



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

88201

C (45) Patentti myönnetty  
Patent mottelat 13 01 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

F 236 7/04

|                                                                                            |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansöknung                                                     | 881045         |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                          | 07.03.88       |
| (24) Alkupäivä - Löpdag                                                                    | 19.06.87       |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                  | 07.03.88       |
| (44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.12.92       |
| (86) Kv. hakemus - Int. ansökan                                                            | PCT/SU87/00073 |
| (32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet                                                       |                |

14.07.86 SU 4080495 P

(71) Hakija - Sökande

1. Nauchno-Proizvodstvennoe Obiedinenie "Tekhnergokhimprom", ulitsa Scherbakovskaya 3,  
Moskva, USSR, (SU)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Bernadiner, Mikhail Naumovich, ulitsa Bakuleva, 12, kv. 24, Moskva, USSR, (SU)  
2. Zhizhin, Vladimir Vasilievich, ulitsa Pervomaiskaya 10, korpus 1, kv. 30, Moskva, USSR, (SU)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla**  
**Förfarande för neutralisering av flytande avfall genom förbränning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee erilaisia orgaanisia halogenideja sisältävien nestemäisten jätetuotteiden neutralointia.

Menetelmä nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla käsittää nestemäisten jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seoksen valmistamisen ja syöttämisen sumustettuna virtana polttoaineen palamistuotteista koostuvaan virtaan, jonka lämpötila on korkea, sekä sumustetun vesivirran johtamisen polttoaineen palamistuotteista koostuvan virran ja mainitun seoksen sumustetun virran väliin. Veden kulutus polttoneutraloinnin aikana on vähintään 1,2 kg/kg edellä mainittua jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seosta ja enintään 2,5 kg/kg käytettävää polttoainetta.

Det enligt föreliggande uppfinning föreslagna förfarandet är av sett att oskadliggöra flytande avfall, som innehåller olika slags halogenorganiska ämnen.

Förfarandet för att eldoskadliggöra det flytande avfallet går ut på att man erhåller en blandning av det nämnda flytande avfallet och ett alkali-reagensmedel, inför denna blandning i form av pulveriserad ström in i en högttemperaturström av bränsleförbränningsprodukter och att man mellan bränsleförbränningsprodukternas ström och den pulveriserade strömmen av den nämnda blandningen inför en sprutad vattenström. Vattenförbrukningen under eldoskadliggörande utgör icke mindre än 1,2 kg per 1 kg av den nämnda avfallsblandningen med alkalireagensmedlet och icke mer än 2,5 kg per 1 kg av bränsle, som skall användas.

Menetelmä nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla

Keksinnön kenttä

5 Tämä keksintö koskee nestemäisten jätetuotteiden polttoneutralointia.

Alan tähänastinen tilanne

Alalla tunnetaan erilaisia menetelmiä orgaanisia halogeeniyhdisteitä, kuten polykloorattuja bifenyylejä, sisältävien nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi  
10 polttamalla, jotka menetelmät pannaan täytäntöön merellä erikoisvarusteisissa aluksissa tai uuneissa, jotka suunniteltu teollisuuden tuottamien jätteiden polttamiseen. Neutralointi toteutetaan suihkuttamalla nestemäiset tuotteet polttoaineen palamistuotteista koostuvaan virtaan,  
15 jonka lämpötila on korkea, tai polttamalla jätetuotteet, mikäli ne palavat hyvin. Sumustettujen jätetuotteiden korkealämpötilakäsittely johtaa niissä osana olevan veden haihtumiseen ja orgaanisen faasin hapettumiseen, jolloin muodostuu pääasiallisesti kaasumaisia tuotteita, nimittäin  
20  $\text{CO}_2$ :a ja  $\text{H}_2\text{O}$ :ä. Jätetuotteiden sisältämä, neutraloitava kloori muuttuu korkeassa lämpötilassa  $\text{HCl}$ :ksi ja  $\text{Cl}_2$ :ksi, mikä aiheuttaa ilmakehän tai vesialueen saastumisen (ks. tiivistelmä julkaisu Khimia 1985, nro 24, VINITI, Moskova, tiivistelmä nro 24 U 917, Rofl Bodo Firnheaber, "Verbrennung auf der hoher See", Umwelt 1985, nro 3, ja tiivistelmäjulkaisu Khimia 1980, nro 19, VINITI, Moskova, tiivistelmä nro 19 U 657, J. Grayson, "Incineration burns away waste disposal problems", Process Eng. 1980).

30 Kyseinen tunnettu menetelmä halogenidipitoisten nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla on epäedullinen sikäli, että sekundaariset myrkylliset kaasumaiset yhdisteet  $\text{HCl}$  ja  $\text{Cl}_2$  päästetään poistokaasujen mukana ilmakehään, sillä mainittujen sekundaaristen myrkyllisten yhdisteiden neutralointi edellyttää lisäpuhdistusta monimutkaisia puhdistuslaitoksia käyttäen.  
35

Nykyisin halogenidipitoisten nestemäisten jätetuotteiden polttoneutraloinnissa käytetään menetelmää, jossa muodostetaan edellä mainittujen jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seos, tämä seos syötetään sitten sumustetuna virtana polttoaineen palamistuotteista koostuvaan virtaan, jonka lämpötila on korkea, ja poistokaasut johdetaan pois (SU-patenttijulkaisu 1 101 623).

Edellä kuvatun menetelmän täytäntöönpanossa käytetään desintegraattoria, jossa suoritetaan alkalisen reagenssin sekoitus nestemäisiin jätetuotteisiin käyttäen mainittua alkalista reagenssia 10 - 30 % ylimäärin vastavien suolojen (esimerkiksi  $\text{NaCl:n}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{:n}$ ) muodostamisen edellyttämään stökiometriseen määrään nähden.

Lisäksi käytetään uunia, johon syötetään polttoaine-ilmaseosta.

Polttoaineen palamisen tuloksena muodostuu palamistuotevirta, jonka lämpötila on 1 400 - 1 700 °C. Desintegraattorissa aikaansaatu seos syötetään edellä mainittuun virtaan. Kun jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin sumustetun seoksen pisarat joutuvat kosketuksiin polttoaineen hyvin kuumien palamistuotteiden kanssa, jätetuotteissa osana oleva vesi haihtuu, orgaaninen osa jätetuotteista hajoaa ja hapettuu myrkyttömiksi kaasumaisiksi yhdisteiksi, nimittäin  $\text{CO}_2\text{:ksi}$ ,  $\text{H}_2\text{O:ksi}$  ja  $\text{N}_2\text{:ksi}$ , ja halogeenit siirtyvät neutraaleihin suoloihin sen ansiosta, että nestemäisiin jätetuotteisiin sekoitettiin alkalista reagenssia, niin kuin edellä mainittiin.

Edellä kuvatun menetelmän olennainen haittapuoli on se, että poistuvat kaasut ottavat mukaansa erittäin myrkyllisiä orgaanisia halogeeniyhdisteitä, esimerkiksi polykloorattuja dibentsofuraaneja ja dibentsodioksiineja, mikä havaitaan neutraloitaessa suurimolekyyllisiä, polysyklisiä, aromaattisia hiilivetyjä sisältäviä jätetuotteita polttamalla. Vaikka orgaanisten halogeeniyhdisteiden pitoisuus poistokaasuissa ei olekaan merkittävä, mainittujen yhdisteiden esiintyminen poistokaasuissa on luvaton, koska niiden suurin sallittu pitoisuus on erittäin pieni.

Myrkyllisten orgaanisten halogenidien vapauttaminen kyseisen tunnetun menetelmän täytöntöönpanon aikana aiheutuu nestemäisten tuotteiden aluperin sisältämien yhdisteiden osittaisesta hydrolysoitumisesta lämpökäsittelyn aikana ja organohalogenidien epätäydellisestä hajoamisesta.

Lisäksi molekulaarinen (vapaa) halogeeni, jota muodostuu yhdessä kaasumaisten happojen kanssa polttoaineen palamistuotteista koostuvan virran korkean lämpötilan vyöhykkeessä tapahtuvissa kemiallisissa reaktioissa, muuttuu polttoaineen palamistuotteiden sisältämän hapetinylimäärän vuoksi epätäydellisesti hapoksi. Syynä tähän on polttoaineen täydellisessä palamisessa syntyvien tuotteiden, joiden lämpötila on korkea, suora kosketus sumustetun seosvirran kanssa, joka koostuu nestemäisistä jätetuotteista ja alkalisesta reagenssista.

Tämän keksinnön tarkoituksena on tarjota sellainen menetelmä orgaanisia halogenideja sisältävien nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla, joka takaa tälle prosessille hyvän terveydellisen tehon.

Selostus keksinnöstä

Tämän keksinnön päämääränä on tarjota sellainen menetelmä orgaanisia halogenideja sisältävien nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla, joka takaa prosessille hyvän terveydellisen tehon, sekä muunnelmia sen eri vaiheiden toteuttamiseksi.

Mainittu päämäärä saavutetaan sillä, että menetelmässä organohalogenideja sisältävien jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla, joka menetelmä käsittää alkalisen reagenssin sekoittamisen edellä mainittuihin jätetuotteisiin, seoksen syöttämisen sumustettuna virtana polttoaineen palamistuotteista koostuvaan virtaan, jonka lämpötila on korkea, ja poistokaasujen johtamisen sen jälkeen pois, keksinnön mukaan polttoaineen palamistuotteista koostuvan virran ja mainitun seoksen sumustetun virran väliin johdetaan sumustettu vesivirta käyttäen vettä vähintään 1,2 kg/kg jätetuotteiden ja alkalisen rea-

genssin seosta ja korkeintaan 2,5 kg/kg käytettävää polttoainetta.

5 Esitetty keksintö tekee mahdolliseksi neutraloida orgaanisia halogenideja sisältävät nestemäiset jätetuotteet täydellisesti päästämättä myrkyllisiä yhdisteitä poistokaasujen mukana ilmakehään ja käyttämättä ylimääräisiä puhdistus- ja talteenottolaitteita.

10 Nestemäisten tuotteiden sisältämien organohalogenidien tehokkaamman palamisen saavuttamiseksi on keksinnön mukaan edullista käyttää polttoaineen palamistuotteiden pyörteistä virtausta, jonka keskusta edellä mainitun seoksen sumustettu virta johdetaan.

15 Paremman käsityksen saamiseksi tämän keksinnön muista päämääristä ja eduista alla esitetään valaisuksi yksityiskohtainen kuvaus menetelmästä orgaanisia halogenideja sisältävien nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla sekä erikoisesimerkkejä menetelmän täytäntöönpanosta.

20 Paras tapa menetelmän panemiseksi täytäntöön

Tämän keksinnön mukaisesti nestemäiset jätetuotteet, jotka sisältävät orgaanisia halogenideja, esimerkiksi klooribentseeniä, hiilitetrakloridia, metyylikloroformia tai polykloorattuja bifenyylejä, saadaan lähes täydellisesti neutraloiduiksi polttamalla.

25 Mainittuihin nestemäisiin jätetuotteisiin sekoitetaan (esimerkiksi desintegraattorissa) sellainen määrä alkalista reagenssia, so. natrium- tai kalsiumhydroksidia, etta alkalista reagenssia on varmasti 10 - 30 % ylimäärin suhteessa siihen stökiometriseen määrään, jonka vastaavien  
30 suolojen ( $\text{NaCl:n}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{:n}$ ) muodostuminen sekoituksen ku-  
luessa vaatii.

Saatava seos muunnetaan sumustetuksi virraksi ja johdetaan uuniin. Samaan uuniin syötetään ennalta polttoaine-ilmaseosta (maakaasua, masuttia), jotta polttoaineen  
35 palaessa muodostuvilla palamistuotteilla, joiden lämpötila on korkea ( $1\ 600 - 1\ 800\ ^\circ\text{C}$ ), on suunnatun virtauksen muo-

to. Edellä mainittu, nestemäisten jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seoksesta koostuva, sumustettu virta johdetaan kyseiseen suunnattuun virtaan.

On edullista syöttää seos polttoaineen palamistuot-  
5 teista koostuvan pyörteisen virtauksen keskusta tehok-  
kaimman lämmön- ja massanvaihdon takaamiseksi polttoaineen  
palamistuotteiden ja nestemäisistä jätetuotteista ja al-  
kalisesta reagenssista koostuvan seoksen välillä, mikä  
edistää nestemäisiin jätetuotteisiin sisältyvien orgaa-  
10 nisten halogenidien täydellisempää palamista. Sellaisen  
pyörteisen virtauksen aikaansaamiseksi polttoaine syöte-  
tään uuniin (edullisesti syklonityyppiä olevaan) tangenti-  
aalisesti.

Esitetyn keksinnön mukaan sumustettu vesivirta joh-  
15 detaan polttoaineen palamistuotteista koostuvan virran ja  
nestemäisten jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seok-  
sesta koostuvan, sumustetun virran välissä sijaitsevaan  
rengasmaiseen vyöhykkeeseen. Polttoneutraloinnin korkean  
lämpötilan vyöhykkeeseen syötettävän veden kulutus on  
20 keksinnön mukaan vähintään 1,2 kg/kg mainittua nestemäis-  
ten jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seosta ja enin-  
tään 2,5 kg/kg käytettävää polttoainetta.

Keksintö antaa mahdollisuuden käyttää sumustettuna  
vesivirtana millaisesta tuotantoprosessista tahansa peräi-  
25 sin olevaa poistovettä, kunhan orgaanisen aineen pitoisuus  
siinä on riittävän pieni.

Sumustetun vesivirran johtaminen polttoaineen pa-  
lamistuotteista koostuvan virran ja jätetuotteiden ja al-  
kalisen reagenssin seoksesta koostuvan, sumustetun virran  
30 väliin tekee mahdolliseksi kiihdyttää orgaanisten haloge-  
nidien hajotusprosessia sen johdosta, että mainitun seok-  
sen sumustettua virtaa ulos työntävässä, suurinopeuksises-  
sa, höyryn ja kaasun seoksesta koostuvassa virrassa tapah-  
tuvat muuttumis- ja kaasuuntumisprosessit tehostuvat. Myös  
35 itse höyryn ja kaasun seoksen muodostumiselle on ominaista  
kiivaus polttoaineen palamistuotteista koostuvan pyörtei-

sen virran, jonka lämpötila on korkea, ja sumustetun vesivirran välisen tehokkaan lämmön- ja massanvaihdon ansiosta.

5 Vapaa halogeeni, jota muodostuu osaksi korkean lämpötilan vyöhykkeessä tapahtuvien kemiallisten transformatioiden kuluessa, muuttuu täydellisesti kaasumaiseksi hapoksi (esimerkiksi HCl:ksi) ja sitten vastaavaksi epäorgaaniseksi suolaksi (esimerkiksi NaCl:ksi) niissä olosuhteissa, jotka höyryn ja kaasun seoksessa, jonka lämpötila on korkea, saavutetaan sen vesihöyrypitoisuuden ollessa  
10 suuri ja sen ollessa lähes täysin hapeton.

Veden kulutuksen pitämisen vähintään tasolla 1,2 kg/kg edellä mainittua jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seosta määrää tarve muuntaa ja hajottaa jätetuotteissa mukana olevat orgaaniset halogenidit täydellisesti niin, että muodostuu kaasumaisia happoja kaasufaasissa.  
15

Veden kulutuksen pitämisen enintään tasolla 2,5 kg/kg käytettävää polttoainetta määräävät tarve neutraloida kaikki jätetuotteiden sisältämät orgaaniset epäpuhtaudet täydellisesti termisesti uunin korkean lämpötilan vyöhykkeessä sekä olosuhteet, jotka vaaditaan, että orgaaniset hapot ovat neutraloitavissa kaasufaasissa alkalisella reagenssilla niin, että muodostuu epäorgaanisia suoloja.  
20

Edellä mainittujen kolmen virran johtamisesta uuniin on siis seurauksena höyryn ja kaasun seoksesta, jonka lämpötila on korkea, koostuvan pyörteisen virtauksen muodostuminen sekä tehokas lämmön- ja massanvaihto jätetuotteista ja alkalisesta reagenssista koostuvan seoksen pisaroiden kanssa. Vesifaasi haihtuu ja orgaaniset yhdisteet muuttuvat ja kaasuuntuvat, jolloin muodostuu kaasumaisia happoja, jotka reagoivat kaasumaisen alkalisen reagenssin kanssa. Muodostuvat epäorgaaniset suolat poistetaan uunista poistokaasujen mukana seuraavaa märkänä tai kuivana pölynä talteenottoa ja hyväksikäyttöä varten.  
25  
30

35 Paremman käsityksen saamiseksi tästä keksinnöstä alla esitetään valaisuksi erikoisesimerkkejä sen soveltamisesta käytännössä.

Esimerkki 1

Neutraloidaan klooribentseeniä sisältävien neste-  
mäisten jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seos, jonka  
koostumus on 85 massa-% orgaanisia yhdisteitä ja organo-  
klooriyhdisteitä ja 15 massa-% NaOH:a. Neutraloitavien  
nestemäisten jätetuotteiden kloorisisältö on 12 %.

Syklonityyppiä olevaan uuniin syötetään tangentiaa-  
lisesti maakaasua virtausnopeudella 62 kg/h, ja maakaasun  
palamistuotteista koostuvan pyörteisen virtauksen keskus-  
taan syötetään nestemäisiä jätetuotteita virtausnopeudel-  
la 20 kg/h. Uuniin syötettävän ilman kulutus on 530 m<sup>3</sup>/h.

Maakaasun palamistuotteista koostuvan pyörteisen  
virran ja neutraloitavia jätetuotteita sisältävän, sumus-  
tetun virran välissä sijaitsevaan rengasmaiseen vyöhykkeeseen  
johdetaan sumustettu vesivirta veden kulutuksen ol-  
lessa 110 kg/h (mikä merkitsee 5,5 kg:a vettä/kg jätetuot-  
teiden ja alkalisen reagenssin seosta ja 1,77 kg:a vettä/  
kg maakaasua).

Poistokaasujen lämpötila sykloniuunin ulostuloaukois-  
sa on 140 °C. Poistokaasuista ei todeta vetykloridia,  
molekulaarista klooria eikä organoklooriepäpuhtauksia.  
Myös epätäydellisen kemiallisen palamisen tuotteet (CO,  
H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>) puuttuvat kokonaan. Poistetun pölyn analy-  
sointi osoittaa siinä esiintyvän NaCl:a ja pieniä määriä  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:a.

Esimerkki 2

Neutraloidaan hiilitetrakloridia sisältävät neste-  
mäiset jätetuotteet. Jätetuotteisiin sekoitetaan alkalis-  
ta reagenssia, NaOH:a, sellaisessa suhteessa, että se ta-  
kaa 70 massa-% orgaanisia yhdisteitä ja organoklooriyhdis-  
teitä ja 30 massa-% NaOH:a sisältävän seoksen syntymisen.  
Neutraloitavien jätetuotteiden kokonaiskloorisisältö on  
24,2 massa-%.

Neutralointi toteutetaan syklonityyppiä olevassa  
uunissa samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1.  
Neutraloitavien jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin



seoksen kulutus on 15 kg/h ja maakaasun 51 kg/h, ilman virtausnopeus on 485 m<sup>3</sup>/h, ja veden kulutus on 95 kg/h.

Poistokaasujen lämpötila sykloniunin ulostuloaukossa on 1 130 °C.

- 5 Poistokaasujen analysointi osoittaa, että ne eivät sisällä vetykloridia, molekuularista klooria eikä orgaanoklooriepäpuhtauksia. Epätäydellisen kemiallisen palamisen tuotteita ei esiinny.

Esimerkki 3

- 10 Neutraloidaan nestemäiset jätetuotteet, joihin sekoitetaan alkalista reagenssia, noudattaen esimerkissä 1 kuvattuja menettelytapoja.

- 15 Neutralointi toteutetaan samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1. Neutraloitavien jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seoksen kulutus on 15 kg/h ja maakaasun 51 kg/h, ilman virtausnopeus on 485 m<sup>3</sup>/h, ja veden kulutuksen 18 kg/h.

- 20 Poistokaasujen lämpötila sykloniunin ulostuloaukossa on 1 220 °C. Poistokaasujen analysointi osoittaa, että ne eivät sisällä molekuularista klooria eikä orgaanoklooriepäpuhtauksia.

Teollinen käyttökelpoisuus

- 25 Esitetyllä keksinnöllä on käyttöä kemiallisessa teollisuudessa, koneenrakennusteollisuudessa ja radionvalmistusteollisuudessa erilaisia orgaanisia halogeeniyhdisteitä (trikloorietyleeniä, metyylikloroformia, metyleenikloridia, hiilitetrakloridia, freonia, erittäin myrkyllisiä polykloorattuja bifenyylejä) sisältävien nestemäisten jätetuotteiden neutraloinnissa.

## Patenttivaatimus:

Menetelmä orgaanisia halogenideja sisältävien nestemäisten jätetuotteiden neutraloimiseksi polttamalla, joka menetelmä käsittää mainittujen jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seoksen valmistamisen, mainitun seoksen syöttämisen sumustettuna virtana polttoaineen palamistuotteista koostuvaan virtaan, jonka lämpötila on korkea, ja poistokaasujen johtamisen sen jälkeen pois, t u n n e t t u siitä, että polttoaineen palamistuotteista koostuvan virran ja mainitun seoksen sumustetun virran väliin johdetaan sumustettu vesivirta käyttäen vettä vähintään 1,2 kg/kg mainittua jätetuotteiden ja alkalisen reagenssin seosta ja enintään 2,5 kg/kg käytettävää polttoainetta.

## Patentkrav:

Förfarande för att eldoskadliggöra flytande, halogenorganiska föreningar innehållande avfall, vilket förfarande består i att erhålla en blandning, bestående av det nämnda avfallet och ett alkalireagensmedel, att införa denna blandning i form av en pulveriserad ström in i en högtemperaturström av bränsleförbränningsprodukter med efterföljande avlopp av avgaser, k ä n n e t e c k n a t därav, att mellan bränsleförbränningsprodukternas ström och den pulveriserade strömmen av den nämnda blandningen införes en sprutad vattenström med vattenförbrukning på icke mindre än 1,2 kg per 1 kg av den nämnda avfallsblandningen med alkalireagensmedlet och icke mer, än 2,5 kg per 1 kg av bränslen, som skall förbrukas.