

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-3719**
(22) Přihlášeno: **15.10.2001**
(40) Zveřejněno: **18.06.2003**
(Věstník č. 6/2003)
(47) Uděleno: **17.01.2006**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.02.2006**
(Věstník č. 2/2006)

(11) Číslo dokumentu:

296 357

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C10G 29/00 (2006.01)
A62D 3/00 (2006.01)
C07C 25/18 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 279 800 B; CZ 286 315 B; CZ 5751; CZ 1999-3253 A; CZ 278 801 B; US 4 351 718 A; US 4353793 A.

(73) Majitel patentu:

KAŠTÁNEK František Prof. Ing. DrSc., Kladno, CZ
KAŠTÁNEK Petr Ing., Praha, CZ
KAŠÁKOVÁ Libuše Mgr., Příbram, CZ
NĚMEC Zdeněk, Příbram, CZ

(72) Původce:

Kaštánek František Prof. Ing. DrSc., Kladno, CZ
Kaštánek Petr Ing., Praha, CZ
Kašák Lubomír Ing., Příbram, CZ
Němec Zdeněk, Příbram, CZ

(74) Zástupce:

JUDr. Oldřich Studený, Komunardů 36, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:

**Způsob termální dehalogenace
polychlorovaných bifenyly (PCB) v systému
emulze-tuhý nosič**

(57) Anotace:

Podstata řešení způsob termální dehalogenace polychlorovaných bifenyly (PCB) v systému emulze-tuhý nosič spočívá v tom, že čisté kapalně PCB, nebo PCB přítomné v minerálních olejích nebo v odpadních vodách nebo roztoky PCB v organickém rozpouštědle s bodem varu nad 200 °C se smíchají s vodným roztokem dehalogenačního činidla a reaktantem a katalyzátorem a tenzidy, takto vytvořená stabilní emulze se pomocí mechanického promíchávání nanese na vrstvu tuhého nosiče v podobě filmu emulze na povrch nosiče, který se následně zahřívá v atmosféře inertního plynu na teplotu nepřesahující 600 °C, přičemž během růstu teploty ve vrstvě nosiče, zejména v oblasti teplot 100 °C až 500 °C dochází k chemické dehalogenační reakci a k odpařování vody a organických kapalin v podobě par, které se následně ochladí a kondenzují mimo prostor uložení tuhého nosiče.

CZ 296357 B6

Způsob termální dehalogenace polychlorovaných bifenyly (PCB) v systému emulze–tuhý nosič

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu termální dehalogenace polychlorovaných bifenyly, obsažených v průmyslových kapalných odpadech.

10

Dosavadní stav techniky

Způsoby rozkladu PCB byly popsány v řadě prací s patentů, jejichž přehled lze nalézt podrobně například v monografii Standard Handbook of Hazardous Waste and Disposal, Freeman H.M.,
15 Ed. Mc Graw–Hill, N.Y. 1988.

Patent CZ 279800 „Způsob odstraňování polychlorovaných látek, zejména PCB z tuhých nosičů“ se týká sekvenční anaerobní reduktivní dehalogenace a aerobní mineralizace za využití půdních bakterií. Patent CZ 286315 „Způsob rozkladu toxických a chlorovaných organických sloučenin“
20 popisuje použití plazmatu při teplotách 1400–10000 K. Užitený vzor CZ 5751 „Termální desorpční jednotka“ popisuje vsádkové zařízení pro provádění řízené termální desorpce těkavých organických látek z tuhých nosičů při teplotách 300–600 °C s možností užití ochranné inertní atmosféry. CZ přihláška PV 1999–3253 „Způsob postupného řízeného snižování obsahu organických látek a cyklický autogenní reaktor k jeho provádění“ popisuje kombinaci termické desorpce orga-
25 nických látek, včetně PCB z tuhého nosiče v proudu interního plynu a následný rozklad par na katalyzátoru při teplotách 200–480 °C v přebytku kyslíku. O rozkladu polychlorovaných bifenyly obsažených v nízkých koncentracích v olejích s disperzí kovového sodíku při teplotách nad 75 °C pojednává US patent č. 4379746 „Method of destruction of polychlorinated biphenyls“. O použití aktivátorů při reakci s kovovým sodíkem hovoří patent CZ č. 278801. Problémem způsobů využí-
30 vávajících sodíku jako nehalogenačního činidla je nutnost pracovat ve striktně bezvodém prostředí, reakce je pomalá a vyžaduje velký přebytek sodíku, což z ekonomického hlediska limituje její použitelnost pouze na nízko kontaminované oleje. Výhodou sodíkové metody je, že pracuje při nízkých teplotách, při nichž nedochází k degradaci oleje a snížení jeho užitných vlastností. Je proto s výhodou použitelná pro regeneraci transformátorových olejů.

35

Patenty US 4351718 a 4353793 popisují použití reaktantu tvořeného směsí polyethylenglykolu a hydroxidu sodného (resp. polyethylen glykol monoalkyl etheru a hydroxidu sodného) při teplo-
tách kolem 120 °C. Tyto metody vyžadují použití velkého množství nehalogenačního činidla, jsou limitované na nízko kontaminované oleje a jsou účinné zejména pro výše chlorované PCB,
40 což značně omezuje např. jejich komerční využití v České republice, kde převažují oleje s nízkým počtem atomů chlóru v molekule PCB.

Metoda tzv. bazicky katalyzované reakce (BCD) popsané v patentech US 5019175 a 5039350 využívá jako nehalogenačního činidla alkalický uhličitán a/nebo hydroxid jako příměsí v tuhém
45 stavu, přičemž reakce probíhá při teplotách do 400 °C a publikované účinnosti dehalogenace PCB jsou uváděny v rozmezí 50 až 60 %, což je pro průmyslové aplikace nedostatečné. Všechny výše uvedené metody vykazují v případě dehalogenace kapalin s vysokými obsahy PCB řadu ne-
výhod – nutnost použití velkého množství drahých reagentů, nutnost absence vody či vysoké investiční náklady do speciálních reaktorů, např. tlakových. V případě BCD techniky je malá
50 účinnost způsobena zejména nedostatečným kontaktem mezi organickou složkou, která je nositelem PCB a reagenciemi, které jsou dávkovány jako vodné roztoky.

Jedním z rozšířených způsobů dehalogenace PCB je jejich spálení za řízených podmínek ve speciálně k tomu účelu ošetřených spalovnách (teploty nad 1200 °C, nutnost dodržení minimální
55 doby zdržení spalin). U tohoto způsobu likvidace PCB je však nutno dále počítat s možnou tvor-

bou vysoce toxických reakčních meziproduktů typu dibenzofuranů a dibenzodioxinů, spalovna musí být proto vybavena nákladnou koncovkou na pohlcování těchto látek přítomných v odplynech nebo sorbovaných na polétavé částice. Tyto nedostatky odstraňuje technické řešení dle vynálezu.

5

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu způsob termální dehalogenace polychlorovaných bifenyly (PCB) v systému emulze–tuhý nosič spočívá v tom, že čisté kapalné PCB, nebo PCB přítomné v minerálních olejích nebo v odpadních vodách nebo roztoky PCB v organickém rozpouštědle s teplotou varu nad 200 °C se smíchají s vodným roztokem dehalogenačního činidla a reaktantem a katalyzátorem a tenzidy, takto vytvořená stabilní emulze se pomocí mechanického promíchávání nanese na vrstvu tuhého nosiče v podobě filmu emulze na povrchu nosiče, který se následně zahřívá v atmosféře inertního plynu na teplotu nepřesahující 600 °C, přičemž během růstu teploty ve vrstvě nosiče, zejména v oblasti teplot 100 °C až 500 °C dochází k chemické dehalogenační reakci a k odpařování vody a organických kapalin v podobě par, které se následně ochladí a kondenzují mimo prostor uložení tuhého nosiče.

Dehalogenační činidlo tvoří uhličitany, hydrogenuhlčitany a/nebo hydroxidy alkalických kovů v množství 1 až 30 % hmotn., vztaženo na celkové množství tuhého nosiče, přičemž dehalogenační činidla se s výhodou použijí ve formě vodných roztoků. Reaktant tvoří polyethylen glykol molekulové hmotnosti minimálně 300. Součástí emulze jsou alifatické uhlovodíky a/nebo olej s teplotou budou varu nad 200 °C. Katalyzátor použitý ve způsobu tvoří sacharidy. Tenzory tvoří neionogenní tenzid a/nebo anionaktivní tenzid.

Tuhý nosič tvoří silikagel, křemelina, písek, alumina, zeolity, hlinitokřemičitany, keramické materiály, aktivní uhlí, hydrofobizovaný expandovaný perlit, diatomit, ocelářské odprachy, použité jednotlivě, nebo ve vzájemné směsi. Tuhý nosič může tvořit také hlinito–písčité zemina s velikostí zrna pod 35 mm, která se může před použitím upravit zahřátím do teploty 500 °C.

Podstata vynálezu tedy spočívá v chemické dehalogenaci PCB tím, že atomy chlóru z molekul PCB reagují s alkalickou složkou za vzniku NaCl, od dosavadních způsobů se liší v tom, že reakce probíhá v emulzi PCB a oleje, vody a reaktantů a katalyzátoru a emulzifikačního činidla, ve které jsou všechny tyto komponenty ve vzájemném velmi blízkém kontaktu v tenkém filmu, zadrženém na tuhém nosiči.

Vzhledem k použité teplotě nedochází ke vzniku toxických oxidačních produktů, způsob provedení nevyžaduje použití vysokotlakých reaktorů.

40

Příklady provedení vynálezu

Způsob termální dehalogenace polychlorovaných bifenyly (PCB) v systému emulze–tuhý nosič je popsán ve čtyřech příkladech.

45

Příklad 1

Kapalina obsahující PCB (např. olej s obsahem PCB, teplosměnné kapaliny, čisté PCB, dielektrické kapaliny, zvodnělé směsi olejů s PCB, hydraulický olej, polychlorované terfenyly apod.) se smísí s vodným roztokem dehalogenačního činidla, s katalyzátorem a/nebo reaktantem a za přídavku neionogenních tenzidů se vytvoří pomocí míchání mechanickým míchadlem emulze, která je stabilní, tj. během dalšího procesu jejího míchání s tuhým nosičem se nerozpadá na oddělenou vodní a organickou fázi.

55

Emulze se poté mechanicky promíchá s tuhým nosičem, přičemž hmotnostní množství emulze v tuhém nosiči je do 25 % hmotn., výhodně 18 až 20 % hmotn., kdy se dosáhne vytvoření optimální tloušťky filmu na nosiči. Tuhý nosič s emulzí se poté vyhřívá na teploty do 600 °C, optimálně do rozmezí 350 až 480 °C. Doba, při které je reakční směs tvořená nosičem s filmem emulze udržována v tomto teplotním rozmezí, je závislá na typu nosiče a koncentraci PCB látek a pohybuje se v rozmezí 1 až 6 hodin, optimálně 2 až 4 hodiny.

Jako emulzifikační činidlo se použije neionogenní a/nebo anionaktivní tenzid, který je schopen vytvořit stabilní emulzi typu voda–olej nebo olej–voda (v závislosti na volbě tenzidů, poměru organické a vodní fáze a fyzikálně–chemických charakteristikách tuhého nosiče), která je stabilní nejméně po dobu nutnou pro nanesení emulze na tuhý nosič a vytvoření tak filmu emulze natomto nosiči. Doba, po kterou je emulze stabilní, je pro každé složení emulze a fyzikálně–chemické charakteristiky nosiče určena experimentálně, přičemž doba stability emulze musí být vyšší než 5 minut.

Dehalogenačním činidlem je hydroxid alkalického kovu, uhličitán a/nebo hydrogenuhličitán alkalického kovu, reaktantem je olyethylenglykolát. Preferovaným dehalogenačním činidlem je hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný. Součástí emulze jsou též kapalné alifatické uhlovodíky, kterými jsou např. minerální oleje s bodem varu nad 250 °C.

Katalyzátorem jsou látky, které urychlují uvolňování vodíku z alifatických výše vroucích uhlovodíků, kterými jsou sacharidy.

Tuhým nosičem, na který se nanáší emulze v podobě filmu je silikagel, alumina, zeolity hlinito–křemičitany, keramické materiály, aktivní uhlí, hydrofobizovaný expandovaný perlit, diatomit. Jako tuhého nosiče je též možno použít hlinito–písčité zeminy s velikostí zrna pod 35 mm a s obsahem jílovitých podílů nad 10 % hmotn., případně možno je podrobit jejich předchozí tepelné úpravě zahřátím do teplot 500 °C.

Během doby, po kterou je tuhý nosič s emulzí vystaven reakční teplotě, dochází k chemické reakci, jejímž výsledkem je tvorba chloridu sodného v množství blížícím se stechiometrickému množství ve vztahu k původní koncentraci chloru v daném množství PCB vstupujícím do reakce. Nezreagovaná část anorganických nehalogenačních činidel a PCB zůstává zadržena na povrchu tuhého nosiče a organické nechlorované látky jsou mineralizovány na oxid uhličitý a vodu, případně přecházejí spolu s vodou a částí nezreagovaného PCB do parní fáze a dále jsou po ochlazení kondenzovány na kondenzát s převažujícím množstvím vodní fáze jako výsledek kondenzace par uvolněných u tuhého nosiče do teploty 200 °C a kondenzát organické (olejové) fáze jako výsledek kondenzace par uvolněných z tuhého nosiče nad teplotu 200 °C.

Příklad 2

100 g oleje s obsahem PCB 200 000 ppm se promíchá s 1,3 g anionaktivního tenzoru. Za intenzivního míchání se k oleji přidá 240 g a NaOH a 10 g sacharózy v 290 ml vody. Vzniklá dvoufázová směs se intenzivně míchá po dobu 20 minut pomocí štěrbínového míchadla za vzniku jemné emulze se stabilitou cca 8 minut. Tato emulzní směs se v rotačním bubnu pomocí mechanického promíchávání nanese na inertní nosič, tvořený 100 g hydrofobizovaného expandovaného perlitu. Nosič s nanesenými PCB a reaktanty se umístí ve vzduchotěsné komoře a nepřímou zahřívá na teplotu 140 °C v proudu dusíku. Po úplné dehydrataci se teplota postupně na cílovou teplotu 380 °C, při níž je směs udržována 4 hodiny.

Kondenzát i zbytek tuhého nosiče byly analyzovány na přítomnost PCB. U nosiče došlo vlivem reakčních podmínek zhruba k desetinásobné redukci objemu. Tuhý zbytek obsahoval 1,3 mg PCB/kg sušiny. Účinnost odbourání PCB bylo stanovena z celkové bilance na 91,0 %.

Příklad 3

Poloprovodní test byl realizován v pilotním zařízení, kterým byla elektricky vyhřívaná komora. 100 g oleje s obsahem PCB 200 000 ppm bylo promícháno s 0,75 g neionogenního tenzoru. Za intenzivního míchání bylo k oleji přidáno 100 g polyethylen glykolu o průměrné molekulové hmotnosti 300 a 100 g NaOH v 100 ml vody. Vzniklá dvoufázová směs byla intenzivně míchána po dobu 30 min pomocí štěrbínového míchadla za vzniku jemné emulze se stabilitou cca 20 minut. Tato emulzní směs byla v rotačním bubnu nanášena na inertní nosič, tvořený 2000 g zeminy, frakce 0–20 mm, s obsahem vlhkosti 1,5 % a s obsahem jílnatých látek 15,3 %. Nosič s naneseným PCB a reaktanty byl umístěn ve vzduchotěsné komoře a zahříván na teplotu 140 °C v proudu dusíku. Po úplné dehydrataci byla teplota postupně zvyšována na 380 °C, při níž byla směs udržována 2 hodiny. Vodná a organická fáze jímaného kondenzátu byla analyzována na přítomnost PCB, stejně jako tuhý zbytek nosiče. Vodná fáze obsahovala 147 µg PCB/l, organická 14,350 mg/ PCB/l, zemina 0,63 mg PCB/kg sušiny. Účinnost odbourání PCB byla 93,5 %.

Příklad 4

Průmyslový test byl realizován s počátečním množstvím 24 kg PCB (stanoveno jako suma 6 indikačních kongenerů). Jako inertní nosič byla použita písčito-jílovitá zemina po předchozím vypálení zrnitostní frakce pod 35 mm, obsah jílnatých složek před vypálením byl 14 %, v celkovém množství 2500 kg. Tento nosič byl v mechanickém rotačním mixéru kontaktován semulzí. Emulze byla připravena smísením 240 kg 50 % roztoku NaOH, 96 kg 10 % vodného roztoku sacharózy, 50 kg polyethylen glykolu 300, 1,4 kg neionogenního tenzoru a 160 kg alifatického uhlovodíku (olej) a 24 kg směsi kongenerů PCB, vyráběné pod obchodní značkou DELOR 103. Tato směs byla emulzifikována vysokoobrátkovým míchadlem po dobu 30 min. a vzniklá emulze byla rovnoměrně nanášena na zeminu. Takto připravená zemina byla umístěna do čtyř kovových van s maximální tloušťkou vrstvy 400 mm. Tyto vany byly zahřívány v proudu dusíku tak, že teplota 400 °C byla dosažena za 12 hodin, přičemž zemina byla na teplotě 400 °C poté udržována po dobu 2 hodin. Byly jímány: vodní kondenzát s částečným obsahem organických podílů (celkem 306 kg) do teplot 200 °C, organický kondenzát (celkem 60 kg) nad teploty 200 °C. V prvním kondenzátu bylo nalezeno 100 µg PCB/kg v druhém kondenzátu 16,200 mg PCB/kg, přičemž zbytková koncentrace PCB v tuhém nosiči byla 0,7 mg PCB/kg. Z celkového množství 24 kg PCB (stanoveno jako 6 indikačních kongenerů) zůstalo nerozloženo 973,8 g PCB, tj. účinnost destrukce PCB byla 95,9 %.

Průmyslová využitelnost

Způsob umožňuje ekonomicky likvidovat čisté PCB nebo jejich směsi s olejem, produkované dříve např. pod obchodními názvy DELOR 103, DELOR 106, DELOTHOTHER apod., jako náplň elektrických kondenzátorů, transformátorů a jako teplosměnná média.

Tento způsob je zejména vhodná na dehalogenaci všech kongenerů PCB, a to jak ve formě jejich čistých směsí, tak roztoků PCB v organických rozpouštědlech i za přítomnosti vodné fáze.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob termální dehalogenace polychlorovaných bifenyľů PCB v systému emulze–tuhý nosič, **v y z n a ě n ý t í m**, že čisté kapalné PCB, nebo PCB přítomné v minerálních olejích nebo v odpadních vodách nebo roztoky PCB v organickém rozpouštědle s teplotou varu nad 200 °C se smíchají s vodným roztokem dehalogenačního činidla a reaktantem a katalyzátorem a tenzory, takto vytvořená stabilní emulze se pomocí mechanického promíchávání nanese na vrst-
10 vu tuhého nosiče v podobě filmu emulze na povrchu nosiče, který se následně zahřívá v atmosféře inertního plynu na teplotu nepřesahující 600 °C, přičemž během růstu teploty ve vrstvě nosiče, zejména v oblasti teplot 100 °C až 500 °C dochází k chemické dehalogenační reakci a k odpařování vody a organických kapalin v podobě par, které se následně ochladí a kondenzují mimo prostor uložení tuhého nosiče.
- 15 2. Způsob dle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že dehalogenační činidlo tvoří uhličitany, hydrogenuhličitany a/nebo hydroxidy alkalických kovů v množství 1 až 30 % hmotn., vztaženo na celkové množství tuhého nosiče.
- 20 3. Způsob dle nároků 1 a 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že dehalogenační činidla se použijí ve formě vodných roztoků.
4. Způsob dle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že reaktant tvoří polyethylen glykol molekulové hmotnosti minimálně 300.
- 25 5. Způsob dle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že stabilní emulze obsahuje alifatické uhlovodíky a/nebo olej s teplotou varu nad 200 °C.
6. Způsob dle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že katalyzátor tvoří sacharidy.
- 30 7. Způsob dle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že tenzidy tvoří neionogenní tenzid a/nebo anionaktivní tenzid.
8. Způsob dle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že tuhý nosič tvoří silikagel, křemelina, písek, alumina, zeolity, hlinitokřemičitany, keramické materiály, aktivní uhlí, hydrofobizovaný expandovaný perlit, diatomit, ocelářenské odprachy, použité jednotlivě, nebo ve vzájemné směsi.
- 35 9. Způsob dle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že tuhý nosič tvoří hlinito–písčité zemina s velikostí zrna pod 35 mm.
- 40 10. Způsob dle nároku 9, **v y z n a ě n ý t í m**, že hlinito–písčité zemina se před použitím upraví zahřátím do teploty 500 °C.

45

Konec dokumentu
