dobavitelja apnenčeve moke za razžvepljevanje dimnih plinov.

Naš prejšnji patent SI 21477 opisuje aparat in metodo za karakterizacijo apnenčeve moke glede njene občutljivosti za raztapljanje v prisotnosti nečistoč (ionov Al^{3+} in F^-) in njene reaktivnosti z merjenjem pH-vrednosti suspenzije apnenčeve moke.

Pomanjkljivost te metode je v tem, da ne opredeljuje dovoj jasno merila za izvajanje preizkusne metode za vrednotenje kvalitete apnenčeve moke.

Aparati in postopki za ocenjevanje primernosti apnenčeve moke so opisani tudi v naslednji literaturi: Zidar Martin, Aparat in metoda za določevanje reaktivnosti kalcita, *Zbornik referatov s posvetovanja Jubilejni 10. slovenski kemijski dnevi*, 2004; Zidar Martin, Aparat in metoda za določevanje reaktivnosti kalcita: 2. del. Analiza negativnega vrha pH-krivulje z uporabo SEM in EDX tehnike opazovanja, *Zbornik referatov s posvetovanja Slovenski kemijski dnevi*, 2008.

Skupna pomanjkljivost navedenih postopkov je v tem, da so predolgotrajni, da bi se lahko pošiljke apnenčeve moke neustrezne kvalitete pravočasno zavrnile.

Opis rešitve tehničnega problema

Ugotovili smo, da lahko s preizkusno metodo v smislu predloženega izuma na hiter, enostaven, zanesljiv in ekonomičen način ovrednotimo kvaliteto apnenčeve moke s tem, da izdelamo referenčno pH-krivuljo, ki jo izmerimo glede na vrsto in kvaliteto apnenčeve moke v razmerah, primerljivih s tistimi v industrijski napravi, z uporabo aparata in metode, ki sta opisana v patentu SI 21477.

Referenčna pH-krivulja je lahko izdelana eksperimentalno na podlagi merjenja na realnem vzorcu apnenčeve moke, ki se je izkazala kot najbolj primerna za čiščenje dimnih plinov, ali določena računsko z matematično oz. modelno enačbo, predhodno validirano na izmerjenih podatkih.

Funkcije referenčne pH-krivulje

- Prilagajanje tehnologije čiščenja dimnih plinov glede na razpoložljivo kvaliteto apnenčeve moke. Razpoložljiva kvaliteta je preverjena in opredeljena s primerjavo z referenčno krivuljo tiste apnenčeve moke, ki se je izkazala kot najbolj primerna za čiščenje dimnih plinov.
- Kalibracija in validacija aparata z enakim vzorcem apnenčeve moke, kot je bila izdelana referenčna krivulja. Validacija aparata se izvaja na podlagi primerjave. Odmik izmerjene krivulje od referenčne je merilo za primernost oziroma za dodatne ukrepe za optimizacijo aparata za uporabo preverjanja ustreznosti kvalitete apnenčeve moke.
- Preverjanje ustreznosti dostavljenih pošiljk apnenčeve moke za specifičen režim obratovanja čistilne naprave, ko je aparat validiran in referenčna krivulja sporazumno dogovorjena. Potrjevanje kvalitet se izvaja na podlagi primerjave z referenčno krivuljo. Odmik izmerjene krivulje od referenčne je merilo za ustreznost/neustreznost kvalitete apnenčeve moke (čistost, granulacija, mešanje z drugimi materiali, tip apnenčeve moke) za posamezen režim obratovanja v čistilni napravi.

Predmet izuma je torej preizkusna metoda za vrednotenje kvalitete apnenčeve moke, ki obsega izdelavo pH-krivulje preizkusnega vzorca apnenčeve moke z merjenjem pH-vrednosti v odvisnosti od časa v suspenziji s preizkusnim vzorcem apnenčeve moke ter odčitavanje in izračun karakterističnih vrednosti na pH-krivulji, pri čemer predhodno izdelamo referenčno pH-krivuljo z merjenjem pH-vrednosti v odvisnosti

od časa v suspenziji z referenčnim vzorcem apnenčeve moke za primerjavo karakterističnih vrednosti preizkusnih vzorcev apnenčeve moke s karakterističnimi vrednostmi na referenčni pH-krivulji.

Merjenje pH-vrednosti v suspenziji z referenčnim vzorcem in v suspenziji s preizkusnim vzorcem poteka v točno določenih razmerah, definiranih z:

- zatehto vzorca,
- začetnim volumnom raztopine,
- začetno sestavo raztopine,
- nastavljeno temperaturo,
- nastavljenim začetnim pretokom in izbrano sestavo žveplove kisline,
- nastavljeno začetno hitrostjo mešanja suspenzije.

Preizkusna metoda omogoča preizkus vzorca potencialnega dobavitelja v času krajšem od ene ure.

Predloženi izum podrobneje pojasnjujemo s Primeri, ki prikazujejo kalibracijski protokol za referenčno krivuljo in merilni protokol rezultatov po preizkusni metodi za različne kvalitete apnenčeve moke.

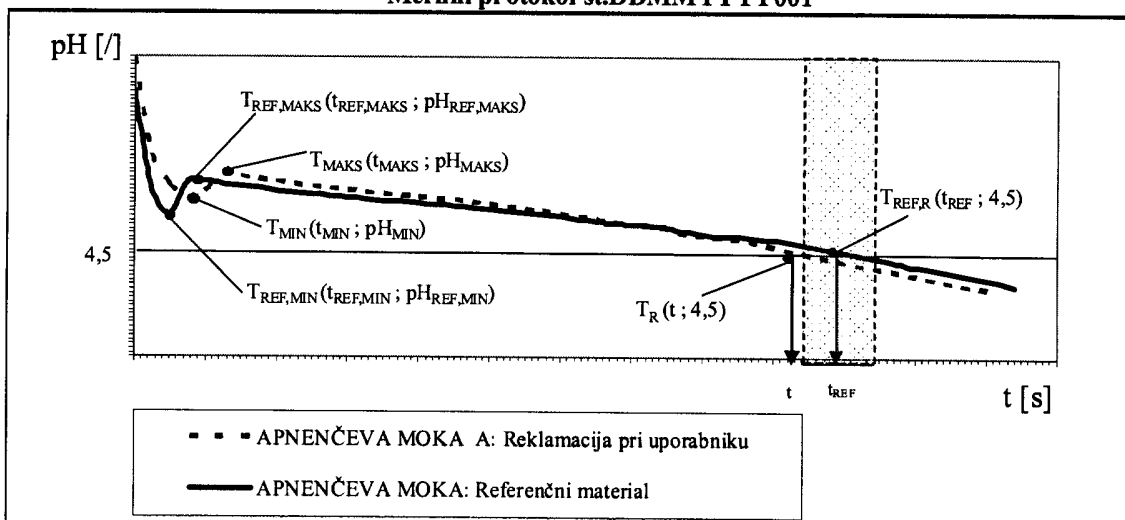
Primer 1: Potrditev referenčne krivulje

Kalibracijski protokol št.DDMMYYYY001

— APNENČEVA MOKA: Referenčni material		
Vhodni podatki:		
Zatehta:	m_{REF}	g
Začetni volumen suspenzije:	V_{REF}	ml
Začetna koncentracija Al^{3+} :	$C_{Al,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{Al,REF}$ ml)
Začetna koncentracija F:	$C_{F,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{F,REF}$ ml)
Nastavljena temperatura:	T_{REF}	°C
Nastavljena hitrost mešanja:	N_{REF}	min ⁻¹
Nastavljena hitrost doziranja kisline:	F_{REF}	ml/min
Koncentracija kisline:	$C_{H2SO4,REF}$	mol/l
Odčitki in izračuni za reaktivnost		DOGOVOR
Na diagramu točka: $T_{REF,R} (t_{REF}; 4,5)$		(meje odstopanja)
Čas potreben za dosego pH = 4,5:	t_{REF} s	$t_{REF} \pm a$
Poraba kisline za dosego pH = 4,5:	$V_{H2SO4,REF}$ ml	
Konverzija apnenčeve moka:	E_{REF} %	$E_{REF} \pm a_E$
Odčitki in izračuni za primernost na specifični napravi		DOGOVOR
Na diagramu točki: $T_{REF,MIN} (t_{REF,MIN}; pH_{REF,MIN})$ $T_{REF,MAKS} (t_{REF,MAKS}; pH_{REF,MAKS})$		(meje odstopanja)
Čas t_{MIN} potreben za dosego pH_{MIN} :	$t_{REF,MIN}$ s	
Vrednost pH_{MIN} :	$pH_{REF,MIN}$ /	$pH_{REF,MIN} \pm a_{pH,MIN}$
Čas t_{MAKS} potreben za dosego pH_{MAKS} :	$t_{REF,MAKS}$ s	
Vrednost pH_{MAKS} :	$pH_{REF,MAKS}$ /	$pH_{REF,MAKS} \pm a_{pH,MAKS}$
$t_{MAKS} - t_{MIN}$:	Dt s	Dt_{REF}
$pH_{MAKS} - pH_{MIN}$:	DpH /	DpH_{REF}
Rezultat preskusa (Definiranje meril za potrditev referenčne krivulje)		
Referenčna krivulja potrjena		
Rezultat preskusa (Definiranje meril za razvrstitev v razrede kvalitete)		
I. kvaliteta	II. kvaliteta	III. kvaliteta

Primer 2: Apnenčeva moka za reklamacijo

Merilni protokol št.DDMYYYYY001



Vhodni podatki:

Zatehta:	m_{REF}	g
Začetni volumen suspenzije:	V_{REF}	ml
Začetna koncentracija Al^{3+} :	$C_{Al,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{Al,REF}$ ml)
Začetna koncentracija F^- :	$C_{F,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{F,REF}$ ml)
Nastavljena temperatura:	T_{REF}	°C
Nastavljena hitrost mešanja:	N_{REF}	min ⁻¹
Nastavljena hitrost doziranja kisline:	F_{REF}	ml/min
Koncentracija kisline:	$C_{H_2SO_4,REF}$	mol/l

Odčitki in izračuni za reaktivnost

Na diagramu točka: $T_R(t; 4,5)$

Meja odstopanja

 $T_{REF,R}(t_{REF}; 4,5)$

Čas potreben za dosego pH = 4,5:	t	s	<	$t_{REF} \pm a$
Poraba kisline za dosego pH = 4,5:	$V_{H_2SO_4}$	ml		
Konverzija apnenčeve moke:	E	%	<	$E_{REF} \pm a_E$

Odčitki in izračuni za primernost na specifični napravi

Na diagramu točki: $T_{MIN}(t_{MIN}; pH_{MIN})$

Meja odstopanja

 $T_{REF,MIN}(t_{REF,MIN}; pH_{REF,MIN})$

	$T_{MAKS}(t_{MAKS}; pH_{MAKS})$			$T_{REF,MAKS}(t_{REF,MAKS}; pH_{REF,MAKS})$
Čas t_{MIN} potreben za dosego pH_{MIN} :	t_{MIN}	s		
Vrednost pH_{MIN} :	pH_{MIN}	/	>	$pH_{REF,MIN}$
Čas t_{MAKS} potreben za dosego pH_{MAKS} :	t_{MAKS}	s		
Vrednost pH_{MAKS} :	pH_{MAKS}	/	>	$pH_{REF,MAKS}$
$t_{MAKS} - t_{MIN}$:	Dt	s	>	Dt_{REF}
$pH_{MAKS} - pH_{MIN}$:	DpH	/	<	DpH_{REF}

Rezultat preskusa (preverjanje doseganja optimalne kvalitete)

Apnenčeva
moka za
reklamacijo

Rezultat preskusa (Optimalna sestava in granulacija-Razvrstitev v razrede kvalitete)

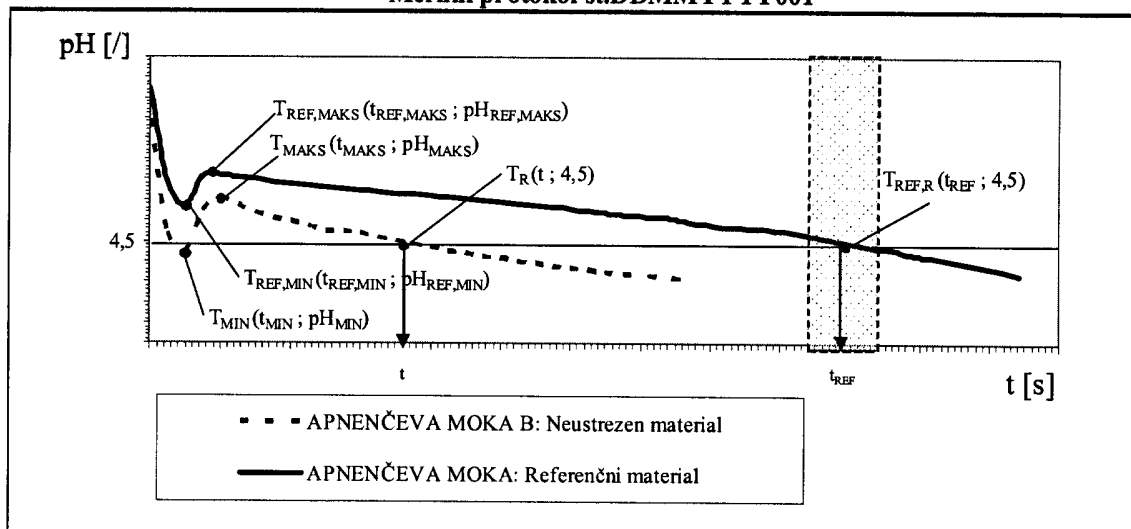
I. kvaliteta

II. kvaliteta

III. kvaliteta

Primer 3: Neustrezna apnenčeva moka

Merilni protokol št.DDMMYYYY001



Vhodni podatki:

Zatehta:	m_{REF}	g
Začetni volumen suspenzije:	V_{REF}	ml
Začetna koncentracija Al^{3+} :	$C_{Al,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{Al,REF}$ ml)
Začetna koncentracija F:	$C_{F,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{F,REF}$ ml)
Nastavljena temperatura:	T_{REF}	°C
Nastavljena hitrost mešanja:	N_{REF}	min ⁻¹
Nastavljena hitrost doziranja kisline:	F_{REF}	ml/min
Koncentracija kisline:	$C_{H_2SO_4,REF}$	mol/l

Odčitki in izračuni za reaktivnost

Na diagramu točka: $T_R(t; 4,5)$

Meja odstopanja

 $T_{REF,R}(t_{REF}; 4,5)$

Čas potreben za dosego pH = 4,5:	t	s	<	$t_{REF} \pm a$
Poraba kisline za dosego pH = 4,5:	$V_{H_2SO_4}$	ml		
Konverzija apnenčeve moka:	E	%	<	$E_{REF} \pm a_E$

Odčitki in izračuni za primernost na specifični napravi

Na diagramu točki: $T_{MIN}(t_{MIN}; pH_{MIN})$

Meja odstopanja

 $T_{REF,MIN}(t_{REF,MIN}; pH_{REF,MIN})$

	$T_{MAKS}(t_{MAKS}; pH_{MAKS})$			$T_{REF,MAKS}(t_{REF,MAKS}; pH_{REF,MAKS})$
Čas t_{MIN} potreben za dosego pH_{MIN} :	t_{MIN}	s		
Vrednost pH_{MIN} :	pH_{MIN}	/	<	$pH_{REF,MIN}$
Čas t_{MAKS} potreben za dosego pH_{MAKS} :	t_{MAKS}	s		
Vrednost pH_{MAKS} :	pH_{MAKS}	/	<	$pH_{REF,MAKS}$
$t_{MAKS} - t_{MIN}$:	Dt	s	>	Dt_{REF}
$pH_{MAKS} - pH_{MIN}$:	DpH	/	>	DpH_{REF}

Rezultat preskusa (preverjanje doseganja optimalne kvalitete)

Neustrezna
apnenčeva
moka

Rezultat preskusa (Optimalna sestava in granulacija-Razvrstitev v razrede kvalitete)

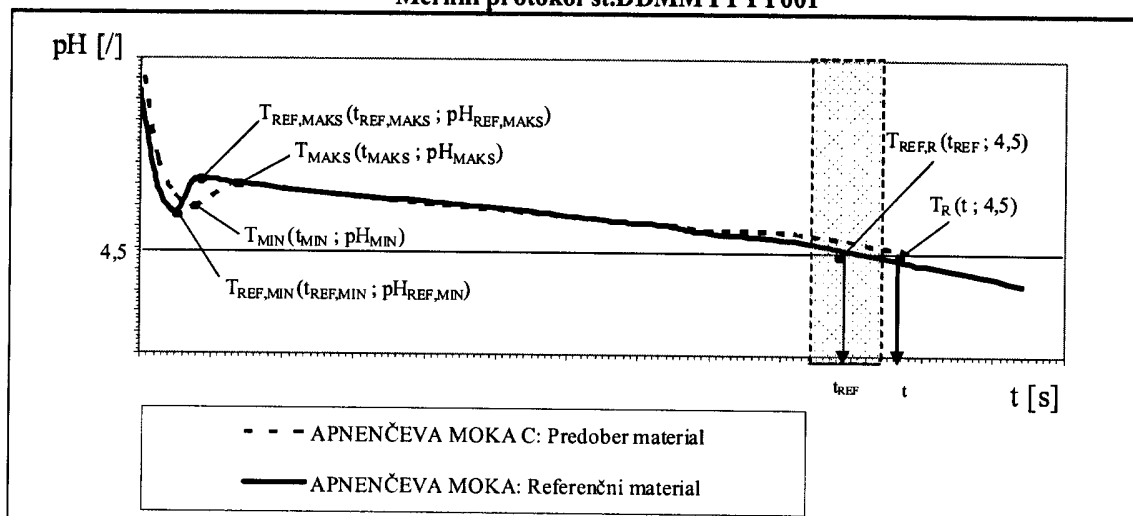
I. kvaliteta

II. kvaliteta

III. kvaliteta

Primer 4: Predobra apnenčeva moka

Merilni protokol št.DDMYYYYY001



Vhodni podatki:

Zatehta:	m_{REF}	g
Začetni volumen suspenzije:	V_{REF}	ml
Začetna koncentracija Al^{3+} :	$C_{Al,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{Al,REF}$ ml)
Začetna koncentracija F^- :	$C_{F,REF}$	mg/l (dodani volumen standardne raztopine: $V_{F,REF}$ ml)
Nastavljena temperatura:	T_{REF}	°C
Nastavljena hitrost mešanja:	N_{REF}	min^{-1}
Nastavljena hitrost doziranja kisline:	F_{REF}	ml/min
Koncentracija kisline:	$C_{H_2SO_4,REF}$	mol/l

Odčitki in izračuni za reaktivnost

Na diagramu točka: $T_R(t; 4,5)$

Meja odstopanja

 $T_{REF,R}(t_{REF}; 4,5)$

Čas potreben za doseg pH = 4,5:	t	s	>	$t_{REF} \pm a$
Poraba kisline za doseg pH = 4,5:	$V_{H_2SO_4}$	ml		
Konverzija apnenčeve moke:	E	%	>	$E_{REF} \pm a_E$

Odčitki in izračuni za primernost na specifični napravi

Na diagramu točki: $T_{MIN}(t_{MIN}; pH_{MIN})$

Meja odstopanja

 $T_{REF,MIN}(t_{REF,MIN}; pH_{REF,MIN})$

	$T_{MAKS}(t_{MAKS}; pH_{MAKS})$			$T_{REF,MAKS}(t_{REF,MAKS}; pH_{REF,MAKS})$
Čas t_{MIN} potreben za doseg pH_{MIN} :	t_{MIN}	s		
Vrednost pH_{MIN} :	pH_{MIN}	/	>	$pH_{REF,MIN}$
Čas t_{MAKS} potreben za doseg pH_{MAKS} :	t_{MAKS}	s		
Vrednost pH_{MAKS} :	pH_{MAKS}	/	<	$pH_{REF,MAKS}$
$t_{MAKS} - t_{MIN}$:	Δt	s	>	Δt_{REF}
$pH_{MAKS} - pH_{MIN}$:	ΔpH	/	<	ΔpH_{REF}

Rezultat preskusa (preverjanje doseganja optimalne kvalitete)

Predobra apnenčeva moka

Rezultat preskusa (Optimalna sestava in granulacija-Razvrstitev v razrede kvalitete)

I. kvaliteta

II. kvaliteta

III. kvaliteta

Patentna zahtevka

1. Preizkusna metoda za vrednotenje kvalitete apnenčeve moke, ki obsega izdelavo pH-krivulje preizkusnega vzorca apnenčeve moke z merjenjem pH-vrednosti v odvisnosti od časa v suspenziji s preizkusnim vzorcem apnenčeve moke ter odčitavanje in izračun karakterističnih vrednosti na pH-krivulji, označena s tem, da predhodno izdelamo referenčno pH-krivuljo z merjenjem pH-vrednosti v odvisnosti od časa v suspenziji z referenčnim vzorcem apnenčeve moke za primerjavo karakterističnih vrednosti preizkusnih vzorcev apnenčeve moke s karakterističnimi vrednostmi na referenčni pH-krivulji.

2. Preizkusna metoda po zahtevku 1, kjer merjenje pH-vrednosti v suspenziji z referenčnim vzorcem in v suspenziji s preizkusnim vzorcem poteka v točno določenih razmerah, definiranih z:

- zatehto vzorca,
- začetnim volumnom raztopine,
- začetno sestavo raztopine,
- nastavljeno temperaturo,
- nastavljenim začetnim pretokom in izbrano sestavo žveplove kisline,
- nastavljeno začetno hitrostjo mešanja suspenzije.