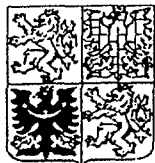


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2106-96**

(22) Přihlášeno: **17. 07. 96**

(40) Zveřejněno: **14. 01. 98**
(Věstník č. 1/98)

(47) Uděleno: **25. 11. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14. 01. 98**
(Věstník č. 1/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
A 62 D 3/00

CZ 9827404

(73) Majitel patentu:

ČVUT fakulta jaderná a fyzikálně
inženýrská, Praha, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Múčka Viliam Prof. ing. DrSc., Praha, CZ;
Silber Rostislav ing. CSc., Praha, CZ;
Pospíšil Milan Doc. ing. DrSc., Praha, CZ;
Klíský Vladimír ing., Praha, CZ;
Kropáček Martin ing., Strakonice, CZ;

(74) Zástupce:

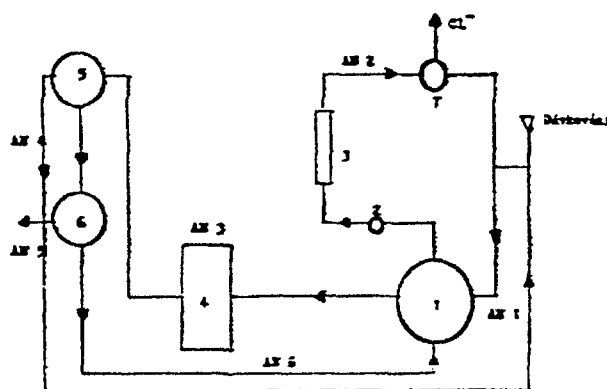
Kubičková Květoslava Ing., Doubravčická
221, Praha 10, 10000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob radiální dechlorace chlorovaných
organických látek a zařízení k provádění
způsobu**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že se chlorovaná látka rozpuštěná v alkalizovaném isopropanolu zbařená kyslíkem ozařuje urychlenými elektrony s energií 1 až 5 MeV, s výhodou 4 MeV, dávkovými rychlostmi v intervalu 10^{-2} až 10^2 kGy/s, s výhodou 0,1 až 10 kGy/s, dávkami 1 až 100 kGy. Zařízení k provádění způsobu sestává z elektronového urychlovače, cirkulačního ozařovacího okruhu a separačního okruhu, přičemž cirkulační ozařovací okruh sestává z prvního zásobníku (1) pro chlorované sloučeniny, čerpadla (2), ozařovací cely (3) a filtračního zařízení (7), a separační okruh je tvořen druhým zásobníkem (4) pro ozářený substrát, destilačním zařízením (5) pro odstranění isopropanolu a těkavých produktů dechlorační reakce, a separační jednotky (6) určené k separaci konečného dechloračního produktu -bifenyly.



Způsob radiační dechlorace chlorovaných organických látek a zařízení k provádění způsobu

Oblast techniky

Vynález řeší způsob radiační dechlorace polychlorovaných bifenylnů (PCB) a dalších chlorovaných sloučenin v kapalně fázi ve statickém nebo průtokovém uspořádání.

Dosavadní stav techniky

Vynález se týká dechlorace organických chlorovaných sloučenin v kapalně fázi. Likvidace chlorovaných organických sloučenin se dosud provádí klasicky jejich spalováním ve speciálních pecích při teplotě vyšší než 1100°C. Z alternativních metod se jedná o biodegradaci nebo o chemickou degradaci chlorovaných uhlovodíků a o jejich radiační degradaci.

Nevýhodou klasické metody je její ekonomická náročnost a zejména nebezpečí, že při nedokonalém spalování se z chlorovaných uhlovodíků vytvoří ještě toxičtější benzofurany a dioxiny, které se rozptýlí v atmosféře. Biodegradace naráží na vážný problém - mít k dispozici mikrobiální kulturu (kmen, varietu), která by byla schopná trvale a s dostatečnou rychlostí odbourávat chlorované deriváty. Při chemické degradaci vznikají potíže, vyplývající z relativně vysoké stability chlorovaných derivátů, zejména PCB. Radiační degradace PCB byla prováděna za použití záření gama ^{60}Co v alkalickém isopropanolu při nízkých dávkových rychlostech (30 Gy/min) (Radiat. Phys. Chem. 25, 11-19 (1985)). V současné době se však v radiačních technologiích stále více uplatňují jako zdroje ionizujícího záření urychlené elektrony v urychlovačích elektronů, jejichž provoz je z řady důvodů výhodnější. Urychlenými elektrony byly dechlorovány halogenmethany a halogenované alkeny. (Radiat. Phys. Chem. 46, 1075-1078 (1995); Radiat. Phys. Chem. 46, 1137-1142 (1995)) ve vodě nebo ve vzduchu. Hlavní ne výhody aplikace urychlených elektronů spočívají za prvé v menší pronikavosti elektronů urychlených na běžné energie 0,5 až 3 MeV a za druhé v tak zvaném efektu dávkové rychlosti, respektive dávky. Při vyšších dávkových rychlostech nebo dávkách, které jsou aplikovány při ozařování elektrony, je radiační výtěžek degradace nižší. Při dechloraci trichloretylenu TCE studované v první s posledně citovaných prací, došlo například v intervalu aplikovaných dávek 50 a 20 Gy k sedminásobnému snížení koncentrace TCE pohybující se v oblasti desítek ppb, kdežto v intervalu 400 až 600 Gy pouze k dvojnásobnému poklesu koncentrace TCE v oblasti jednotek ppb.

Proto se často účinnost ozařování elektrony musí zvyšovat například přítomností ozonu.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález, který spočívá v tom, že se z roztoku polychlorovaných bifenylnů případně jiných chlorovaných sloučenin v alkalizovaném isopropanolu odstraní kyslík a následovně se ozáří elektrony urychlenými na energii 1 až 5 MeV, s výhodou 4 MeV, dávkou rychlostí v intervalu 10^{-2} až 10^2 kGy/s, s výhodou 0,1 až 10 kGy/s, celkovou dávkou 1 až 100 kGy.

S výhodou se alkalizovaný roztok isopropanolu obsahující chlorované sloučeniny před ozářením probublá dusíkem, aby se odstranil přítomný kyslík, který působí negativně na průběh degradační reakce.

Ozařování se provádí buď ve statickém uspořádání v zatavených skleněných ampulích, nebo v průtokovém uspořádání. Pro ozařování v průtoku se používá průtokové zařízení, které sestává z urychlovače, cirkulačního ozařovacího okruhu a separačního okruhu.

Cirkulační ozařovací okruh je tvořen prvním zásobníkem pro chlorované sloučeniny, čerpadlem, ozařovací celou a filtračním zařízením. Separační okruh je tvořen druhým zásobníkem pro ozářený substrát, destilačním zařízením pro odstranění isopropanolu a těkavých produktů

dechlorační reakce, na příklad acetonu, a separační jednotky určené k separaci konečného dechloračního produktu bifenyly.

Ze zásobníku se roztok chlorované sloučeniny čerpá čerpadlem do ozařovací cely umístěné pod výstupním okénkem urychlovače, opatřené tenkým kovovým víkem dokonale utěšňujícím prostor cely. Ozářený roztok prochází filtračním zařízením určeným k separaci vzniklých chloridů. Roztok cirkuluje ozařovacím okruhem po dobu nutnou k dosažení požadovaného stupně dechlorace. Rychlost cirkulace roztoku lze měnit v závislosti na aplikovaném dávkovém příkonu tak, aby ozařovaný roztok byl ozářen požadovanou dávkou. Dechlorovaný roztok se shromažďuje v zásobníku, odkud se převádí do destilačního zařízení, v němž probíhá separace vzniklého acetonu a rozpouštědla - alkoholu, který se vrací zpět do zásobníku k dalšímu použití. Destilační zbytek se zpracovává v zařízení, v němž například při dechloraci PCB probíhá krystalizace bifenyly.

Ozařováním PCB urychlenými elektrony v alkalizovaném isopropanolu lze dosáhnout relativně vysokého stupně dechlorace i při vysoké aplikované dávkové rychlosti a dávce ve srovnání s radiační dechlorací PCB zářením gama, kde bylo dechloračního efektu dosaženo při řádově 10^3 krát nižších dávkových rychlostech rovněž tak ve srovnání s ozařováním vodného roztoku TCE elektrony, kde byl prokázán negativní efekt dávkové rychlosti i dávky. Pomocí metody dle vynálezu lze dechlorovat netěkavé polychlorované sloučeniny přímo v roztoku a těkavé sloučeniny není nutné převádět do plynné fáze. V neposlední řadě výhodou metody dle vynálezu je skutečnost, že zářením uvolněný chlor se v plné míře objeví ve formě zcela nezávadného chloridu, který lze ze systému jednoduchým způsobem separovat. Čtvrťprovozní zařízení umožňuje zpracovávat až 100 l chlorovaných sloučenin v kapalné formě.

Přehled obrázků

Na obrázku je znázorněno schéma ozařovacího cirkulačního a separačního okruhu.

25 Příklady provedení

Příklad 1

PCB byl rozpuštěn v roztoku hydroxidu draselného v isopropanolu o koncentraci 0,05 mol/l tak, aby koncentrace PCB činila 1 % obj. Tento roztok byl ve skleněných ampulích o objemu 1 až 10 ml probubláván dusíkem po dobu 0,5 h. V zatavených ampulích byl pak ozářen urychlenými elektrony o energii 4 MeV 40 kGy při dávkové rychlosti 1 kGy/s. V důsledku tohoto záření poklesla koncentrace tetrachlorbifenyly v systému na nulovou hodnotu, trichlorbifenyly 40 krát, dichlorbifenyly 3 krát a koncentrace monochlorbifenyly vzrostla 5 krát. Současně se v systému objevil bifenyly v koncentraci 4,5 krát nižší, než byla koncentrace monochlorbifenyly v ozářeném roztoku.

35 Příklad 2

PCB byl rozpuštěn v nasyceném roztoku hydroxidu draselného v isopropanolu tak, že jeho koncentrace byla 0,5 % obj. Tento roztok byl probublán dusíkem a ozářen tak jako v příkladu 1. Po ozáření poklesla koncentrace tetrachlorbifenyly na nulovou hodnotu, trichlorbifenyly 5 krát, dichlorbifenyly 3 krát a koncentrace monochlorbifenyly vzrostla 2,5 krát. Současně se v systému objevil bifenyly o koncentraci stejné jako koncentrace monochlorbifenyly.

Příklad 3

Roztok PCB byl připraven dle příkladu 2 s tím rozdílem, že koncentrace PCB byla 0,3 % obj. Tento roztok byl opracován jako v příkladu 1. V důsledku opracování klesla koncentrace tetrachlorbifenyly na nulovou hodnotu, koncentrace trichlorbifenyly se snížila 65 krát, koncentrace dichlorbifenyly 6 krát a koncentrace monochlorbifenyly vzrostla 2 krát. Současně se v systému objevil bifenyly o koncentraci 1,3 krát vyšší, než koncentrace monochlorbifenyly.

Příklad 4

Roztok PCB byl připraven a opracován jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že byl ozářen dávkou 100 kGy. Po ozáření klesly koncentrace tetrachlorbifenyly, trichlorbifenyly a dichlorbifenyly na nulovou hodnotu, koncentrace monochlorbifenyly se snížila 2,3 krát. Současně se v systému objevil bifenyl, jehož koncentrace byla 10 krát vyšší, než koncentrace monochlorbifenyly.

Příklad 5

V nasyceném roztoku hydroxydu draselného v isopropanolu byl rozpuštěn perchloretylen tak, že jeho koncentrace byla 0,5 % obj. Roztok byl opracován a ozářen jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že aplikovaná dávka byla 32 kGy. Při tomto opracování došlo k dechloraci perchloretylenu, přičemž stupeň dechlorace daný poměrem hmotnosti chloridových iontů a celkového chloru dosáhl 60,2 %.

Příklad 6

Zařízení sestává z urychlovače, cirkulačního ozařovacího okruhu a separačního okruhu. Na obrázku je znázorněno schéma cirkulačního ozařovacího okruhu a separačního okruhu.

Cirkulační ozařovací okruh je tvořen prvním zásobníkem 1 pro chlorované sloučeniny a čerpadlem 2, ozařovací celou 3 a filtračním zařízením 7 a separační okruh je tvořen druhým zásobníkem 4 pro ozářený substrát, destilačním zařízením 5 pro odstranění isopropanolu a těkavých produktů dechlorační reakce, na příklad acetonu, a separační jednotky 6 určené k separaci konečného dechloračního produktu-bifenyly.

Ze zásobníku 1 se roztok chlorované sloučeniny čerpá čerpadlem 2 do ozařovací cely 3 umístěné pod výstupním okénkem urychlovače, opatřené tenkým kovovým víkem dokonale utěšňujícím prostor cely. Ozářený roztok prochází filtračním zařízením 7 určeným k separaci vzniklých chloridů.

Roztok cirkuluje ozařovacím okruhem po dobu nutnou k dosažení požadovaného stupně dechlorace. Rychlost cirkulace roztoku lze měnit v závislosti na aplikovaném dávkovém příkonu tak, aby ozařovaný roztok byl ozářen požadovanou dávkou. Dechlorovaný roztok se shromažďuje v zásobníku 4, odkud se převádí do destilačního zařízení 5, v němž probíhá separace vzniklého acetonu a rozpouštědla - alkoholu, který se vrací zpět do zásobníku 1 k dalšímu použití. Destilační zbytek se zpracovává v zařízení 6, v němž například při dechloraci PCB probíhá krystalizace bifenyly. V místech AN1 až AN6 se provádí odběr vzorků k průběžné analýze.

Průmyslová využitelnost

Způsob i zařízení lze využít k likvidaci škodlivých chlorovaných organických sloučenin.

PATENTOVÉ NÁROKY

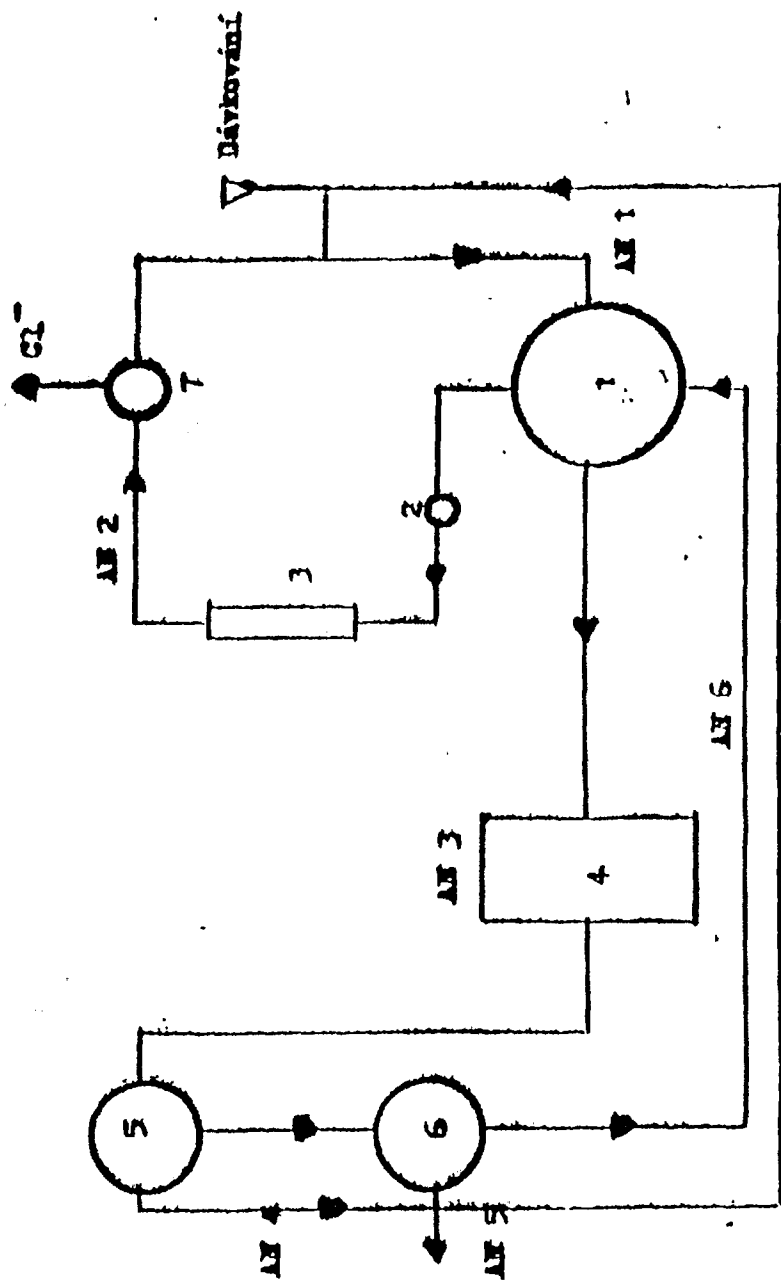
1. Způsob radiační dechlorace chlorovaných organických látek zejména polychlorovaných bifenyly, vyznačující se tím, že se chlorovaná látka rozpuštěná v alkalizovaném isopropanolu zbavená kyslíku ozařuje urychlenými elektrony s energií 1 až 5 MeV, s výhodou 4 MeV, dávkovými rychlostmi v intervalu 10^{-2} až 10^2 kGy/s, s výhodou 0,1 až 10 kGy/s, dávkami 1 až 100 kGy.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se roztok alkalizovaného isopropanolu s chlorovanou látkou před ozářením probublává dusíkem.

3. Zařízení k provádění způsobu podle nároků 1 až 2, vyznačující se tím, že sestává z elektronového urychlovače, cirkulačního ozařovacího okruhu a separačního okruhu, přičemž cirkulační ozařovací okruh sestává z prvního zásobníku (1) pro chlorované sloučeniny, čerpadla (2), ozařovací cely (3) a filtračního zařízení (7), a separační okruh je tvořen druhým 5 zásobníkem (4) pro ozářený substrát, destilačním zařízením (5) pro odstranění isopropanolu a těkavých produktů dechlorační reakce, a separační jednotky (6) určené k separaci konečného dechloračního produktu-bifenyly.

10

1 výkres



Konec dokumentu