



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLICATIENUMMER : 1006920A3
INDIENINGSNUMMER : 09300247
Internat. klassif. : A62D C08K B09B
Datum van verlening : 24 Januari 1995

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;
Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
16 Maart 1993 te 15u10

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : NATDEVCO N.V.
Plaza Jojo Correa 1-5, Postbus 897, WILLEMSTAD(NEDERLANDSE ANTILLEN)

vertegenwoordigd door : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS Patents N.V., Brussels Airport
Bus. Park-Holidaystr. 5-1831 DIEGEM.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR HET BEHANDELEN VAN AFVALSTOFFEN.

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 24 Januari 1995
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WUYTS L
Directeur

"Werkwijze voor het behandelen van afvalstoffen"

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het behandelen van afvalstoffen, waarbij vloeibare en vaste afvalstoffen van elkaar gescheiden worden en daarna hieraan reactiecomponenten tot het
5 vormen van een polymeermatrix worden toegevoerd om in de keten van de polymeermatrix te worden opgenomen.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit de octrooiaanvraag PCT/EP 89/00525. Bij de
10 bekende werkwijze wordt een vulmiddel dat uit twee componenten, de ene met N-groepen en de andere met OH-groepen als kunstharsmassa aan de afvalstof toegevoegd ten einde deze in een polymeermatrix op te nemen. Hierdoor worden eventuele schadelijke stoffen gebonden
15 zodat zij moeilijker uitspoelbaar zijn en dus beter op te slaan zijn, dan wel als grondstof voor een opnieuw te gebruiken produkt bruikbaar zijn.

Een nadeel van de bekende werkwijze is echter dat schadelijke stoffen alleen als het ware
20 ingekapseld worden zonder echt te worden afgebroken. Verder is de mate waarin de te verwerken afvalstoffen ingekapseld worden te veel afhankelijk van de aard van de afvalstoffen zodat niet altijd een afdoende deelname aan de polymeerketenvorming geschiedt.

25 De uitvinding heeft tot doel een betere deelname aan de polymeerketenvorming te realiseren zodat de opname van de afvalstoffen in de polymeermatrix minder afhankelijk is van aard van de te verwerken afvalstoffen.

Een werkwijze volgens de uitvinding heeft
30 daartoe het kenmerk dat de vloeibare afvalstoffen verder

- gescheiden worden in een eerste groep vloeistoffen met een pH waarde van ten hoogste 7 en een tweede groep vloeistoffen met een pH waarde groter dan 7, en waarbij na te zijn gescheiden de afvalstoffen worden voorbehandeld, welke voorbehandeling de volgende stappen bevat :
- 5 a) vormen van een eerste mengsel door :
- (i) nagaan voor de vloeistof uit genoemde eerste groep of de pH een waarde van ten hoogste 5 bedraagt en de vloeistof uit die eerste groep wordt aangezuurd tot een waarde die ten hoogste 5 bedraagt indien 10 vastgesteld werd dat de pH waarde hoger was dan 5 ;
- (ii) toevoegen aan de vloeistof uit de eerste groep van een oxydans ;
- 15 (iii) nagaan of in de vloeistof uit de eerste groep een vooraf bepaalde eerste hoeveelheid aan metaalhoudende precipitaat veroorzakende reagentia aanwezig zijn en toevoegen van zouten van metaalhoudende precipitaat veroorzakende reagentia 20 aan de vloeistof uit de eerste groep indien genoemde eerste hoeveelheid niet aanwezig is ;
- b) vormen van een tweede mengsel van de vaste afvalstoffen en de vloeistof uit genoemde tweede groep, en nagaan of het tweede mengsel een pH-waarde van ten 25 minste 8 bedraagt en toevoegen van een base aan het tweede mengsel om een pH-waarde van ten minste 8 te verkrijgen indien deze pH-waarde kleiner was dan 8 ;
- c) vormen van een derde mengsel door samenvoegen en laten samen reageren van eerste en tweede mengsel en nagaan of het derde mengsel een pH-waarde heeft die 30 groter is dan 7 en toevoegen van een base aan het derde mengsel indien de pH-waarde kleiner is dan 7 om een pH-waarde groter dan 7 te bekomen ;
- d) toevoegen aan het derde mengsel van genoemde reactie- 35 componenten tot het vormen van de polymeermatrix.

Door eerst de afvalstoffen uit de eerste groep voor te behandelen met een zuur wordt de cellulaire structuur van de te verwerken afvalstoffen eerst ten minste gedeeltelijk afgebroken waardoor later een betere opname in de polymeermatrix mogelijk is. Het toevoegen van een oxydans stimuleert eveneens deze cellulaire afbraak waardoor het eindprodukt een stabielere structuur verkrijgt. De zouten van metaalhoudende precipitaat veroorzakende reagentia dragen er zorg voor dat een neerslag wordt gevormd en er zodoende minder oplosbare complexen worden gevormd, waardoor de opname in de polymeermatrix weer beter wordt. Bovendien leveren deze zouten nog een bijdrage aan het oxydatie proces en werken zodoende als katalysator voor het oxydans. Het basisch maken van de vaste afvalstoffen biedt het voordeel dat exotherme reacties plaats zullen vinden waardoor een temperatuurstoename zal plaatsvinden die verdere reacties zal stimuleren. Verder heeft het toevoegen van een base een gunstig effect op het derde mengsel omdat het zure eerste mengsel zal reageren met een tweede mengsel dat base is. Een betere binding zal hierdoor ontstaan tussen de verschillende bestanddelen van het mengsel.

Doordat het derde mengsel een pH-waarde heeft die basisch is, is een betere deelname aan de polymeerketenvorming mogelijk. Hierdoor zijn de schadelijke stoffen beter gebonden in de polymeermatrix en dus minder uitspoelbaar. Door de afvalstoffen verder voor te behandelen is het eindprodukt aanzienlijk minder afhankelijk geworden van de toegeleverde afvalstof en is de opname in de polymeermatrix aanzienlijk verbeterd.

Een eerste voorkeursuitvoeringsvorm van een werkwijze volgens de uitvinding heeft het kenmerk dat het derde mengsel wordt samengeperst onder een druk van ten minste 25 bar alvorens genoemde eerste reactiecomponenten worden toegevoegd. Het samenpersen geschiedt bij voorkeur door middel van de tijdens de reacties zelf

opgebouwde druk en levert een compacter eindprodukt. Daarenboven nemen door het samenpersen de intermoleculaire krachten toe, wat dan weer de moleculaire bindingen ten gunste komt.

5 Een tweede voorkeursuitvoeringsvorm van een werkwijze volgens de uitvinding heeft het kenmerk dat het derde mengsel op de aanwezigheid van niet-gebonden zware metalen wordt getoetst, en indien de aanwezige hoeveelheid zware metalen een voorafbepaalde grenswaarde
10 overschrijdt er aan het derde mengsel complexvormende en precipitaat veroorzakende reagentia worden toegevoegd. Omdat niet-gebonden zware metalen zeer schadelijk zijn dienen zij zorgvuldig te worden gebonden. Door het toevoegen van complexvormende en precipitaat veroorzakende reagentie wordt het neerslaan van deze zware
15 metalen verbeterd waardoor zij gemakkelijker in de polymeermatrix op te nemen zijn.

 Het is gunstig dat de vloeistof uit genoemde eerste groep wordt aangezuurd met een sterk
20 anorganisch zuur. Dit beïnvloedt gunstig de afbraak van de moleculaire structuur en versnelt het proces.

 Het is gunstig dat als precipitaat veroorzakende reagentia een ijzerhoudende chloride of sulfaat wordt gebruikt. Deze reagentia zijn prijsgunstig en
25 leveren een verwaarloosbare contaminatie.

 Het is verder gunstig dat ten minste één der reagentia CrO_3 , $\text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$, KMnO_4 , Fe Cl_3 of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wordt gebruikt. Deze reagentia beïnvloeden het oxydatie proces gunstig.

30 Een derde voorkeursuitvoeringsvorm van een werkwijze volgens de uitvinding heeft het kenmerk dat als genoemde base een oxyde of carbonaat uit de groep Ia en IIa wordt gebruikt. Deze keuze biedt het voordeel dat de bij het derde mengsel nog aanwezige oplosbare metaalzouten geconverteerd worden in een oplosbare metaal hydroxyde.
35

Het is gunstig dat een calcium houdende base wordt gebruikt. Dit is een goedkoop produkt en de na reactie gevormde calcium zouten zijn zeer waterabsorberend wat de waterregulatie van het proces ten gunste

5

komt.
Het is gunstig dat fase overgang katalysatoren naast genoemde base worden toegevoegd. Hierdoor wordt de overdracht van een anion van een waterige naar een oliefase gestimuleerd.

10

Een vierde voorkeursuitvoeringsvorm van een werkwijze volgens de uitvinding heeft het kenmerk dat het derde mengsel wordt samengeperst bij overgang naar een reactievat waar de opname in de polymeermatrix plaatsvindt. Transport en samenpersen geschieden zodoende

15

simultaan.
Een vijfde voorkeursuitvoeringsvorm van een werkwijze volgens de uitvinding heeft het kenmerk dat als reactiecomponent polyurethaan wordt gebruikt. Dit is een prijsgunstige stof voor dit doeleinde.

20

Het is gunstig dat als polymerisatie katalysator één der stoffen bevattende etheramine, cycloalifatische amine of hydroxyl houdende amine wordt gebruikt. Deze stoffen zijn soms in het afval zelf aanwezig.

25

Het is gunstig dat als complexvormende en precipitaat veroorzakende reagenten één der reagentia fosforzuur, boorzuur, humuszuur, urinezuur, azijnhoudende alcohol, polysaccharide, polyvinylalcohol of aluminiumzout wordt gebruikt. Zodoende ontstaat een produkt dat

30

eventueel voor substraatteelt bruikbaar is.
Een zesde voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding heeft het kenmerk dat er nagegaan wordt alvorens aan de behandeling te beginnen of het afval veel metalen bevat, en indien het afval veel

35

metalen bevat, het behandelde afval onder hoge temperatuur wordt gebracht voor het laten oxyderen van de

metalen en vervolgens tot waterstofrijke blokken wordt
samengeperst. Het verwerkte afval bevat zodoende een
hoge calorische waarde, waardoor het uitermate geschikt
is voor energieopslag. Doordat de ingekapselde afval-
5 stoffen onschadelijk zijn gemaakt is verbranding op
milieuvriendelijke wijze mogelijk.

De uitvinding zal nu meer in detail worden
beschreven.

10 Bij het verwerken van afvalstoffen volgens
de werkwijze volgens de uitvinding is de aard van de
afvalstof onbelangrijk. Afvalstoffen van verschillende
aard en oorsprong zijn te behandelen. Gezien echter met
een dergelijke verscheidenheid aan afvalstoffen wordt
15 gewerkt is het belangrijk deze afvalstoffen nauwkeurig
voor te behandelen en hiertoe uit elkaar te scheiden ten
einde de juiste chemische reacties te laten plaats vinden
en ongecontroleerde reacties te vermijden.

De te behandelen afvalstoffen worden,
afhankelijk van hun aard, eerst van elkaar gescheiden.
20 Zo worden eerst de vaste stoffen van de vloeistoffen
gescheiden. De vloeistoffen worden op hun beurt geschei-
den in een eerste groep vloeistoffen met een pH-waarde
van ten hoogste 7 en een tweede groep vloeistoffen met
een pH-waarde groter dan 7. Een fijnere verdeling is
25 verder mogelijk door uit de vloeistof de in water niet
oplosbare stoffen af te scheiden alsook de in water
gesuspendeerde stoffen. De vaste stoffen worden bij
voorkeur gescheiden in explosieve en niet-explosieve
30 stoffen, waarbij dit laatste in hoofdzaak uit veilig-
heidsoverweging wordt uitgevoerd.

Wanneer de te behandelen afvalstoffen
vliegias bevatten, wordt van deze bij voorkeur een
gesuspendeerde oplossing gemaakt alvorens verder te
worden behandeld.

35 Nadat deze scheiding heeft plaatsgevonden
kan de uiteindelijke behandeling starten. Het is bij de

behandeling van de afvalstoffen niet wezenlijk of nu eerst diegene uit de eerste of de tweede groep worden behandeld dan wel eerst de vaste stoffen. Desgewenst is ook een parallelle behandeling mogelijk.

5 Bij de behandeling van de vloeistoffen uit de eerste groep wordt eerst nagegaan door meting van de pH-waarde of die vloeistof uit de eerste groep een pH-waarde van ten hoogste 5 heeft. Bedraagt de pH-waarde meer dan 5, dan wordt de vloeistof uit de eerste groep
10 aangezuurd tot een waarde die ten hoogste 5 bedraagt. Wanneer verder een scheiding naar in water niet oplosbare of gesuspendeerde stoffen heeft plaatsgevonden, dan wordt ook hier, indien nodig, aangezuurd. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van een sterk anorganisch zuur omdat
15 hierdoor een snellere reactie kan plaatsvinden. Zo zijn bij voorbeeld salpeterzuur, zwavelzuur, perchloorzuur of een mengsel daarvan zeer geschikt.

Het dient te worden opgemerkt dat voor deze zuren en andere bij toepassing van de werkwijze volgens
20 de uitvinding te gebruiken reagentia het niet noodzakelijk is dat deze een hoge graad van zuiverheid bezitten. Zij kunnen bovendien reeds in de te behandelen afval aanwezig zijn zodat het slechts nodig is hun concentratie enigszins aan te passen.

25 Vloeibaar organisch afval komt meestal voor onder de vorm van emulsies waarbij een microcellulaire structuur als beschermde laag fungeert. Het gebruik van een zuur heeft hoofdzakelijk als doel deze emulsies af te breken. Door deze voorbehandeling worden de stoffen
30 gemakkelijker te behandelen. Verder dient het aanzuren voor een partiële hydrolyse van de hydrolyseerbare organische bestanddelen waardoor complexe esters en ether-achtige moleculen tot kleinere bestanddelen worden afgebroken. Tijdens deze reacties ontstaan soms zuur-
35 stofachtige complexen.

Naast het aanzuren, indien nodig zoals hiervoor beschreven, wordt verder aan de vloeistof uit de eerste groep een oxydans toegevoegd ten einde een eerste mengsel te vormen. Als oxydans wordt bijvoorbeeld gebruik gemaakt van een moleculair halogeen, O_2 of O_3 , die sterke oxydansen zijn.

Onder bepaalde omstandigheden kan het nuttig zijn om eerst aan te zuren en daarna een oxydans toe te voegen. Zo zal bij voorbeeld wanneer het afval amine- of alcoholachtige stoffen bevat, deze tot koolstof-koolstof bindingen of koolstof-heteronucleaire dubbele bindingen worden herleid die gevoeliger zijn voor oxiderende agentia.

Het toevoegen van het oxydans heeft tot gevolg dat het aldus gevormde eerste mengsel stabiel zal worden doordat het oxydatie proces wordt gestimuleerd. Verder worden stabiele onoplosbare complexen gevormd die met verder toe te voegen reagentie zullen reageren zoals verderop zal worden beschreven. Bovendien kan vluchtig chloorhoudend afval zoals PCB's, chloorhoudende dioxine en benzofuraan behandeld worden middels oxydatieve ontchlooring.

Ofschoon het toevoegen van een zuur in eerste instantie ongebruikelijk is met het oog op conservatie van het eindprodukt, heeft, zeker in combinatie met het toevoegen van een oxydans, het toevoegen van zo'n zuur een gunstige werking omdat het een afbraak van de afvalstof mogelijk maakt, waardoor latere verwerkingen mogelijk worden die leiden tot een stabiel eindprodukt.

Bij voorkeur wordt een stof toegevoegd die zowel een zuur als een oxyderend middel is waardoor deze beide in één operatie uit te voeren zijn. Zo wordt bij voorbeeld gebruik gemaakt van salpeterzuur of perchloorzuur. De zuur concentratie is bij voorkeur gelegen tussen 1 en 10 % per volume.

De vloeistof uit de eerste groep wordt eveneens onderzocht ten einde na te gaan of een voorafbe-
paalde eerste hoeveelheid aan metaalhoudende precipitaat
veroorzakende reagentia aanwezig zijn. Wordt de door
5 deze eerste hoeveelheid gestelde drempel niet gehaald,
dan wordt aan de vloeistof uit de eerste groep zouten van
metaalhoudende precipitaat veroorzakende reagentia
toegevoegd. Bij voorkeur worden ijzer(I) of (II)
chloride of sulfaat toegevoegd met een concentratie
10 gelegen tussen 1 en 10 % per volume. Verder zijn ook
zouten van CrO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ geschikt omdat
zij bovendien een oxiderende agens bevatten.

Ofschoon dergelijke zouten van metaalhou-
dende precipitaat veroorzakende reagentie tot een
15 contaminatie kunnen leiden, dragen zij ertoe bij com-
plexen te vormen waarbij liganden via zuurstof aan
metalen worden gebonden. Op deze wijze worden minder-
oplosbare complexen alsook stabielere zouten gevormd die
20 dus gemakkelijker neerslaan waardoor zij in een verder
stadium gemakkelijker te isoleren en te verwerken zijn.
Deze zouten fungeren als katalysatoren om onder meer de
oxydatie te stimuleren van de organische bestanddelen uit
de afvalstoffen. Bij voorkeur worden meerwaardige
25 transitie-metalen gebruikt omdat hierdoor het vormen van
complexeren gunstig beïnvloed wordt.

De zouten van metaalhoudende precipitaat
veroorzakende reagentia worden bij voorkeur pas toege-
voegd nadat de vloeistof uit de eerste groep is aange-
zuurd omdat wanneer het zuur later zou toegevoegd worden
30 dit minder goed de reeds gevormde emulsies zou aantasten.

De zouten van genoemde reagentia vormen
thermodynamisch stabiele zouten en complexen met de
behandelde afvalstoffen, zo worden onder meer bindingen
met zuurstofmoleculen gevormd. Het feit dat de meeste
35 van deze zouten niet in water oplosbaar zijn zal tot
gevolg hebben dat neerslag zal ontstaan wat latere opname

ten gunste komt. Een aantal van deze reacties zal reeds bij kamertemperatuur geschieden, maar er zullen ook nog verdere reacties hierdoor ontstaan die pas in een later stadium van de behandeling zullen plaats vinden wanneer
5 de temperatuur en de druk zal zijn toegenomen.

De te behandelen afvalstof kan sterk vervuild zijn met zware metalen. Wanneer dit het geval is, dient zij op een daartoe geschikte wijze te worden voorbehandeld ten einde een adequate opname van deze
10 zware metalen in het te verkrijgen eindprodukt te bewerkstelligen. Bij de werkwijze volgens de uitvinding worden deze zware metalen, die meestal onder de vorm van ionen aanwezig zijn, eerst omgezet in weinig oplosbare zouten of complexen door toevoeging van precipitaat
15 veroorzakende reagentia. Zo wordt, bijvoorbeeld, fosforzuur toegevoegd om onoplosbare fosfaten te laten neerslaan, of boorzuur om de metaal ionen in kristallijne polymerische boorhoudende substantie om te zetten. Verder kan eveneens humuszuur worden toegevoegd om
20 chelaten te vormen, of polysaccharides, polyvinylalcohol of tannines.

De vloeistof uit de tweede groep, dat zijn diegene met een pH-waarde groter dan 7, wordt gemengd met de vaste afvalstoffen ten einde een tweede mengsel te
25 vormen. Bij voorkeur worden de vaste afvalstoffen eerst fijn gemalen, bijvoorbeeld door middel van een maalmachine. Om overhitting van deze maalmachine te voorkomen wordt deze bij voorkeur gekoeld door middel van stikstof die vrijkomt in de verdere stappen van de werkwijze. Op
30 deze wijze is het toevoeren van externe stikstof niet nodig en wordt de geproduceerde stikstof op voordelige wijze gebruikt. Deze geproduceerde stikstof kan ook nog in verdere stadia van het proces worden gebruikt eveneens als neutraliserend en koelend middel.

35 De pH van het aldus gevormde tweede mengsel wordt nu gemeten. Indien deze pH-waarde minder is dan 8,

wordt een base aan het tweede mengsel toegevoerd ten
einde een pH-waarde van ten minste 8 te verkrijgen voor
dat tweede mengsel. Bij voorkeur wordt calciumoxyde in
droge niet gebluste poedervorm als base toegevoegd. Een
5 pH-waarde van 8 is een minimale waarde en bij voorkeur
wordt het mengsel dermate basisch gemaakt dat de pH-
waarde 10 à 14 bedraagt. Andere te gebruiken alkalische
reagentia zijn oxydes of carbonaten uit de Ia en IIa
groep der element zoals kaliumhydroxyde en calciumcarbo-
10 naat. Calcium houdende reagentia genieten de voorkeur
omdat de bij reactie gevormde calciumzouten in hoge mate
hygroscopisch zijn en dus waterabsorptie regelend werken.
Hierdoor worden deels in water oplosbare zouten overver-
zadigd en zullen snel uitkristalleren. Het toevoegen van
15 een base zal eveneens een temperatuurtoename tot gevolg
hebben ten gevolge van de exotherme natuur van de
reactie.

Het eerste mengsel (datgene verkregen na
voorbehandeling van de vloeistof uit de eerste groep)
20 wordt nu gemengd met het tweede mengsel ten einde een
derde mengsel te vormen. Het derde mengsel moet een pH-
waarde hebben die hoger is dan 7. Hiertoe wordt na het
vormen van het derde mengsel nagegaan of het alkalisch is
en indien niet wordt een base toegevoegd. Het pas op dit
25 stadium mengen van eerste en tweede mengsel heeft het
voordeel dat het zure eerste mengsel nu zal werken over
een alkalisch tweede mengsel waardoor zoutvorming wordt
gestimuleerd. Tevens zal het exotherm karakter van het
tweede mengsel gunstig werken op het eerste mengsel
30 waardoor, zoals reeds vermeld, verdere reacties in het
eerste mengsel zullen plaats vinden die precipitatie in
de hand zullen werken. De alkalische natuur van het
tweede mengsel zal conversie van oplosbare metaalzouten
uit het eerste mengsel in onoplosbare metaal hydroxydes
35 stimuleren. De vaste stof uit het tweede mengsel heeft
een polyelectrisch karakter die ad- en absorbtie van

organische moleculen en andere precipitaten in de hand werken.

Bij voorkeur wordt nog gebruik gemaakt van fase overdracht katalysatoren die er zorg voor dragen dat
5 een anion van een waterige naar een oliefase wordt overgebracht. Als katalysator wordt bijvoorbeeld gebruikt gemaakt van fosfoniumzout, amines of polyethers.

De reacties die op dit stadium zullen
10 plaats vinden zijn vergelijkbaar met diegene die plaats vinden bij het maken van beton. Het is verder mogelijk om additieven zoals hardmakers of waterreductiesubstanties toe te voegen ten einde solidificatie van de te behandelen stoffen te stimuleren.

Afhankelijk van de aard van de afvalstoffen
15 en de gebruikte reagentie zal tijdens de reactie een druk opgebouwd worden die de intermoleculaire krachten gunstig zal beïnvloeden en zodoende de moleculaire bindingen. Deze druk kan nog opgevoerd worden door het derde mengsel
20 samen te persen onder een druk van ten minste 25 bar. Dit samenpersen geschiedt bij voorkeur tijdens het transport van het derde mengsel naar een ander reactievat waar verdere reacties zullen plaats vinden. Hierdoor worden transport en samenpersen tijdens eenzelfde
25 operatie uitgevoerd. Wanneer echter de opgebouwde druk ten gevolge van de reactie voldoende is, is het mogelijk om het transport onder invloed van deze opgebouwde druk te laten plaats vinden, zonder toevoer van een externe druk. Ten gevolge van deze drukopbouw wordt een stabiel
30 taai-vloeibaar mengsel opgebouwd.

Wanneer de te behandelen afvalstof sterk
vervuild is met zouten van zware metalen, die na de hiervoor beschreven voorbehandeling nog steeds oplosbaar
zijn, zoals bijvoorbeeld zink, cadmium of kwik, dient een
35 verdere voorbehandeling te worden toegepast ten einde opname hiervan in het eindprodukt te verzekeren. Het

derde mengsel wordt dus onderzocht op de aanwezigheid van niet-gebonden zware metalen. Indien een vooraf bepaalde grenswaarde wordt overschreden, wordt aan het derde mengsel complexvormende en precipitaat veroorzakende reagentia toegevoegd zoals bijvoorbeeld humuszuur of urinezuur. De dosering van de toegevoegde reagentia wordt bepaald in functie van de hoeveelheid waarmee genoemde voorafbepaalde grenswaarde is overschreden. De bepaling van de aanwezigheid van dergelijke verontreiniging geschiedt bij voorbeeld door middel van een uitspoeltest.

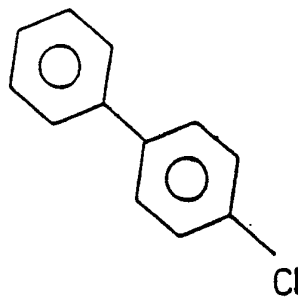
Zoals reeds beschreven is het uit de voorbehandeling ontstane derde mengsel naar een ander reactievat overgepompt om aldaar te worden verder behandeld. Deze verdere behandeling omvat in hoofdzaak het aan het derde mengsel toevoegen van reactiecomponenten tot het vormen van een polymeermatrix. Deze reactiecomponenten zijn gevormd door polyol- en isocyaanathoudende materialen, in hoofdzaak polyurethaan en isocyanaten, eventueel ook de toevoeging van een polymerisatie katalysator. Zo wordt bijvoorbeeld een polyisocyaanat toegevoegd zoals toluen-2,4-diisocyaanat, difenylmethaan-4,4'-diisocyaanat, polyalcohol of polyamines die polysaccharides bevatten. Als katalysator wordt gebruik gemaakt van etheramine-achtige, cyclo-alifatische amine-achtige of hydroxylhoudende amine achtige, alsook dimethylaminopyridine.

Bij voorkeur wordt, na het toevoegen van deze reactiecomponenten, de druk binnen genoemd andere reactievat opgevoerd, althans indien de intern opgebouwde druk te laag is, ten einde de deelname aan de polymeerketenvorming te stimuleren en tot een stabiel eindprodukt te komen. Onder hoge druk van bijvoorbeeld 200 Bar, worden ionische en radicalaire reacties tussen de organische en anorganische bestanddelen gunstig beïnvloed. Tevens geschiedt deze reactie onder hoge

temperatuur, van bijvoorbeeld 200°C°, ten gevolge van de exothermische polycondensatie. Deze hoge temperatuur maakt het mogelijk om de voor het vormen van de polymeermatrix noodzakelijke potentiaal brug te overschrijden.

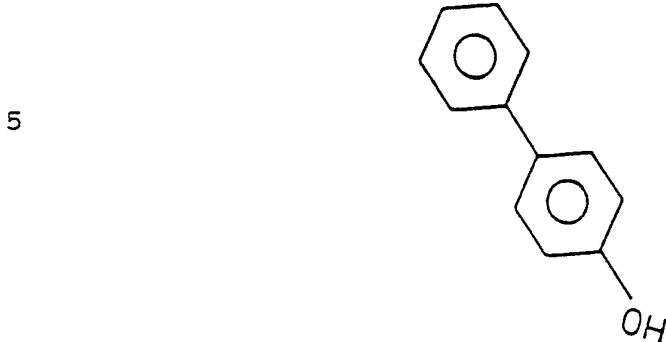
De voorbehandeling die op de afvalstoffen werd toegepast had in het algemeen tot doel gunstiger voorwaarden te scheppen voor de deelname in de polymeerketenvorming die op dit stadium van de werkwijze moet geschieden. Het gevormde alkalische derde mengsel heeft een pH-waarde van nagenoeg 9 en de buffercapaciteit van de in het mengsel aanwezige stoffen is optimaal gebruikt waardoor het derde mengsel stabiel is en reeds beter voor opname in de polymeermatrix geschikt is.

De ionen van de toegevoegde of reeds aanwezige transitie-metalen gaan als katalysator fungeren in de reactie. Dit laatste zal nu aan de hand van een voorbeeld worden toegelicht. Veronderstel dat als reactiecomponent tot het vormen van de polymeermatrix een chloorhoudend bifenyyl wordt gebruikt waarvan de structuur hieronder is weergegeven :

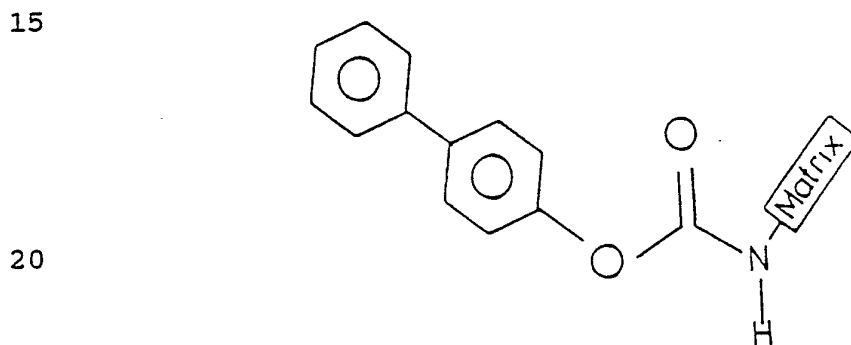


De ionen van de transitie-metalen dragen er toe bij dat een elektron in het chloorhoudend bifenyyl wordt geïnjecteerd. Door deze elektron-injectie wordt een chloor-ion afgescheiden waardoor een radicaal ontstaat. Door de aanwezigheid van het oxydans en de hoge druk in het derde mengsel en het base karakter van dit mengsel zal het

aldus gevormde radicaal gemakkelijk oxyderen door opname van een OH-ion en dus de volgende structuur aannemen :



10 De aldus gevormde alcoholachtige structuur is stabiel en milieuvriendelijker. Wanneer deze structuur nu komt te reageren met een polymeerketen zoals O=C=N-MATRIX wordt door urethaancondensatie een nieuwe structuur gevormd die hieronder is weergegeven :



Zoals blijkt uit de hierboven gegeven nieuwe structuur is het molecuul opgenomen in de poly-
 25 meermatrix en is het rechtstreeks verbonden met de polymeerketen zodat een stabiel en inert eindprodukt wordt verkregen. Uitspoeltesten met het aldus verkregen eindprodukt hebben bovendien uitgewezen dat sterke bindingen werden gevormd omdat de hoeveelheid uitgespoel-
 30 de materiaal minimaal was.

Bij deze werkwijze treedt een combinatie op van organische en anorganische polymerisatie omdat tijdens de voorbehandeling zowel bij de vaste stoffen als vloeistoffen anorganische en organische stoffen werden
 35 behandeld en tot reactie gebracht.

Verder komt op dit stadium van de reactie ook stikstofgas vrij, namelijk ten gevolge van de kraking processen die hier optreden. De in het voornamelijk organisch afval aanwezige stikstof verbindingen worden gekraakt en afgebroken waardoor stikstofgas vrij komt
5 dat, zoals reeds vermeld, op andere stadia van de werkwijze wordt gebruikt voor koel- of veiligheidsdoel-einden.

De werkwijze volgens de uitvinding geschiedt bij voorkeur in een gesloten lus systeem, zodanig
10 dat verwerkte afvalstoffen die nog onvoldoende tot reactie zijn gekomen opnieuw door het proces worden gehaald ten einde verder te reageren. Het opnieuw laten reageren wordt bijvoorbeeld besloten na visueel onderzoek
15 van het gevormde eindprodukt dat bijvoorbeeld te veel oneffenheden vertoont die wijzen op onvoldoende reacties.

Het eindprodukt verkregen door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding kan diverse vormen aannemen. Zo kan het eindprodukt bijvoorbeeld bestaan
20 uit platen die voor bodemstabilisatie of geluidswerende schermen kunnen worden gebruikt. Het eindprodukt zal ook enigszins afhankelijk zijn van de aard van de afvalstoffen die werden toegeleverd. Zo zal bijvoorbeeld wanneer de afvalstof hoog calorische stoffen bevat zoals
25 plastic, rubbers of oplosmiddelen, dat eindprodukt als energiehouders kunnen fungeren. De werkwijze kan zelfs zodanig aangepast worden dat een hoog calorisch eindprodukt wordt verkregen dat bijzonder geschikt is als brandstof voor hoogovens of andere processen waar hoge
30 temperaturen nodig zijn. Wanneer het te verwerken afval veel metalen bevat, zal het eindprodukt veel waterstof bevatten ten gevolge van de oxydatie die optreedt tijdens de verwerking. Dit waterstof fungeert dan als brandbaar hoog calorisch materiaal. Door de verbranding bij hoge
35 temperatuur zal het in het materiaal aanwezige water vrijkomen, reageren met de vrije metalen, waarbij de

oxydatie van deze vrije metalen tot de vorming van waterstof zal leiden.

Doordat een goede opname in de polymeermatrix heeft plaats gevonden, dankzij de voorbehandeling,,
5 is het eindprodukt ook geschikt om te worden opgeslagen zonder dat risico's van door uitspoeling ontstane bezoedeling optreedt. Ook radioactieve materialen kunnen worden opgenomen, in het bijzonder wanneer de afvalstof rijk is aan metalen die dan als absorptiescherm voor
10 radioactieve straling fungeren.

De voorbehandeling die op de afvalstoffen werd toegepast heeft er toe bijgedragen dat de opname in de polymeerketen succesvoller kan geschieden zodat er een daadwerkelijke opname in de polymeermatrix geschiedt en
15 er niet alleen maar sprake is van een inkapseling van de afvalstoffen. Het eindprodukt verkregen door toepassing van de uitvinding is daardoor aanzienlijk stabiel en de kans dat de opgenomen afvalstof wordt uitgespoeld is gering.

20

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het behandelen van afvalstoffen, waarbij vloeibare en vaste afvalstoffen van elkaar gescheiden worden en daarna hieraan reactiecomponenten tot het vormen van een polymatrix worden toegevoerd om in de keten van de polymatrix te worden opgenomen, daardoor gekenmerkt, dat de vloeibare afvalstoffen verder gescheiden worden in een eerste groep vloeistoffen met een pH-waarde van ten hoogste 7 en een tweede groep vloeistoffen met een pH-waarde groter dan 7, en waarbij na te zijn gescheiden de afvalstoffen worden voorbehandeld, welke voorbehandeling de volgende stappen bevat :
- a) vormen van een eerste mengsel door :
- 15 (i) nagaan voor de vloeistof uit genoemde eerste groep of de pH een waarde van ten hoogste 5 bedraagt en de vloeistof uit die eerste groep wordt aangezuurd tot een waarde die ten hoogste 5 bedraagt indien vastgesteld werd dat de pH-waarde hoger was dan 5;
- 20 (ii) toevoegen aan de vloeistof uit de eerste groep van een oxiderende agens ;
- (iii) nagaan of in de vloeistof uit de eerste groep een vooraf bepaalde eerste hoeveelheid aan metaalhoudende precipitaat veroorzakende reagentia aanwezig zijn en toevoegen van zouten van metaalhoudende precipitaat veroorzakende reagentia aan de vloeistof uit de eerste groep indien genoemde eerste hoeveelheid niet aanwezig is ;
- 25
- b) vormen van een tweede mengsel van de vaste afvalstoffen en de vloeistof uit genoemde tweede groep, en nagaan of het tweede mengsel een pH-waarde van ten minste 8 bedraagt en toevoegen van een base aan het tweede mengsel om een pH-waarde van ten minste 8 te verkrijgen indien deze pH-waarde kleiner was dan 8 ;
- 30
- c) vormen van een derde mengsel door samenvoegen en laten samen reageren van eerste en tweede mengsel en
- 35

nagaan of het derde mengsel een pH-waarde heeft die groter is dan 7 en toevoegen van een base aan het derde mengsel indien de pH-waarde kleiner is dan 7 om een pH-waarde groter dan 7 te bekomen ;

- 5 d) toevoegen aan het derde mengsel van genoemde reactiecomponenten tot het vormen van de polymeermatrix.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, daardoor gekenmerkt, dat het derde mengsel wordt samengeperst onder een druk van ten minste 25 bar alvorens genoemde
10 eerste reactiecomponenten worden toegevoegd.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, daardoor gekenmerkt, dat het derde mengsel op de aanwezigheid van niet-gebonden zware metalen wordt getoetst, en indien de aanwezige hoeveelheid zware metalen een
15 voorafbepaalde grenswaarde overschrijdt er aan het derde mengsel complexvormende en precipitaat veroorzakende reagentia worden toegevoegd.

4. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 3, daardoor gekenmerkt, dat de vloeistof uit
20 genoemde eerste groep wordt aangezuurd met een sterk anorganisch zuur.

5. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 4, daardoor gekenmerkt, dat als oxiderende agens een moleculair halogeen, O_2 of O_3 wordt gebruikt.

25 6. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 5, daardoor gekenmerkt, dat als precipitaat veroorzakende reagentia een ijzerhoudende chloride of sulfaat wordt gebruikt.

7. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 4, daardoor gekenmerkt, dat als precipiterende reagentia zouten van transitie-metalen worden gebruikt met
30 een concentratie gelegen tussen 1 en 10 % volume.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, daardoor gekenmerkt, dat ten minste één der reagentia CrO_3 ,
35 $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $FeCl_3$ of $Fe_2(SO_4)_3$ wordt gebruikt.

9. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 8, daardoor gekenmerkt, dat als genoemde base een oxyde of carbonaat uit de groep Ia en IIa wordt gebruikt.

5 10. Werkwijze volgens conclusie 9, daardoor gekenmerkt, dat een calcium houdende base wordt gebruikt.

11. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, daardoor gekenmerkt, dat fase overgang katalysatoren naast genoemde base worden toegevoegd.

10 12. Werkwijze volgens conclusie 2, daardoor gekenmerkt, dat het derde mengsel wordt samengeperst bij overgang naar een reactievat waar de opname in de polymeermatrix plaatsvindt.

15 13. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 12, daardoor gekenmerkt, dat als reactiecomponenten een polyol- en isocyanaathoudend materiaal wordt gebruikt.

20 14. Werkwijze volgens één der conclusie 1 tot en met 12, daardoor gekenmerkt, dat een di- of polyisocyanaat of een polyalcohol of polyamine alsmede een isocyanaat wordt gebruikt als eerste reactiecomponent.

25 15. Werkwijze volgens conclusie 13 of 14, daardoor gekenmerkt, dat een polymerisatie katalysator wordt toegevoegd.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, daardoor gekenmerkt, dat als polymerisatie katalysator één der stoffen bevattende etheramine, cycloalifatische amine of hydroxyl houdende amine wordt gebruikt.

30 17. Werkwijze volgens conclusie 3, daardoor gekenmerkt, dat als complexvormende en precipitaat veroorzakende reagenten één der reagentia fosforzuur, boorzuur, humuszuur, urinezuur, azijnhoudende alcohol, polysaccharide, polyvinylalcohol of aluminiumzout wordt gebruikt.
35

- 21 -

18. Werkwijze volgens conclusie 13, daardoor gekenmerkt dat de polymerisatie ten gevolge van het toevoegen van de reactiecomponent op organische en anorganische wijze geschiedt.

5 19. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 18, daardoor gekenmerkt, dat na opname in de polymeermatrix de behandelde afvalstof tot een plaat wordt geperst.

10 20. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot en met 19, daardoor gekenmerkt, dat er nagegaan wordt alvorens aan de behandeling te beginnen of het afval veel metalen bevat, en indien het afval veel metalen bevat, het behandelde afval onder hoge temperatuur wordt gebracht voor het laten oxyderen van de metalen en
15 vervolgens tot waterstofrijke blokken wordt samengeperst.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE V 332.991	
Belgische nationale aanvraag nr. 9300247		Datum van indiening 6 maart 1993	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) NATDEVCO N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 9 juni 1993		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 21813 BE	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB Int. Cl. ⁵ : A 62 D 3/00, C 08 K 11/00, C 08 K 3/00, B 09 B 3/00			
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int. Cl. ⁵		A 62 D, C 08 K, B 09 B	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9300247

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP IPC 5 A62D3/00 C08K11/00 C08K3/00 B09B3/00		
Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.		
B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK		
Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen) IPC 5 A62D C08K B09B		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen		
Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)		
C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	WO,A,90 14130 (J.MENNES) 29 November 1990 zie bladzijde 2, regel 30 - bladzijde 3, regel 6 zie bladzijde 7, regel 8 - regel 34; conclusies (door de aanvrager vermeld) ---	1,3-10, 13,14, 17-19
Y	US,A,4 364 773 (M.VERONNEAU ET AL) 21 December 1982 zie kolom 3, regel 38 - kolom 7, regel 6 --- -/--	1,3-10, 13,14, 17-19
<input checked="" type="checkbox"/> Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. <input checked="" type="checkbox"/> Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage		
* Speciale categorieën van aangehaalde documenten "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang "T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt "X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten "Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt "&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie		
Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid		Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
27 Oktober 1993		
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		De bevoegde ambtenaar FLETCHER, A

2

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9300247

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	<p>CHEMISTRY AND INDUSTRY. CHEMISTRY AND INDUSTRY REVIEW 16 Juni 1985 , LETCHWORTH GB bladzijden 416 - 422 M.PALMARK 'Future Options for Disposal of Hazardous Wastes' zie bladzijde 419, kolom 1, regel 26 - bladzijde 421, kolom 1, regel 17 ---</p>	1
A	<p>JOURNAL OF THE AIR POLLUTION CONTROL ASSOCIATION deel 36, nr. 4 , April 1986 , PITTSBURGH US bladzijden 403 - 409 H.P.WARNER ET AL 'Treatment Technologies for Corrosive Hazardous Wastes' zie bladzijde 404, kolom 2, regel 1 - bladzijde 407, kolom 2, regel 21 zie bladzijde 408, kolom 3, regel 25 - bladzijde 409, kolom 1, regel 7 ---</p>	1
A	<p>BE,A,1 000 323 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES) 18 Oktober 1988 zie bladzijde 3, regel 21 - bladzijde 4, regel 27 zie bladzijde 6, regel 6 - bladzijde 7, regel 31 -----</p>	1,4,5,9,10

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9300247

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-9014130	29-11-90	DE-A- 3811392	19-10-89
US-A-4364773	21-12-82	CA-A- 1196753	19-11-85
BE-A-1000323	18-10-88	LU-A- 86764	17-11-88