

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 985

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997 - 2937**

(22) Přihlášeno: **22.03.1996**

(30) Právo přednosti:
22.03.1995 NO 1995/951096

(40) Zveřejněno: **15.04.1998**

(Věstník č. 4/1998)

(47) Uděleno: **19.11.2003**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14.01.2004**
(Věstník č. 1/2004)

(86) PCT číslo: **PCT/DK96/00117**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/029118**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

A 62 D 3/00

B 09 B 3/00

(73) Majitel patentu:

**RASTOF OG GENANVENDELSE SELSKABET AF
1990 A/S, Copenhagen S, DK;**

(72) Původce vynálezu:

Rasmussen Erik, Gentofte, DK;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob zpracování odpadních materiálů s
obsahem halogenů**

(57) Anotace:

Způsob zpracování odpadních materiálů s obsahem halogenů, zejména odpadních materiálů obsahujících PVC spočívá v tom, že se odpadní materiál zahřívá v reakční zóně v uzavřeném systému v podstatě bez přídavku vody na teplotu mezi 150 a 750 °C za přítomnosti sloučeniny reaktivní s halogenem, vybrané ze skupiny, zahrnující hydroxidy alkalických kovů, hydroxidy kovů alkalických zemin, uhličitany alkalických kovů, uhličitany kovů alkalických zemin a jejich směsi tak, že se ustaví kontrolovatelný autogenní tlak vyšší než 0,2 MPa v přiměřené reakční době k přeměně v podstatě všeho halogenu přítomného v odpadním materiálu na halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

CZ 292985 B6

Způsob zpracování odpadních materiálů s obsahem halogenů

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu zpracování odpadních materiálů obsahujících halogeny.

Dosavadní stav techniky

- 5 Likvidace odpadních materiálů obsahujících halogeny, jako je odpadní materiál obsahující PVC (polyvinylchlorid) a/nebo jiných halogeny obsahujících materiálů, vykazuje problémy se znečištěním, zejména proto, že spalování těchto halogenových organických materiálů má obvykle za následek uvolňování atomů halogenu ve formě škodlivých produktů. Například v případě chloro-
- 10 vaných organických látek se může uvolňovat HCl, který, protože má korozivní vlastnosti, je vážným zdrojem znečišťování ovzduší.

Je znám velký počet způsobů zpracování těchto odpadních materiálů, jako jsou katalytické krakovací postupy, postupy hydrogenačního krakování a pyrolýzní postupy. Postupy krakování jako takové mají ten nedostatek, že mohou být použity pouze pro zpracování materiálů s nízkými ob-

15 sahly halogen obsahujících polymerních materiálů. Dále je krakovací postup velmi drahý, a pro provádění tohoto postupu je potřeba rozsáhlé zařízení rezistentní vůči kyselině.

Pyrolýzní postupy jsou obecně mnohem flexibilnější a mohou být použity pro zpracování většiny odpadních materiálů.

EP-A1-0 125 383 popisuje způsob rozkládání organického odpadního materiálu obsahujícího halogen zpracováním odpadního materiálu v solné tavné lázni obsahující směs bazické sloučeniny kovu alkalických zemin a halogenidu kovu alkalických zemin. Do lázně obsahující odpad se

20 zavádí plyn obsahující kyslík za vzniku plynného produktu oxidace, a tak halogen přítomný v odpadu reaguje s bazickou sloučeninou kovu alkalických zemin za vzniku dalšího halogenidu kovu alkalických zemin.

Podstatné je, že se solná lázeň udržuje v roztaveném stavu a kov alkalických zemin se udržuje v rozpuštěném stavu. To znamená, že jsou potřebné vysoké teploty. Dále, že se používá velké množství kovu alkalických zemin.

25

EP-B1-0 111 081 a DE-C1-3 435 622 popisují pyrolýzní postupy při zpracování odpadů obsahujících halogen, kdy se odpadní materiály pomalu žijí v rotující peci při teplotě mezi 300 a 600 °C. Bazické sloučeniny, jako je CaCO_3 a Ca(OH)_2 se přidávají do odpadních materiálů před

30 nebo po žití, aby se zneutralizovaly kyseliny vznikající při žití. Tyto postupy však odstraňují pouze část produkovaných kyselin, a velké množství plynných kyselin, jako HCl, se vypouští do prostředí.

WO 91/18960 popisuje způsob zpracování odpadního materiálu PVC, kde se PVC podrobí působení teploty mezi 150 a 300 °C, až všechny halogeny emitují jako HCl. HCl se potom odloučí pro

35 opětovné použití. Vzhledem k vysoce korozivní HCl vyžaduje tento postup speciální zařízení a není ekonomicky výhodný.

Další způsob odstraňování halogenu z polymerních sloučenin, obsahujících halogen, který je popsán v řadě publikací japonského původu, je založen na zpracování halogen obsahujícího polymeru ve vodném prostředí, typicky zásaditém roztoku hydroxidu kovu alkalických zemin, při

40 zvýšené teplotě 160 až 300 °C.

JP-A-74-112979 popisuje způsob odstraňování halogenu obsaženého v polyhalogenovém polymeru, který obsahuje stupně dispergování polyhalogenového polymeru do vodného prostředí obsahujícího jednu nebo více složek vybraných z hydroxidů alkalických kovů, hydroxidů kovů alkalických zemin, solí alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, železa a jeho sloučenin,

45 zinku a jeho sloučenin, hliníku a jeho sloučenin, a síry, zahřívání směsi za přítomnosti netečného plynu nebo kyslíku pod tlakem, aby se odstranil halogen nebo halogenovodík.

Uvádí se, že známé postupy pro odebrání halogenu nebo halogenovodíku z polyhalogenových polymerů, prováděných v plynné fázi v dusíkové nebo kyslíkové atmosféře, je obtížné kontrolovat, jestliže je předmětem znovuzískávání polymeru bez obsahu halogenu, a tento problém se údajně řeší předpokládaným zpracováním horkou vodou.

- 5 Velmi podobný postup je navržen v JP-A-74-16049, kde se PVC zahřívá na 160 až 300 °C v zásaditých vodných roztocích obsahujících hydroxidy alkalické a/nebo kovů alkalických zemin, a výhodně katalytická množství organických aminů.

- Ve velmi podobném návrhu stejného přihlašovatele, viz DE 22 60 393 B2, se popisuje způsob dehydrohalogenace PVC, kdy se PVC zahřívá ve vodném roztoku alkalického anorganického materiálu vybraného z amoniaku, alkalických hydroxidů nebo hydroxidů kovů alkalických zemin a výhodně katalytického množství amonných solí a/nebo amoniaku při 180 až 300 °C.

- Reakce se provádí přidáváním PVC do horkého vodného alkalického roztoku a zpracováním při 180 až 300 °C. Tato teplota je kritická pro kvalitu dehalogenovaného konečného produktu. Aby se zabránilo odpařování vodného prostředí, používá se zvýšený tlak, který závisí na rozpuštěném anorganickém materiálu.

Nevýhoda postupu na bázi zpracování ve vodném roztoku se týká odpařování vody při vysoké reakční teplotě, které se musí buď čelit přidáváním aktivního plynu nebo kyslíku, nebo má za následek zvýšení tlaků, které je obtížné regulovat.

- Také velká množství vody, která se používají ve výše uvedených citacích, vyžadují velký objem reaktoru, ve srovnání s objemem zpracovávaného odpadního materiálu.

Podstata vynálezu

- Předmětem předloženého vynálezu je poskytnout vylepšený postup zpracování odpadního materiálu obsahujícího halogen, přičemž tento postup je jednoduchý a méně drahý, než jsou známé postupy. Přitom by nemělo docházet k neřízené emisi do okolního prostředí, a měla by být vysoce omezena emise plyných kyselin obsahujících halogen do prostředí.

- Podstatou vynálezu je způsob zpracování odpadních materiálů s obsahem halogenů, zejména odpadních materiálů obsahujících PVC, který obsahuje rozkladný stupeň, kdy se odpadní materiál zahřívá v reakční zóně v uzavřeném systému v podstatě bez přídavku vody na teplotu mezi 150 a 750 °C za přítomnosti sloučeniny reaktivní s halogenem, vybrané z hydroxidů alkalických kovů a hydroxidů kovů alkalických zemin a jejich směsí tak, že se ustaví kontrolovatelný autogenní tlak vyšší než 0,2 MPa v přiměřené reakční době k přeměně v podstatě všeho halogenu přítomného v odpadním materiálu na halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

- Jak bylo řečeno, provádí se postup "v podstatě bez přídavku vody". Tento znak, který odlišuje vynález od dosavadního stavu techniky citovaného výše, bere v úvahu, že některé z odpadních materiálů mohou být zvlhčeny, a také to, že sloučenina reaktivní s halogenem by mohla být zavedena jako čerpatelná suspenze, jak bude dále vysvětleno.

- Jak již bylo zmíněno, je již dlouho známo použití sloučenin reaktivních s halogenem, jako jsou hydroxidy alkalických kovů a hydroxidy kovů alkalických zemin a alkalické uhličitany a uhličitany kovů alkalických zemin k neutralizaci kyselin obsahujících halogen, emitovaných při rozkladu odpadního materiálu obsahujícího halogen, např. částečnou pyrolýzou HCl. Doposud však nebylo známo nebo naznačeno, že by reakční tlak mohl mít jakýkoliv vliv na reaktivitu a neutralizační účinek.

- Je tudíž velice překvapivé, že použitím postupu podle předloženého vynálezu pro zpracování odpadního materiálu obsahujícího halogen je možné velmi jednoduchým způsobem odstranit skutečně všechny atomy halogenu ve formě solí halogenů, a tím zabránit emisi halogenových kyselin do prostředí.

Postup může být použit pro rozklad většiny druhů odpadních materiálů obsahujících halogen, jako jsou materiály obsahující PVC a jiné materiály obsahující halogenové polymery.

Podrobný popis vynálezu

Teplota stupně rozkladu je přednostně mezi 250 a 350 °C. Rozklad halogenu nastává při asi 150 °C, ale reakce je při této teplotě poměrně pomalá. Na druhou stranu teploty nad 350 °C nezvyšují podstatně rychlost reakce.

- 5 Tlak ve stupni rozkladu je přednostně nad 2 bary (0,2 MPa) a výhodněji nad 5 bary (0,5 MPa). Nejlepších výsledků se dosáhne s tlaky v rozmezí od 10 do 75 barů (1 až 7,5 MPa).

- Optimální doba zpracování ve stupni rozkladu velice závisí na druhu materiálu, který se má zpracovávat, na jeho množství, na teplotě/tlaku a použitém zařízení, stejně jako okolních tepelných transmisních podmínkách. Jak bude vysvětleno dále, reakční doba by měla být postačující k zabezpečení konverze v podstatě všeho halogenu přítomného v odpadu na alkalické halogenidy nebo halogenidy kovů alkalických zemin.

Ve všech případech je 24hodinové zpracování postačující k ukončení rozkladu halogenových atomů z odpadního materiálu. Ve většině případů je optimální doba 4 až 16 hodin zpracování, ale i kratší doba může vyhovovat.

- 15 Výběr sloučeniny reaktivní s halogenem je běžně závislý na ceně. Jak ale bude popsáno dále, rozdílné reakční produkty získané s rozdílnými sloučeninami reaktivními s halogenem mají také vliv na výběr těchto s halogenem reagujících sloučenin.

- S halogenem reaktivní sloučeniny mohou být přítomny v odpadním materiálu částečně nebo zcela vrozeně, například ve formě křídly, dolomitu nebo polymerních sloučenin obsahujících tyto s halogenem reaktivní sloučeniny jako plniva. Běžně je nezbytné přidat alespoň část sloučenin reaktivních s halogenem.

- Sloučeniny reaktivní s halogenem mohou být přidány ve formě pevných bloků, granulátu, prášku nebo v kterékoliv jiné formě. Nejvýhodnější je přidat sloučeninu reaktivní s halogenem ve formě prášku nebo granulátu. Pokud je žádoucí zavést sloučeninu reaktivní s halogenem v čerpatelné formě, může se použít vodná suspenze.

Není rozhodující, jak se sloučenina reaktivní s halogenem do odpadu přidává. Může být vnesena jako vrstva nahoru na odpadní materiál, může být lehce promísena pomocí míchacích prostředků nebo v rotačním reaktoru, nebo může být zakomponována do odpadního materiálu.

- 30 Odpadní materiál může být rozmělněn nebo granulován, ale to není nezbytné pro postup podle vynálezu. Pokud je odpadní materiál rozmělněn, zabírá menší prostor a kapacita zařízení k provádění postupu podle vynálezu se může zvýšit.

Normálně je možné stanovit množství atomů halogenu v konkrétním druhu odpadního materiálu. Je užitečné otestovat v malém vzorku jeho obsah halogenu. To lze provést v laboratorním měřítku použitím běžných zkušebních postupů, jako je pyrolyza.

- 35 Obsah sloučenin reaktivních s halogenem v odpadním materiálu může být také stanoven nebo testován, ale v praxi je to méně důležité, množství je běžně malé a přebytek sloučeniny reaktivní s halogenem nemá jakýkoliv škodlivý vliv na postup, ani na okolí. Pokud jsou však v odpadním materiálu přítomna větší množství sloučeniny reaktivní s halogenem, jako je to v případě sloučenin PVC používaných při výrobě elektrických kabelů, může být užitečné zahrnout tato množství do výpočtu, neboť přídavek sloučenin reaktivních s halogenem se potom může proporcionálně snížit o množství přirozeně přítomné v odpadním materiálu.

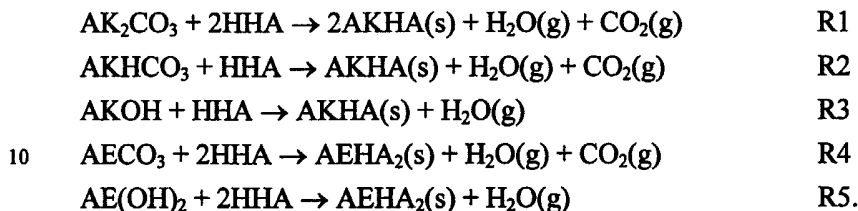
- 45 Množství přidávaných sloučenin reaktivních s halogenem je přednostně mezi 0,5 a 4, nejvýhodněji 1 až 2násobkem stechiometrického množství atomů halogenu v odpadním materiálu, nebo je celkové množství sloučeniny reaktivní s halogenem, nebo sloučenin, buď přidávaných nebo přirozeně přítomných v odpadním materiálu, výhodně mezi 0,5 a 4, výhodně 1 až 2násobkem stechiometrického množství atomů halogenu v odpadním materiálu.

Výhodné množství může být stanoveno určením obsahu halogenu v polymerních materiálech, jak je dále doloženo příkladem pro chlor.

Sloučenina reaktivní s halogenem se výhodně přidává před stupněm rozkladu, ale může se také přidávat kontinuálně nebo diskontinuálně ve dvou nebo více krocích, nebo pouze během rozkladného stupně.

5 V následujícím označuje "AK" ion alkalického kovu, "AE" označuje ion kovu alkalických zemin a "HA" označuje ion halogenu.

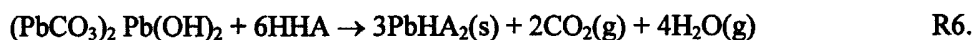
Reakce probíhají podle následujících reakčních schémat:



Podle vynálezu se voda vznikající během reakce a těžké sloučeniny uvolňované z odpadního materiálu přednostně odtahují z reakční zóny a kondenzují v samostatné kondenzační zóně.

15 Tím je umožněno zvětšit užitečný objem reaktoru a úspěšně řídit autogenní tlak vznikající během reakce.

Pokud jsou přítomny v odpadovém materiálu sloučeniny olova, mohou ionty olova reagovat s kyselinou halogenu za vzniku PbHA_2 , například pokud je olovo přítomno jako PbCO_3 , může reagovat podle následujícího reakčního schématu:



20 Zda budou sloučeniny olova reagovat s kyselinami obsahujícími halogen či nikoliv, závisí především na množství a typu dalších přítomných sloučenin reaktivních s halogenem, na reakční teplotě, reakční době a reakčním tlaku.

25 Pokud je reakce - sloučenina olova/kyselina obsahující halogen - vhodná, měla by být teplota reakce nad 250°C , sloučeninami reaktivními s halogenem by měly být přednostně uhličitany nebo hydroxidy, tlak by měl být podle předloženého vynálezu, a reakční doba by měla být více než 4 hodiny, přednostně nad 12 hodin.

Anorganický reakční produkt se může loužit z popela a opětovně použít, například pokud AE je Ca, může být CaCl_2 opětovně použit jako srážedlo fosforu v odpadní vodě nebo silniční soli.

30 Odpadním materiálem použitým v následujících příkladech je odpadní materiál z kabelů, obsahující PVC, sestávající například z PVC, změkčovadel, křídý, stabilizátorů a malých množství barviv.

Na základě zprůměrování základů následovných kompozicí je získáno (hmotn./hmotn.):

PVC:	43,9 %
Změkčovadlo:	24,5 %
35 Křída:	30,0 %
Stabilizátor:	1,0 %
Další materiály:	0,6 %.

PVC obsahuje přibližně 58 % hmotn. chloru, tedy podíl halogenu nebo chloru v odpadním materiálu tvoří asi 25,5 % hmotn.

40 Stabilizátorem je alkalická sloučenina uhličitany olovnatého $(\text{PbCO}_3)_2 \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Popis obrázků

Obrázek 1 je náčrtem reaktoru použitého v následujících příkladech. Obrázky 2, 3 a 4 zobrazují tlak/teplotu některých z testů v příkladu 3.

Stanovení chloru v polymerních materiálech:

Pokud je to třeba, lze stanovit obsah sloučeniny reaktivní s halogenem následujícím stanovením halogenu v odpadních materiálech následujícím postupem:

- 5 2×4 g polymerního materiálu se zváží na přesných vahách se stupněm přesnosti 0,1 mg a extrahuje se Soxhlet etherem přibližně 16 hodin.

Etherový extrakt se odpaří a zváží na přesných vahách.

0,1 g etherového extraktu se odváží na přesných vahách se stupněm přesnosti 0,1 mg do Kjeldahlovy baňky a přidá se 20 ml koncentrované H_2SO_4 a 5 ml koncentrované HNO_3 . Kjeldahlova baňka se zahřívá od přibližně 150 °C do 275 °C ve Woodsově kovové lázni po 2 hodiny.

- 10 Teplota se udržuje konstantní 14 hodin.

Vzniklý plyn se kvantitativně spojuje (po 16 hodin) ve Friedrichově promývací baňce obsahující 25,00 ml $AgNO_3$, 5 ml koncentrované HNO_3 a 30 ml demineralizované vody. Obsah promývací baňky se zfiltruje na skleněné filtrační násypce před titrací podle Volharda do slabě načervenalého hnědého koncového bodu.

- 15 Proveďte se výpočet jako % Cl z polymeru v původním vzorku = Cl z % extraktu / 100 = % Cl z polymeru.

Alternativně lze provádět extrakci na Soxtecově zařízení po dobu 50 minut.

Další stanovení chloru se provádí na Euroglas Coulometric System ESC 2000.

Postup má relativní nespolehlivost 10 %.

20 Příklady provedení

Příklad 1 (referenční příklad)

Z odpadního materiálu se připraví 4 různé zkušební materiály.

A0 je odpadní materiál bez přídavku. Materiály s čísly 3, 6 a 7 se připraví přidáním sloučeniny reaktivní s halogenem podle následujícího schématu:

- 25 Materiál č. 3: PVC ref. + 5,75% (hmotn./hmotn.) $CaCO_3$
 Materiál č. 6: PVC ref. + 4,00% (hmotn./hmotn.) $Ca(OH)_2$
 Materiál č. 7: PVC ref. + 5,98% (hmotn./hmotn.) $Ca(OH)_2$

Vzorky 3, 6 a 7 se mísí v Brabrandarově mísiči do homogenity, tedy až se přidané soli a PVC odpadní materiál smísí.

- 30 Všechny zkušební materiály se granulují (na přibližně 6mm granulát).

Dva vzorky 25 g z každého testovaného materiálu se zpracují v otevřeném kelímku umístěném do sušárny při 350 °C, resp. 320 °C. Doba zpracování je 16 hodin. Zváží se hmotnost koksových zbytků a vypočte se hmotnost odplyněného materiálu. Zbytky se promyjí vodou, rozpustné soli $CaCl_2$ a $PbCl_2$ se vylouží a obsah vylouženého produktu se suší v sušárně při 105 °C a zváží se.

35 Promývání se řídí měřením vodivosti louženého produktu. Vodivost vyplývá primárně z chlorových iontů, a vyluhování se provádí, dokud má dávka promývací (vyluhovací) vody vodivost mírně vyšší nebo rovnou vodivosti "nepoužité" promývací vody.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Vzorek č.	Sušárna teplota	Koksové zbytky % *)	Vyluhování koksových zbytků % *)	Vyluhování výchozího materiálu % *)	Odplynění % *)	Pb (ppm)
0A	350	43,2	31,2	13,48	56,8	—
3	350	41,5	30,7	12,74	58,5	—
6	350	44,9	35,6	15,98	55,1	—
7	350	47,7	32,2	15,36	52,3	—
0A	320	47,9	31,1	14,90	52,1	1542
3	320	48,4	32,5	15,73	51,6	810
6	320	51,9	31,9	16,56	48,1	600
7	320	52,2	34,8	18,17	47,8	330

*) všechna procenta jsou procenta hmotnostní.

Příklad 2 (referenční příklad)

Zkouší se 16 vzorků 25 g z kabelových odpadních materiálů. Každý vzorek se granuluje a vloží se do kelímku zakrytého volně položeným keramickým víčkem. Stechiometrické množství křídý ve formě prášku se buď vmísí do vzorku (nesloučí se), nebo se vloží jako vrstva na vzorek. Doba zpracování se vybere 16 nebo 8 hodin. Teplota je buď 280 °C nebo 300 °C.

Vypočte se hmotnost koksových zbytků, odplyněného produktu, vylouženého produktu ze zbytků v procentech hmotnostních z koksových zbytků a celkového produktu, stejně jako Pb koncentrace v louženém produktu. Stupeň reakce se stanoví použitím vzorce:

$$\frac{\text{hmotnost } H_1}{\text{hmotnost } H_0} \times \frac{\text{molární hmotnost } H_0}{\text{molární hmotnost } H_1} = \text{reakční stupeň ,}$$

kde H_0 označuje sloučeninu reaktivní s halogenem přidanou do odpadního materiálu plus v odpadním materiálu přirozenou s halogenem reaktivní sloučeninu (stanovení), a H_1 označuje halogen obsahující reakční produkt. Zkušební podmínky a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Vzorek č.	Přidaná křída	Velikost granulátu	Teplota/ čas °C/hod	Odplynění % *)	Koksový zbytek % *)	Loužený produkt % z koks. zbytků	Loužený produkt % z výchozího mat.	Pb (ppm)	Reakční stupeň
12	(-)/CaCO ₃	> 4 mm	300/16	51,5	48,5	27,6	13,39	5816	40,20
13	(-)/CaCO ₃	< 1 mm	300/16	52,9	47,1	30,3	14,27	5374	42,86
14	(+)/CaCO ₃	> 4 mm	300/16	44,5	55,5	23,6	13,10	5617	32,44
15	(-)/CaCO ₃	< 1 mm	300/16	48,8	51,2	27,0	13,82	5572	34,25
16	(+)/Ca(OH) ₂	> 4 mm	300/16	43,1	56,9	33,3	18,95	281	49,29
17	(-)/Ca(OH) ₂	< 1 mm	300/16	44,0	56,0	36,5	20,44	705	53,25
18	(+)/CaCO ₃	> 4 mm	280/16	41,6	58,4	25,3	14,78	4680	36,61
19	(-)/CaCO ₃	< 1 mm	280/16	45,5	54,5	26,9	14,66	4917	36,32
20	(+)/Ca(OH) ₂	> 4 mm	280/16	42,0	58,0	32,0	18,56	138	48,35
21	(-)/Ca(OH) ₂	< 1 mm	280/16	44,6	55,4	34,1	18,89	1197	49,22
22	(-)/CaCO ₃	> 4 mm	300/8	42,2	57,8	24,6	14,22	2670	42,70
23	(-)/Ca(OH) ₂	< 1 mm	300/8	41,6	58,4	30,4	17,75	524	53,31
24	(-)/CaCO ₃	> 4 mm	300/8	47,1	52,9	24,6	13,01	2590	32,24
25	(-)/Ca(OH) ₂	< 1 mm	300/8	44,2	55,8	33,0	18,41	397	47,97
26	(+)/CaCO ₃	> 4 mm	280/8	41,4	58,6	23,5	13,77	1343	34,12
27	(+)/Ca(OH) ₂	< 1 mm	280/8	41,9	58,1	31,1	18,07	3277	47,08

*) Všechna procenta jsou procenta hmotnostní

(-) Křída vmísena do vzorku

(+) Křída umístěna jako vrstva na vzorek.

Příklad 3 (podle vynálezu)

V tomto příkladu se použije uzavřený reaktor. Reaktor je zobrazen na obr. 1, kde:

- Q označuje tepelný zdroj, v tomto příkladu horký vzduch cirkuluje pomocí horkovzdušného ventilátoru,
- 5 R označuje reakční komoru nebo tlakovou místnost,
- O označuje vsunutou digestoř,
- A označuje odčerpávací potrubí,
- K označuje kondenzátor,
- V označuje ventil,
- 10 T označuje zapisovací přístroj teploty,
- P označuje zapisovací přístroj tlaku,
- ISO označuje izolaci,
- Sp označuje tlumič,
- Sk označuje "komín" pro vzduch.
- 15 Testuje se 13 vzorků. Vzorky se připraví z kabelového odpadního materiálu (vzorky HP 1-4 a 7-13) nebo odpadního materiálu z trubek z tuhého PVC (vzorek HP5) a trubek z měkčeného PVC (vzorek HP6), který byl granulován na velikost zrn asi 6 až 20 mm, kam se přidá přibližně stechiometrické množství sloučenin reaktivních s halogenem ve formě prášku. Stechiometrické množství se vypočítá na základě reakčního schématu R1, R2, R3, R4, R5 a/nebo R6.
- 20 Zkoušky se provádějí následujícím způsobem:

Zpracování:

- Přibližně 20 g vzorku a stechiometrické množství sloučeniny reaktivní s halogenem se smísí ve 150ml kádince a přenese se pomocí nálevky do tlakové komory (stupeň naplnění asi 90 %). Tlaková komora se uzavře 8mm uzávěrami (namazanými šroubovou pastou "Molykote"). Před uzavřením reakční komory se vloží nová náplň (bílá teflonová náplň). Tlaková komora se vloží do horkovzdušné sušárny a víko sušárny se uzavře. Termostat horkovzdušného ventilátoru, Bosh PHG 630-2 LCE, se nastaví na 7 a odsávání se nastaví do polohy II. Spustí se zaznamenávání teploty a ventilátor. Doba, teplota a tlak se zaznamenávají každých 15 minut, dokud se nezačne tlak zvyšovat (> 2 bary [$0,2$ MPa] a teplota > 220 °C). Potom se čas, teplota a tlak zaznamenávají každých 5 minut, dokud se nedosáhne požadovaného maximálního tlaku. Čas, teplota a tlak se zaznamenávají každou půlhodinu. Po ukončení zkoušky se zaznamenají konečná teplota, tlak a čas. Ventil za kondenzátorem se opatrně otevře, aby mohla kapalná a plynná fáze protéci potrubím do sběrných zařízení kapaliny a plynu. Plynná fáze se kontroluje na halogenové ionty vedením plynné fáze přes roztok AgNO_3 . Kapalina se spojí v lahvičce pro chemikálie a uloží se pro analýzu. Koksové zbytky se zváží bezprostředně po odebrání z tlakové komory (jako popel velice absorbují vodu).
- 35

Vyluhování:

- Popel se rozdrtí v porcelánové třecí misce a kvantitativně se přenese do 500ml kónické baňky spolu se 400 ml destilované vody. Míchá se po přibližně 3 hodiny (magnetické míchadlo). Roztok se zfiltruje (papírový filtr) do misky. Filtrační koláč se následně promyje 2×50 ml destilované vody. Vyloužený produkt a filtr/filtrační koláč se suší při 105 °C. Vyloužený produkt a koksové zbytky se po vyluhování stanoví (zváží se).
- 40

Kalcinovaný zbytek:

- Usušený vyloužený zbytek se převede do kelímku, který se žíhal při 600 °C po dobu 24 hodiny. Stanoví se (zváží se) kalcinované zbytky.
- 45

Stanovení Pb koncentrace v louženém produktu a kalcinovaném zbytku:

Loužený produkt:

Přibližně 1 g louženého produktu se mísí s 10 ml 65% HNO_3 a 10 ml destilované vody a zahřívá se (do rozpuštění). Potom se zředí na 100 ml destilovanou vodou.

Kalcinovaný zbytek:

- 5 Přibližně 1 g kalcinovaného zbytku se smísí s 10 ml 65% HNO_3 a společně s 10 ml destilované vody se přenese z kelímku do 100ml baňky. Potom se v baňce zahřívá (možnost nerozpustných sloučenin, rezavě červená sraženina). Následně se zfiltruje a zředí se na 100 ml destilovanou vodou.

- 10 Pb koncentrace se měří použitím atomového absorpčního spektrofotometru (Perkin Elmer model 1000 AAS).

Zkušební podmínky a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

Tabulka 3

Vzorek č.	Hmotn. g	Tepl./čas °C/hod	Báze/přidáno g	Odplynění %	Koks. zbytky %	Tlak maxim. bar	HCL v plynné fázi	Loužený produkt % z koks. zbytků	Loužený produkt % z vých. materiálu	Reakční stupeň
HP1	25,53	290/12	$\text{CaCO}_3/5,0$	23,1	76,9	60,0	n.d.	53,5	41,14	89,39
HP2	20,32	290/12	$\text{CaCO}_3/2,01$	27,0	73,0	63,0	n.d.	60,2	43,95	109,06
HP3	20,00	290/12	$\text{Ca(OH)}_2/1,48$	21,7	78,3	60,5	n.d.	60,5	47,37	122,80
HP4	20,00	290/12	$\text{CaCO}_3/1,80$	23,5	76,5	68,0	n.d.	54,9	42,00	106,00
HP5	10,00	290/12	$\text{CaCO}_3/7,80$	23,2	76,8	58,0	n.d.	51,5	39,55	81,32
HP6	20,00	290/12	$\text{CaCO}_3/9,80$	28,4	71,6	77,0	n.d.	58,0	41,53	113,76
HP7	20,00	290/8	$\text{Ca(OH)}_2/1,48$	32,4	67,6	32,0	n.d.	61,0	41,24	106,90
HP8	20,00	290/4	$\text{Ca(OH)}_2/1,48$	26,8	73,2	32,0	n.d.	59,3	43,41	112,53
HP9	20,00	290/8	$\text{CaCO}_3/1,80$	31,7	68,3	37,5	n.d.	59,3	40,50	101,98
HP10	20,00	290/4	$\text{CaCO}_3/1,80$	27,0	73,0	37,0	n.d.	57,2	41,76	105,14
HP11	20,00	290/8	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1,91$	31,0	69,0	38,0	n.d.	58,0	40,02	100,87
HP12	20,00	290/8	$\text{Na}_2\text{CO}_3/3,00$	38,9	61,1	39,0	n.d.	57,6	35,19	91,00
HP13	20,00	290/100	$\text{Ca(OH)}_2/1,48$	27,9	72,1	31,5	n.d.	56,4	40,64	105,42

n.d. = nestanoveno

všechna % jsou hmotnostní.

15 Tabulka 4

Vzorek č.	Kalcinovaný zbytek g	Pb (kalc. zbytek) mg/kg	Pb (loužený produkt) mg	% olova v loužení v % z celk. olova ve výchozím mat.	Kalcinovaný zbytek v % z výchoz. mat. + přidání slouč. reaktivní s halogenem/mg
HP1	2,640	1.b.	3821	1.b.	8,65
HP2	0,775	82958	14643	68	3,45
HP3	1,041	5035	8476	94	4,84
HP4	1,179	22781	9789	75	5,41
HP5	1,437	888	46	*1*	8,09
HP6	1,105	246	53	*2*	3,69
HP7	0,612	147736	5917	36	2,89
HP8	0,650	178220	2266	15	3,03
HP9	0,600	158085	3419	23	2,75
HP10	0,723	111343	3099	24	3,30
HP11	0,780	118145	8255	43	3,55
HP12	0,880	98148	8220	45	3,69
HP13	1,460	112547	2084	10	6,73

1 "bez olova": (celkové olovo v kalcinovaném zbytku a louženém produktu = 1,58 mg)

2 "bez olova": (celkové olovo v kalcinovaném zbytku a louženém produktu = 0,88 mg).

Tlaková a teplotní křivka zkušební vzorku HP2 a HP12 a HP13 je znázorněna na obr. 2, 3 a 4.

- 20 Odplyněný produkt byl zkoušen, a sestával primárně z N_2 a CO_2 (plynná fáze) a změkčovadla a vody (kondenzovaná fáze).

Z výsledků je zřejmé, že použitím postupu podle vynálezu je možné provádět reakce R1 až R6 prakticky kvantitativně. To vyplývá např. z faktu, že množství halogenových produktů je typicky 40 až 44 % hmotn. (loužený produkt je celek).

- 5 Pokud se to porovná s teoreticky vypočítaným maximálním množstvím produktu, lze usuzovat, že se reakce mohou provádět skoro 100% i se stechiometrickými množstvími dodatečně přidaných sloučenin reagujících s halogenem.

Reakční stupeň je u vzorku HP1 menší než 100 % díky úniku, který nastává při přetlaku během zkoušky. Reakční stupeň ve zkoušce HP5 je menší než 100 % díky předávkování uhličitany vápenatého, neboť nebylo známo složení odpadního materiálu PVC.

- 10 Je zřejmé, že kalcinovaný zbytek obsahuje pouze přibližně 3 % hmotn. původního množství odpadního materiálu. To ukazuje, že reakce R1 až R6 skutečně probíhají 100%. To lze porovnat se skutečností, že množství popela ze známých rozkladných postupů, jako jsou postupy zpopelnění, typicky tvoří 35 až 40 % hmotnostně.

- 15 Pokud se rozkládá vyloužený koks bez obsahu chloru, může být finální množství popelového zbytku pro konečné uložení sníženo na 90 až 95 % použitím postupu podle vynálezu. To je mnohem více, než při použití běžných rozkladných postupů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování odpadních materiálů s obsahem halogenů, zejména odpadních materiálů obsahujících PVC, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje rozkladný stupeň, kdy se odpadní materiál zahřívá v reakční zóně v uzavřeném systému v podstatě bez přídavku vody na teplotu mezi 150 a 750 °C za přítomnosti sloučeniny reaktivní s halogenem, vybrané ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů, hydroxidy kovů alkalických zemin, uhličitany alkalických kovů, uhličitany kovů alkalických zemin a jejich směsi tak, že se ustaví kontrolovatelný autogenní tlak vyšší než 0,2 MPa v přiměřené reakční době k přeměně v podstatě všeho halogenu přítomného v odpadním materiálu na halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se použije uzavřený systém, který obsahuje kondenzační zónu, kde kondenzuje vodní pára a těkavé sloučeniny uvolňované z odpadního materiálu.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se odpadní materiál zpracuje v rozkladném stupni při teplotě mezi 250 a 300 °C a po dobu alespoň 1 hodiny.
4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že tlak v rozkladném stupni je mezi 0,5 MPa a 10 MPa, výhodně mezi 1 MPa a 7,5 MPa.
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že doba zpracování v rozkladném stupni je mezi 1 a 100 hodinami, výhodně mezi 4 a 16 hodinami.
- 35 6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že sloučenina reaktivní s halogenem se vybere ze skupiny zahrnující vápenaté sloučeniny, sodné sloučeniny a jejich směsi.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se sloučenina nebo sloučeniny reaktivní s halogenem přidají do odpadního materiálu před rozkladným stupněm.
- 40 8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že celkové množství sloučeniny nebo sloučenin reaktivních s halogenem po přidání sloučenin alkalických zemin a před rozkladným stupněm je mezi 0,5 a 4, zejména mezi 1 a 2násobkem stechiometrického množství halogenových atomů přítomných v odpadním materiálu.

9. Způsob podle nároku 7 nebo 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se přidaná sloučenina nebo sloučeniny reaktivní s halogenem fyzikálně zapracují do odpadního materiálu.
- 5 10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sloučenina nebo sloučeniny reaktivní s halogenem se přidají ve dvou nebo více krocích před a/nebo v rozkladném stupni, celkové množství sloučeniny nebo sloučenin reaktivních s halogenem, buď přidané nebo obsažené v odpadním materiálu, je mezi 0,5 a 4násobkem stechiometrického množství atomů halogenu v odpadním materiálu.
- 10 11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7 až 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že odpadní materiál obsahuje sloučeniny olova, a přidanou sloučeninou reaktivní s halogenem je hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se odpadní materiál kontinuálně přivádí do vstupního potrubí rozkladného reaktoru a reakční produkt se kontinuálně odebírá jedním nebo více výstupy, výhodně jedním výstupem pro plynný produkt a jiným výstupem pro zbytek.
- 15 13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se zbytek získaný v rozkladném stupni promyje vodným rozpouštědlem, výhodně čistou vodou, a rozpustné a nerozpustné části zbytku se oddělí.

4 výkresy

20

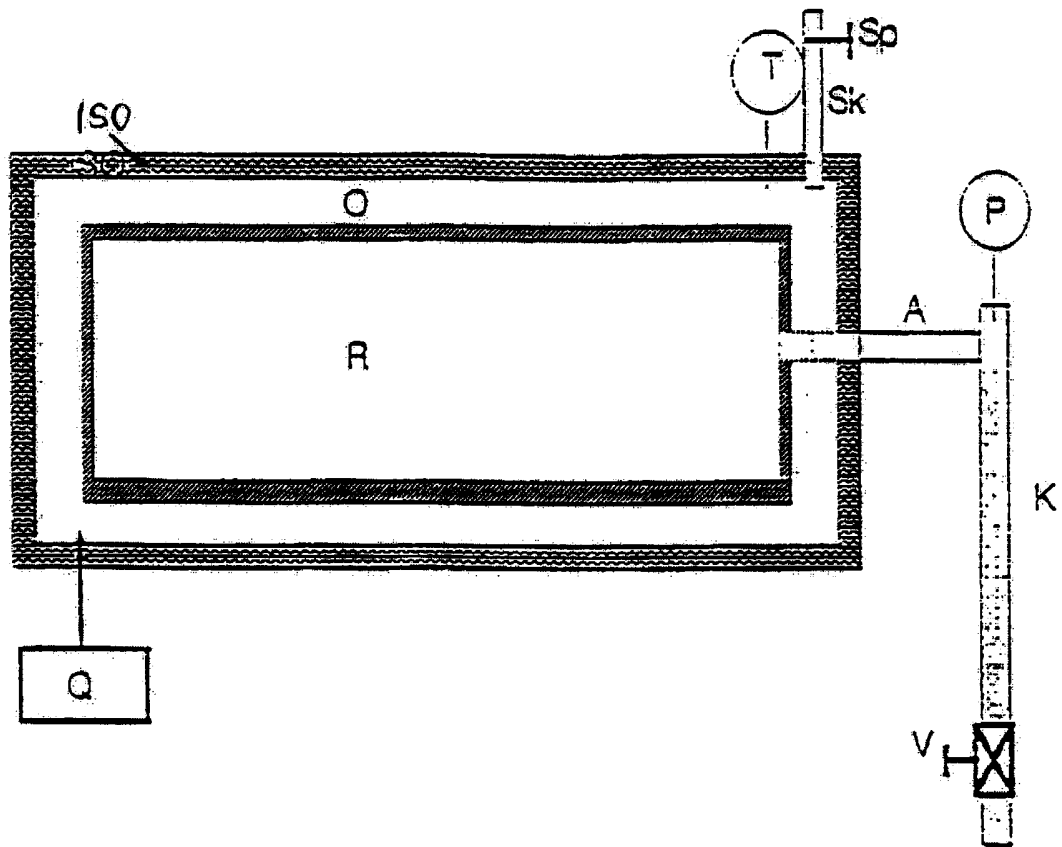


FIG. 1

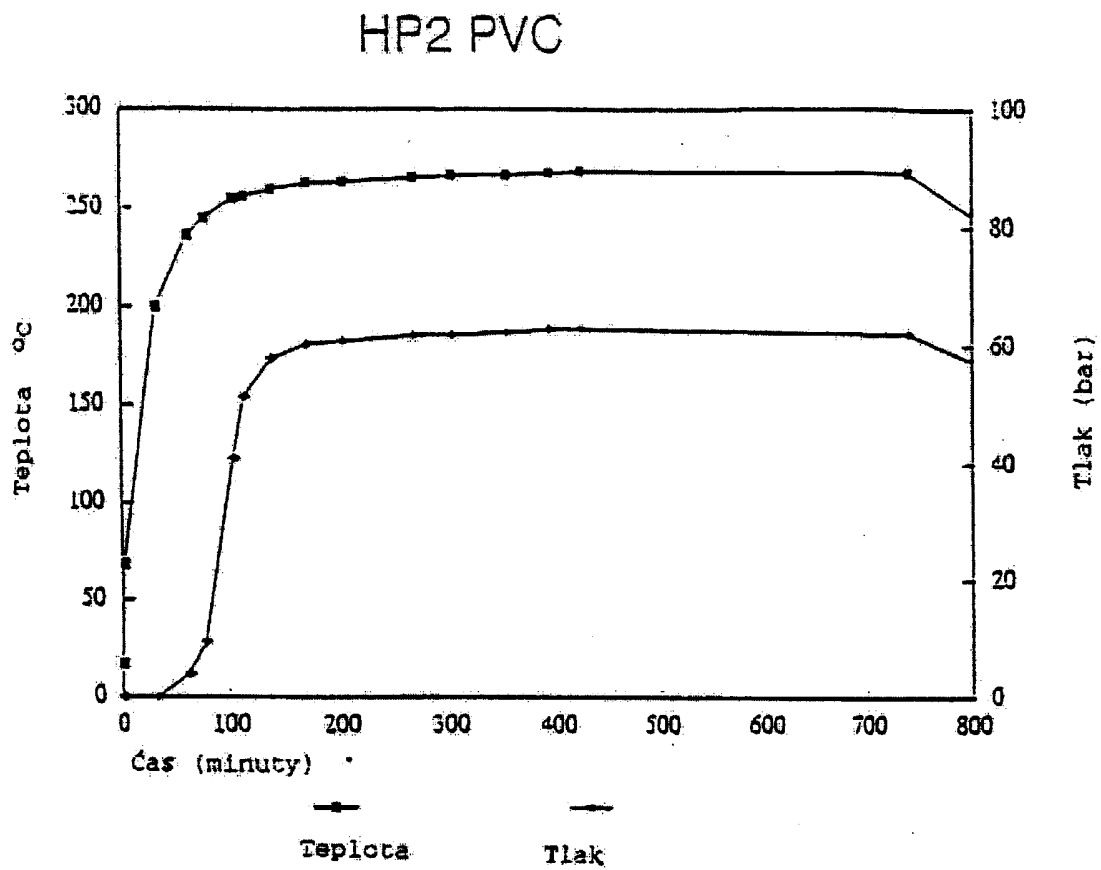


FIG. 2

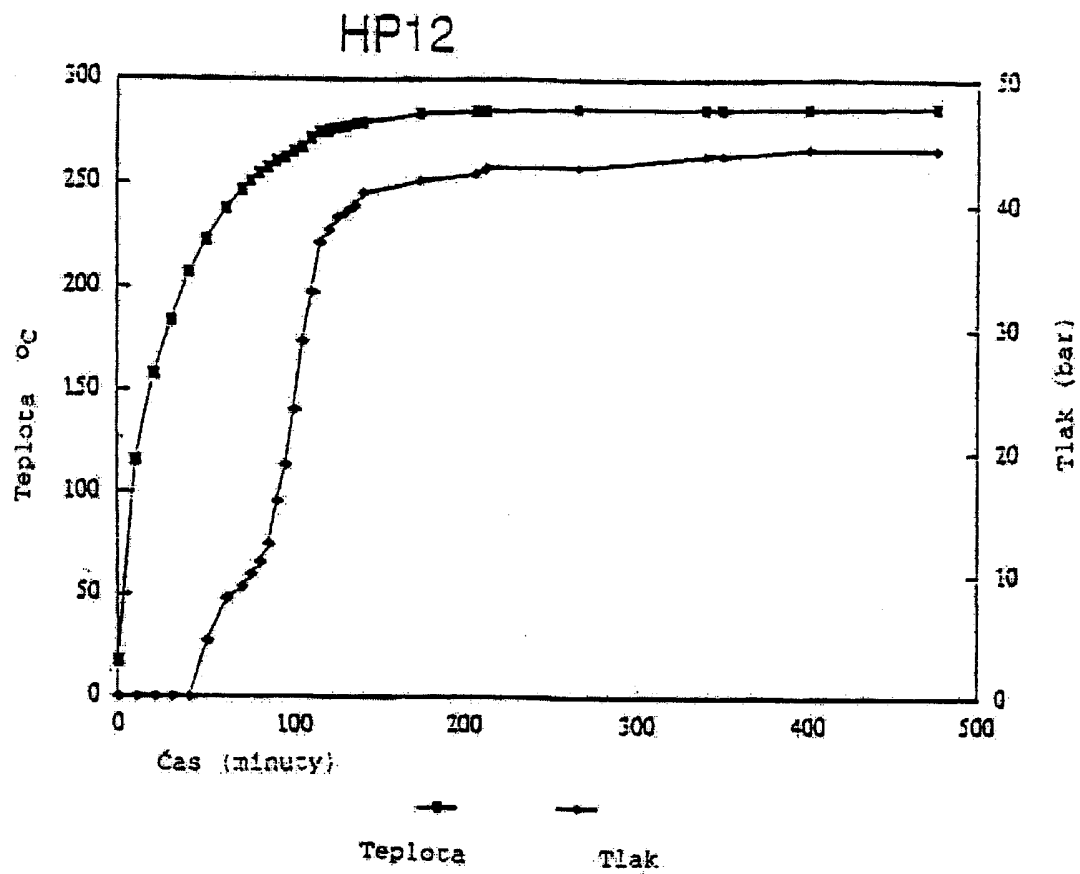


FIG. 3

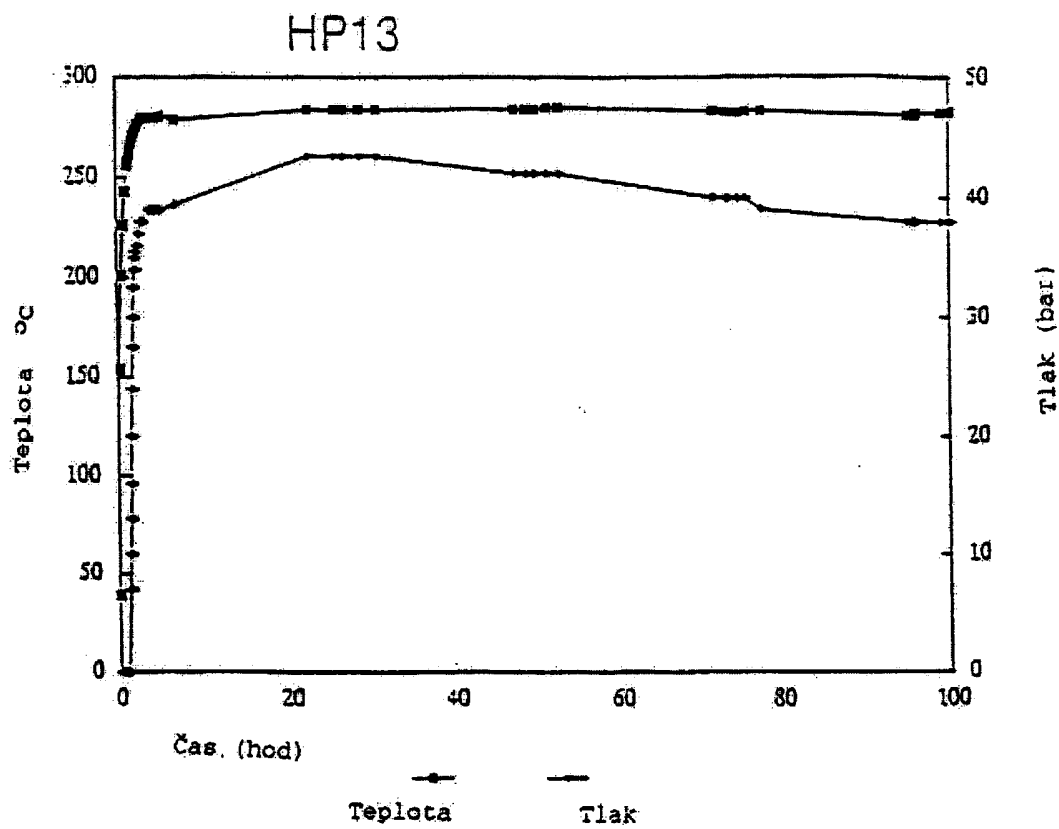


FIG. 4

Konec dokumentu
