

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2014-48

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C01B 11/18 (2006.01)
C06B 21/00 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.01.2014**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **29.07.2015**

(Věstník č. 30/2015)

- (71) Přihlašovatel:
BOCHEMIE a.s., Nový Bohumín, CZ
- (72) Původce:
Ing. Martin Souček, Opava, CZ
Ing. Michal Černoch, Ph.D., Mankovice, CZ
Mgr. Jan Kupka, Ostrava- Proskovice, CZ
Ing. Jan Myšík, Ostrava- Poruba, CZ
- (74) Zástupce:
Rott, Růžicka & Guttman
Patentová, známková a advokátní kancelář, Ing.
Václav Krmenčík, Vinohradská 37, 120 00 Praha 2

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob zpracování exspirovaného
raketového paliva**

- (57) Anotace:
Způsob zpracování exspirovaného pevného raketového paliva s obsahem chloristanu amonného, práškového hliníku, pojiva na bázi pryže a zbylých minoritních přísad, pro recyklaci chloristanu amonného zahrnuje kroky: a) mechanicko-fyzikálně-chemické rozdušení uvedeného pevného paliva za mokra, přičemž vzniká suspenze pevných látek v roztoku chloristanu amonného; b) loužení míchané uvedené suspenze zvýšené teploty ve vodě a/nebo nenasyceném roztoku chloristanu amonného obsahující přidání inertního materiálu na bázi porézního uhlíku, rozsivkové zeminy a/nebo polymeru; c) deaglomerace a zabránění zpětné aglomeraci pevných látek v suspenzi pomocí uvedeného inertního materiálu během loužicího procesu; d) separace roztoku chloristanu amonného od pevných látek; e) rafinace odseparovaného roztoku chloristanu amonného z kroku d) uvedeným inertním materiálem, výjma materiálu na bázi polymeru, za zvýšené teploty; f) odseparování inertního materiálu od roztoku chloristanu amonného s následným případným zahuštěním tohoto roztoku; g) krystalizace a případně rekrystalizace recyklovaného chloristanu amonného.

Způsob zpracování exspirovaného pevného raketového paliva

Oblast techniky

Vynález se týká zpracování exspirovaného pevného raketového paliva, které jako tři hlavní komponenty obsahuje chloristan amonný, práškový hliník a pojivo na bázi pryže, za účelem recyklace chloristanu amonného.

Dosavadní stav techniky

Zpracování pevného raketového paliva za účelem recyklace chloristanu amonného se zabývá několik dokumentů.

Patent US 4 854 982 využívá ke zpracování kapalný amoniak. Nevýhodou této metody je právě přítomnost kapalného amoniaku (nutnost udržovat vysoký tlak, toxicita amoniaku) a nízká kapacita technologie vztaženo na jednotku investičních nákladů.

Většina patentů však využívá jako principiálně základní část zpracování metodu loužení chloristanu amonného do vodného roztoku.

Patent US 3 451 789 zpracovává palivo postupně rozdužením, loužením chloristanu amonného do horkého vodného roztoku a několikastupňovou separací pevného zbytku po loužení od získaného roztoku.

Patent US 4 662 893 se zabývá konstrukcí loužicí jednotky. Nevýhodou těchto dvou zmíněných patentů je problém tvorby aglomerátů pevných zbytků paliva při rozdužování, loužení a jejich separace od roztoku, což vede k energetické i konstrukční náročnosti a snížení účinnosti recyklačního procesu.

Tento problém řeší patent US 4 198 209 přidavkem tenzidů (povrchově aktivních látek). Nevýhodou tohoto řešení je znečištění získaného roztoku recyklovaného chloristanu amonného cizorodou látkou a tvorba pěny způsobující technologické problémy při jeho dalším zpracování.

Uvedená problematika je dále řešena v amerických patentech US 4 198 209 - Frosch et al.: „Process for the leaching of AP from propellant.“ (1980); US 3 451 789 - McIntosh:

„Oxidizer recovery process“ (1969); US 4 662 893 - McIntosh: „Hydraulic waste propellant macerator and method of use“ (1997); US 4 854 982 - Melvin et al.: „Method to demilitarize extract, and recover ammonium perchlorate from composite propellants using liquid ammonia“ (1989); a US 4 098 627 (1998).

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je vylepšený způsob zpracování exspirovaného pevného raketového paliva, který jako tři hlavní komponenty obsahuje chloristan amonný, práškový hliník a pojivo na bázi pryže, přičemž účelem je získání a recyklace v něm obsaženého chloristanu amonného v dostatečné čistotě, a alespoň částečného překonání některých nevýhod vyplývajících z výše uvedeného dosavadního stavu techniky.

Podstatou vynálezu je tedy způsob zpracování exspirovaného pevného raketového paliva s obsahem chloristanu amonného, práškového hliníku, pojiva na bázi pryže a zbylých minoritních příměsí, pro recyklaci chloristanu amonného, který zahrnuje kroky:

- a) mechanicko-fyzikálně-chemické rozdužení uvedeného pevného paliva za mokra, přičemž vzniká suspenze pevných látek v roztoku chloristanu amonného;
- b) loužení míchané uvedené suspenze za zvýšené teploty ve vodě a/nebo nenasyceném roztoku chloristanu amonného obsahující přidaný inertní materiál na bázi porézního uhlíku, rozsvíkové zeminy a/nebo polymeru;
- c) deaglomerace a zabránění zpětné aglomeraci pevných látek v suspenzi pomocí uvedeného inertního materiálu během loužicího procesu;
- d) separace roztoku chloristanu amonného od pevných látek;
- e) rafinace odseparovaného roztoku chloristanu amonného z kroku d) uvedeným inertním materiálem, vyjma materiálu na bázi polymeru, za zvýšené teploty;
- f) odseparování inertního materiálu od roztoku chloristanu amonného s následným případným zahuštěním tohoto roztoku;
- g) krystalizace a případně rekrystalizace recyklovaného chloristanu amonného.

Kromě tří hlavních komponent, tedy chloristanu amonného, práškového hliníku a pojiva na bázi pryže, obsahuje exspirované pevné raketové palivo ještě minoritní příměsi zahrnující například oxid železitý, dichroman měďnatý, di(2-ethylhexyl)adipát, di(2-ethylhexyl)azelát, trifenylobismut, pyrogallol, oxid hořečnatý, nebo 2,4-pentadion.

V souladu s uvedeným způsobem zpracování podle vynálezu se pevné raketové palivo vyjmuté z motoru rakety mechanicko-fyzikálně chemicky šetrným způsobem (s výhodou např. vyřezáním pomocí vodního paprsku) za mokra (příčemž médiem je voda nebo zředěný roztok chloristanu amonného) rozdruží, s výhodou v mlýnu, vzniká tak suspenze pevných látek a roztoku.

Pevné raketové palivo lze také výhodně rozdružit pomocí rozřezání v řezačce, drcením v drtičce, či jiném vhodném zařízení.

Vzniklá suspenze se dávkuje za míchání do loužicího kotle, do kterého byl předem předložen loužicí roztok (voda nebo nenasycený roztok chloristanu amonného) a inertní materiál.

Jako inertní materiál lze použít jakýkoliv materiál na anorganické či organické bázi, který je chemicky netečný k vodě a/nebo roztoku chloristanu amonného, má velikost částic 1 μm až 20 mm, má hustotu ve vlhkém stavu 800–2000 kg m^{-3} a ve vlhkém stavu nevykazuje adhezivní či samoadhezivní vlastnosti.

Inertním materiálem je s výhodou materiál na bázi porézního uhlíku, výhodněji práškové aktivní uhlí, přičemž nejvýhodnější je již použité práškové aktivní uhlí z následné rafinace roztoku chloristanu amonného.

Výhodným inertním materiálem je dále materiál na bázi rozsvíkové zeminy, výhodněji křemelina.

Inertním materiálem může být také s výhodou materiál na bázi polymeru, jímž je s výhodou termoplast, zejména polyethylen nebo polypropylen.

Výhodnější je například drť termoplastu, jenž zahrnuje například polyetylen, polypropylen, apod.

Ve způsobu podle vynálezu je množství přidaného inertního materiálu výhodně min. 0,5 % hmotn., výhodněji od 1,5 % hmotn., vztaženo na hmotnost sušiny pevných zbytků paliva (tj. sušina pojiva s příměsí práškového hliníku).

Velikost částic inertního materiálu je v souladu s vynálezem výhodně v rozsahu od asi 1,0 μm až do asi 20 mm, pro přibližně kulové částice. U částic protáhlého tvaru, zejména plochého tvaru může být velikost v jednom směru i vyšší jak 20 mm.

Loužení míchané suspenze probíhá s výhodou za zvýšené teploty, která je od asi 50 °C do asi 90 °C po dobu alespoň 15 minut, přičemž dochází k vyloužení chloristanu amonného do roztoku.

Během kroku loužení dochází vlivem přítomného inertního materiálu v suspenzi k deaglomeraci pevných látek a k zabránění jejich zpětné aglomerace, čímž se podstatně zefektivňuje celý proces loužení chloristanu amonného. Tímto postupem dochází k obnažení povrchu pevných látek, a tak snadnějšímu a intenzivnějšímu loužení chloristanu amonného do roztoku.

Suspenze je následně podrobena separaci vzniklého roztoku od pevných látek, tj. pevných zbytků paliva (vlhké pojivo s příměsí práškového hliníku), například pomocí filtrace, přičemž s výhodou lze použít filtrační zařízení, které umožňuje působení tlaku při filtraci a promývání filtračního koláče (zředěným roztokem chloristanu amonného a/nebo vodou), čímž se dosáhne vysokého stupně separace.

Odseparovaný roztok chloristanu amonného poté postupuje k dalšímu zpracování (rafinace roztoku a získání čistých krystalů recyklovaného chloristanu amonného pomocí krystalizace).

S výhodou je možno roztok dále rafinovat práškovým aktivním uhlím s následnou filtrací, výhodněji tlakovou filtrací, přičemž vyfiltrované práškové aktivní uhlí pak lze opětně použít na zavedení do loužicího roztoku v kroku b) loužení jako inertní materiál.

Hlavní výhodou uvedeného způsobu podle vynálezu je eliminace aglomerátů při procesu zpracování v kroku loužení. Tyto aglomeráty, sestávající z lepkavých rozdružených

kousků pevného raketového paliva, mají charakter hutné pružné hmoty. Inertní materiál zabraňuje tvorbě aglomerátů při loužicím procesu, čímž se loužicí proces značně vylepšuje (snadnější a energeticky méně náročné míchání a efektivnější loužení i relativně nižší konstrukční náročnost zařízení).

Inertní materiál ve způsobu podle vynálezu dále zabraňuje aglomeraci pevných zbytků paliva při separaci, což umožňuje zlepšit účinnost separačního procesu a využití pevných zbytků paliva, protože ty lze i po tlakové filtraci snadno přetvořit do sypké hmoty s nízkým obsahem zbytkového chloristanu amonného, což umožňuje jeho další zpracování a využití.

Bez přídavku inertního materiálu vzniká tlakovou filtrací z pevných zbytků paliva jednolitá pružná hmota.

Další výhodou uvedeného procesu je, že recyklovaný chloristan amonný získaný způsobem podle vynálezu není znečištěn přídavkem žádné chemikálie, protože inertní materiál zůstává po separaci součástí pevných zbytků paliva.

Příklady provedení

1.1. Laboratorní demonstrace

V prvním pokusu byly vlhké pevné zbytky paliva v sypkém stavu stlačovány v lisu, jehož těleso byla kovová trubička. Teplota lisování byla 80 °C, lisovací tlak 0,7 MPa, doba lisování 30 minut. Výsledkem byla pevná hmota zbytků paliva ve tvaru válečků.

Druhý pokus probíhal analogicky s tím rozdílem, že vlhké pevné zbytky paliva byly před pokusem smíchány s práškovým aktivním uhlím (3,5 % hmotn. uhlí vzhledem k hmotnosti sušiny pevných zbytků paliva). Výsledkem lisování byly válečky, které měly vlivem menší soudružnosti větší průměr než válečky z prvního pokusu (snaha o elastický návrat do původního nestlačeného stavu). Válečky z druhého pokusu šly snadno rozdrolit zpět do sypkého stavu.

Třetí pokus probíhal analogicky s druhým pokusem s tím rozdílem, že vlhké pevné zbytky paliva byly před pokusem smíchány s 1mm kousky polypropylenu (1,5 % hmotn.

polypropylenu vzhledem k hmotnosti sušiny pevných zbytků paliva). Výsledky byly obdobné jako u druhého pokusu.

Čtvrtý pokus probíhal analogicky s druhým pokusem s tím rozdílem, že vlhké pevné zbytky paliva byly před pokusem smíchány s 10mm kousky PET drtě (1,5 % hmotn. PET drtě vzhledem k hmotnosti sušiny pevných zbytků paliva). Výsledky byly obdobné jako u druhého pokusu.

Pátý pokus probíhal analogicky s druhým pokusem s tím rozdílem, že vlhké pevné zbytky paliva byly před pokusem smíchány s filtrační křemelinou (2,0 % hmotn. filtrační křemeliny vzhledem k hmotnosti sušiny pevných zbytků paliva). Výsledky byly obdobné jako u druhého pokusu.

1.2. Provozní zkouška

Do loužicího kotle bylo předloženo 2500 kg 15% roztoku chloristanu amonného a 50 kg inertního materiálu, práškového aktivního uhlí s vlhkostí 50 %. Toto aktivní uhlí bylo předtím použito k rafinaci roztoku chloristanu amonného. Směs byla míchána a temperována na teplotu 85 °C.

Zpracovávaným materiálem bylo pevné raketové palivo ve formě hranolů 50×40×30 cm, získané vyřezáním z raketového motoru vodním paprskem o následujícím hmotnostním složení: chloristan amonný 40 %, voda 18 %, pevný zbytek 42 %.

3500 kg pevného raketového paliva (propelantu) bylo postupně za skrápění 15% roztokem chloristanu amonného (celkově použito 1000 kg skrápěcího roztoku o teplotě 25 °C) rozduřováno v průmyslové řezačce a vzniklá směs byla kontinuálně dopravována do loužicího kotle, jehož obsah byl stále míchán a temperován na teplotu 85 °C. Po dokončení rozduřování byla suspenzní směs v loužicím kotli míchána 15 min.

Směs pak byla separována pomocí filtračního kalolisu. Plnicí tlak při naplněném kalolisu dosahoval přibližně 1 MPa. Následovalo profukování koláče vzduchem, dále jeho promytí pomocí demineralizované vody (celkově 3000 kg) a stlačení filtračního koláče přitlakem 0,5 MPa.

Odseparovaný roztok a promývací vody zahuštěné odpařováním byly rafinovány aktivním uhlím, přičemž po vyfiltrování aktivního uhlí byl krystalizací a rekrystalizací získán recyklovaný chloristan amonný vysoké čistoty, viz Tabulka 1.

Po otevření kalolisu vypadl filtrační koláč pevných zbytků paliva do záchytné vany a rozdrolil se do formy sypké a snadno zpracovatelné hmoty s nízkým zbytkovým obsahem chloristanu amonného. Vlastnosti odseparovaných pevných zbytků paliva ukazuje Tabulka 2. Vypočtená výtěžnost z pohledu recyklace chloristanu amonného byla 99,0 %.

Totožný pokus provedený bez přídavku aktivního uhlí vedl k tomu, že filtrační koláč do záchytné vany vypadával v tuhých soudržných deskách, které nebylo možné dále zpracovávat. Obsah chloristanu amonného v takto získaném materiálu byl hmotn. 4,3 %.

Tabulka 1:

Čistota recyklovaného chloristanu amonného

Vlastnost dle STANAG 4299, typ 1	Požadavek	Výsledek
Čistota [% hmotn.]	$\geq 99,0$	99,8
Cl^- jako NH_4Cl [% hmotn.]	$\leq 0,1$	0,001
ClO_3^- jako NH_4ClO_3 [% hmotn.]	$\leq 0,02$	$< 0,003$
BrO_3^- jako NH_4BrO_3 [% hmotn.]	$\leq 0,004$	$< 0,002$
Popel sulfátový [% hmotn.]	$\leq 0,15$	$< 0,02$
Látky nerozp. ve vodě [% hmotn.]	$\leq 0,03$	0,007
pH [–]	$< 4,3 - 5,8 >$	4,5
SO_4^{2-} jako $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [% hmotn.]	$\leq 0,20$	0,004
Fe jako Fe_2O_3 [% hmotn.]	$\leq 0,0035$	0,00086
Suma Na, K, Ca [% hmotn.]	$\leq 0,08$	0,0075
Látky rozpustné v etheru [% hmotn.]	$\leq 0,01$	$< 0,001$

Tabulka 2:

Vlastnosti pevných zbytků paliva po separaci

Vlastnost	Hodnota
Vlhkost [% hmotn.]	18
Obsah chloristanu amonného [% hmotn.]	0,7
Obsah chloristanu amonného v sušině [% hmotn.]	0,9

Průmyslová využitelnost

Způsob podle vynálezu lze využít v průmyslovém měřítku při zpracování pevného raketového paliva, které jako tři hlavní komponenty obsahuje chloristan amonný, práškový hliník a pojivo na bázi pryže, za účelem recyklace chloristanu amonného v něm obsaženého.

Recyklovaný chloristan amonný připravený způsobem podle vynálezu vykazuje čistotu až 99,8 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování exspirovaného pevného raketového paliva s obsahem chloristanu amonného, práškového hliníku, pojiva na bázi pryže a zbylých minoritních příměsí, pro recyklaci chloristanu amonného, **vyznačující se tím, že** zahrnuje kroky:
 - a) mechanicko-fyzikálně-chemické rozdužení uvedeného pevného paliva za mokra, přičemž vzniká suspenze pevných látek a roztoku;
 - b) loužení míchané uvedené suspenze za zvýšené teploty ve vodě a/nebo nenasyčeném roztoku chloristanu amonného obsahující přidáný inertní materiál na bázi porézního uhlíku, rozsvíkové zeminy a/nebo polymeru;
 - c) deaglomerace a zabránění zpětné aglomeraci pevných látek v suspenzi pomocí uvedeného inertního materiálu během loužicího procesu;
 - d) separace roztoku chloristanu amonného od pevných látek;
 - e) rafinace odseparovaného roztoku chloristanu amonného z kroku 1d) uvedeným inertním materiálem, vyjma materiálu na bázi polymeru, za zvýšené teploty;
 - f) odseparování inertního materiálu od roztoku chloristanu amonného s následným případným zahuštěním tohoto roztoku;
 - g) krystalizace a případně rekrystalizace recyklovaného chloristanu amonného.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** krok 1a) mechanicko-fyzikálně-chemické rozdužení se provádí za mokra mletím v mlýně, drcením v drtičce nebo rozřezáním v řezačce.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** inertním materiálem na bázi porézního uhlíku je práškové aktivní uhlí.
4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** inertním materiálem na bázi rozsvíkové zeminy je křemelina.
5. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** inertním materiálem na bázi polymeru je termoplast, zejména polyethylen nebo polypropylen.
6. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** práškovým aktivním uhlím je použité práškové aktivní uhlí z kroku 1e) a 1f).

7. Způsob podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že velikost částic inertního materiálu je od asi 1,0 μm až do asi 20 mm.
8. Způsob podle nároku 1 až 7, **vyznačující se tím, že** množství přidaného inertního materiálu je nejméně 0,5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost sušiny pevných látek v suspenzi.
9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím, že** množství přidaného inertního materiálu je od 1,5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost sušiny pevných látek v suspenzi.
10. Způsob podle nároku 1 až 9, **vyznačující se tím, že** kroky loužení 1b) a 1c) probíhají při teplotě od asi 50 °C do asi 90 °C po dobu alespoň 15 minut.
11. Způsob podle nároku 1 až 10, **vyznačující se tím, že** v kroku separace 1d) se suspenze podrobuje filtraci, případně tlakové filtraci s následným promýváním filtračního koláče zbytků pevných látek vodou a/nebo zředěným roztokem chloristanu amonného.
12. Chloristan amonný s čistotou až 99,8 % připravitelný způsobem podle nároků 1 až 11.