

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.09.2009**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **30.03.2011**
(Věstník č. 13/2011)

(21) Číslo dokumentu:

2009-619

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. CL.:

C10L 5/46

(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, Praha 6,
CZ
Servisles s. r. o., Dymokury, CZ.

(72) Původce:

Buryan Petr prof. Ing. DrSc., Praha 8, CZ
Skolia Sjarhej Ing. Ph.D., Benešov, CZ
Nováček Karel Ing., Kolín V, CZ
Příbyl Miloš, Kutná Hora, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Květoslava Kubičková, Doubravčická 2201, Praha
10, 10000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Produkt získaný úpravou odpadní vody z
výroby dřevěného uhlí, způsob jeho přípravy
a použití**

(57) Anotace:

Produkt obsahuje 0,01 až 90 % hmotn. spalitelných organických látek, vztaženo na hmotnost sušiny koagulátu, dále obsahuje 0,01 až 5 % hmotn. anorganických látek ze skupiny obsahující sloučeniny hliníku a/nebo železa, vztaženo na hmotnost sušiny koagulátu, pro zlepšení koagulace látek obsažených v odpadní vodě, případně látek upravujících pH vody. Pro zlepšení manipulovatelnosti s koagulátem je možné přidat 0,0002 až 5,0 % hmotn. látek se slepujícími vlastnostmi, které jsou vybrány ze skupiny tvořené látkami na bázi škrobu a/nebo dextrinu a/nebo celulózy a/nebo dalších látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy nebo uhlí, jako jsou akryláty, amidy nebo fenoly. Způsob přípravy produktu spočívá v homogenizaci koagulátu s organickými látkami nebo s jejich roztoky, zhomogenizovaná směs se granuluje nebo suší a/nebo dítí. Produkt získaný úpravou vody z výroby dřevěného uhlí lze použít k výrobě dřevěného uhlí i jako palivo v libovolném energetickém zařízení.

Produkt získaný úpravou odpadní vody z výroby dřevěného uhlí, způsob jeho přípravy a použití.

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je produkt získaný úpravou odpadní vody z výroby dřevěného uhlí, způsob jeho přípravy a jeho použití.

Při výrobě dřevěného uhlí v karbonizačních retortách vzniká nezanedbatelné množství odpadního plynu, který obsahuje vedle vodíku, oxidů uhlíku, methanu, vodní páry, dehet a tuhé karbonizační zbytky. Před jeho dalším využitím k chlazení vystupujícího dřevěného uhlí z karbonizační retorty a/nebo k otopu karbonizační pece, resp. v jiném energetickém zařízení je potřebné odpadní plyn podrobit čištění. Vlastní čištění je prováděno prostřednictvím cyklonu s navazujícím chlazením a/nebo přímým nástřikem vody.

Podle uplatňujících se termodynamických podmínek se při tom část nastříkované vody vypařuje, čímž se plyn zchladí, část vody se ohřívá a zachycuje nežádoucí tuhé karbonizační zbytky obsažené v plynu. Při této operaci se v ní zachycuje i významná část dehtu a některé ve vodě rozpustné organické a anorganické látky.

Jelikož tuhé i dehtovité látky obsažené v odpadající vodě mají řadu nežádoucích negativních účinků - od koroze technologických zařízení až po negativní vliv na samotný chladicí proces či opětovné použití vody - musí být z ní separovány.

Doposud voda vystupující z chladiče je vedena přes chladicí mikrověž do sedimentační nádrže, kde se gravimetricky oddělují zachycené v ní tuhé i organické látky. Tuhé látky sedimentují v nádrži většinou ke dnu a vytvářejí kal. Jelikož kal obsahuje velmi jemné tuhé částice a aglomeráty uhlíkatých karbonizačních produktů s poměrně velkým povrchem obsahující adsorbované, resp. sedimentačně oddělené organické látky, jeho odstraňování z nádrže a následná likvidace je technicky a ekonomiky náročná. Kvůli uvedeným vlastnostem sedimentace tohoto kalu je zdlouhavá včetně zchlazení procesní vody prostřednictvím okolního vzduchu, je k chlazení potřebné používat velké objemy vody.

Vedle sedimentace z aplikovaných postupů uplatňujících se při oddělování nežádoucích tuhých komponent z vody uplatňuje se zde i vakuová a tlaková filtrace, odstředování, spalování nebo skládkování za dodržení všech platných ekologických pravidel.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě dřevěného uhlí v karbonizační retortě ze dřeva vzniká za zvýšené teploty jako vedlejší produkt odpadní plyn, který je před jeho dalším využitím zejména pro chlazení vystupujícího dřevěného uhlí z retorty potřeba zchladit a zbavit řady stržených nebo sekundárně vznikajících tuhých a kapalných komponent. Jejich vznik je determinován technologií výroby dřevěného uhlí i technologickým uspořádáním procesu a je vzhledem ke vstupnímu složení dřeva a požadované výstupní kvalitě dřevěného uhlí nezměnitelný.

Tuhé látky vznikající při procesu karbonizace dřeva představují v podstatě dřevěné uhlí, dřevěný kůr, vysokomolekulární polymerní a polykondenzační produkty, reaktanty spalín plynu spalovaného v retortě a organické dehtovité látky vznikají termolýzou organického podílu dřeva. V některých případech jsou do vystupujících plynů strhávány i vměsky, které jsou do procesu zaneseny nedostatečně očištěným dřevem jako je zemina, kamínky, atd.

Z odtahovaného plynu, který postupně předává svou energii v několikastupňových chladicích agregátech za postupného ochlazování, jsou nežádoucí tuhé a kapalně látky oddělovány, zachycovány a shromažďovány ve vyhrazených aparátech. Nejvýznamnější podíl nečistot je z plynu zachycen v sedimentační nádobě, přes kterou proudí procesní voda používaná k zchlazení a vyčištění karbonizačního plynu.

Množství zachycovaných tuhých látek v přepočtu na 1 m³ vyčištěného a zchlazeného karbonizačního plynu vystupujícího z retorty produkující 7 t/den dřevěného uhlí z listnatého dřeva za vzniku 4800 m³ karbonizačního plynu se průměrně hodinově pohybuje v rozmezí 0,5 až 2 g. Jejich průměrná měrná hmotnost se pohybuje v rozmezí 400 až 600 kg/m³ a distribuce velikosti prachových částic se většinou pohybuje od 0,1 do 500 μm.

Kaly separované sedimentací, vzhledem ke své konzistenci a chemickému složení, mají řadu nežádoucích vlastností. Pro svoji granulometrii a vlastní hmotnost jednotlivých částic jejich sedimentace je časově velmi náročná. Z tohoto důvodu je pro čištění karbonizačního plynu nutné používat zvýšené objemy vody a velkoobjemové sedimentační nádoby s dlouhou dobou zdržení. Dlouhodobá sedimentace navíc způsobuje zhutnění části kalu u dna, což komplikuje jejich čištění. Pro čerpání kalu ze sedimentační nádrže je potřebná zvláštní a nákladná čerpací technika. Použití tlakové vody zvyšuje významně náklady, protože likvidace zředěného sedimentu je poté spojeno s velkým nárůstem objemu

kontaminované vody významným množstvím dehtovitých látek. Oddělení tuhých látek z chladicí vody filtrací je spojeno s potřebou velkoplochých tlakových filtrů a s přečerpáváním velkého objemu kontaminované vody dehtem.

Prostá recyklace chladicí vody spojená s jejím přímým nástřikem do chladiče karbonizačního plynu je problematická vzhledem k vysoké rychlosti proudících plynů. Při vpravení neupravené vody do proudu karbonizačních plynů by tuhé látky byly okamžitě strženy proudem plynu do odtahů, které by se zanášely. Další nevýhodou by bylo jejich ulpívání na povrchu vyráběného dřevěného uhlí, což by způsobovalo snížení jeho kvality.

Další významnou nevýhodou nyní provozované technologie je velmi nákladná a obtížná likvidace velkého objemu odpadní vody v ČOV (čistírně odpadní vody) kde velmi obtížně oddělitelné částice dřevěného uhlí zanášejí samotné čistící zařízení.

Separovaný podíl kalu má celou škálu nežádoucích vlastností. Pro různorodost, specifikou hmotnost, resp. distribuci částic nerozpustných ve vodě jeho přímá recyklace ke dřevu dávkovanému do karbonizační retorty není možná, protože by v ní docházelo v důsledku vysoké rychlosti proudících karbonizačních plynů k únosu tuhých částic. Používaná zařízení pro dávkování do sušících agregátů, případně do karbonizačních reaktorů pro dřevo nejsou schopné vnášet do těchto zařízení vysušený kal nebo lepivý či polotekutý materiál. Spalování samotného separovaného kalu je taktéž velmi problematické s ohledem na distribuci částic, konzistenci, obsah vody, lepivý a polotekutý charakter, atd.

Využití samotného vysušeného kalu jako obchodovatelného produkt bez jeho agregace do větších částic, resp. celků je nyní nerealizovatelné.

Podstata vynálezu

Dosavadní výzkum a vývoj prokázal, že podstatné zlepšení separace tuhých a dehtovitých látek z chladicí a prací vody je možné za pomoci anorganických a/nebo organických látek s koagulačními vlastnostmi. Tyto látky zkoagulují tuhé a dehtovité látky z chladicí a prací vody do částic o větší sypné hmotnosti. Toto opatření podstatně usnadní procesy filtrace, odstředění, sedimentace či manipulace se vzniklým sedimentem. Vzniklý koagulát po oddělení vody je možné použít jako surovinu pro výrobu dřevěného uhlí či energeticky využitelnou surovinu.

Produkt získaný úpravou chladicí a prací vody z výroby dřevěného uhlí, podle vynálezu představuje koagulát organických a anorganických látek, zachycených v odpadní

vodě při čištění a chlazení karbonizačního plynu, obsahující 0,01 až 90% hmotn. organické látky, vztaženo na sušinu koagulátu.

Dále obsahuje 0,01 až 5 % hmotn. anorganických látek, vztaženo na sušinu koagulátu, vybraných ze skupiny obsahující sloučeniny hliníku a/nebo železa, vztaženo na hmotnost sušiny koagulátu, přidanych pro zlepšení koagulace látek obsažených v odpadní vodě.

Dále obsahuje 0,0002 až 5 % hmotn., vztaženo na sušinu koagulátu, látek schopných upravovat pH odpadní vody vybraných ze skupiny tvořené oxidy kovů a/nebo hydroxidů a/nebo uhličitánů, vztaženo na hmotnost sušiny koagulátu.

Způsob přípravy produktu spočívá podle vynálezu v tom, že se k odpadní vodě při čištění karbonizačního plynu přidá 0,0001 až 5 % hmotn. koagulantu na bázi polyakryloamidů a/nebo kyseliny akrylové a/nebo akrylátu sodného a/nebo jejich kopolymeru.

S výhodou se dále ke koagulátu přidá 0,0002 až 5,0 % hmotn. vztaženo na sušinu koagulátu, látka a/nebo směs látek se slepujícími vlastnostmi, která/ě je/jsou vybrány ze skupiny tvořené látkou/látkami na bázi škrobu a/nebo dextrinu a/nebo celulózy a/nebo dalších látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy nebo uhlí, jako jsou akryláty, amidy, fenoly nebo mastné kyseliny.

Ke zhomogenizované směsi odpadní vody s koagulátem před oddělením vody a/nebo rozpouštědla koagulantu nebo látky se slepujícími vlastnostmi, přidá 0,0001 až 99 % hmotn., vztaženo na sušinu koagulátu, substance, podléhající karbonizaci, vybraná ze skupiny tvořené dřevěným uhlím, dřevem ve formě drtě, štěpů a/nebo pilin, slámou atd.

Převedením nežádoucích látek z vody z výroby dřevěného uhlí na koagulát podle vynálezu je možné potom k němu přidávat různé suroviny podléhající karbonizaci, které s ohledem na svoji granulometrii nemohly být dříve využívány. Při dosavadním způsobu dávkování by byly okamžitě strženy proudícími plyny do karbonizačního plynu a/nebo spalín a tím převedeny do nežádoucích a/nebo vedlejších produktů.

S výhodou se k odpadní vodě při čištění karbonizačního plynu přidá 0,0001 až 10 % hmotn., vztaženo na sušinu koagulátu, substance s adsorpčními vlastnostmi umožňující oddělit z vody i látky v ní rozpustné, vybrané ze skupiny aktivních a/nebo dřevěných uhlí a/nebo molekulových sít.

Zhomogenizovanou směs před odpařením vody a/nebo rozpouštědla lze upravit různými technologiemi. Upravovat lze i suchý produkt a to např. drcením a/nebo briketací.

Produkt získaný úpravou odpadní a chladicí vody z výroby dřevěného uhlí lze použít v těžbě nebo jiné výrobě nebo jako doplněk paliv v jiných energetických zařízeních.

Způsob úpravy chladicí a prací vody, získání nového produktu a jeho využití je blíže popsáno v příkladech provedení vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Odpadní voda hnědočerného zabarvení s velmi senzorickými projevy o teplotě 39°C z chlazení karbonizačního plynu o vstupní teplotě 390 °C a výstupní teplotě 105°C obsahujícího 50,9 g dehtu/m³ a 0,15 % hmotn. tuhých částic menší než 0,1 mm byla načerpána do separační nádoby o objemu 10 m³. K objemu 5 m³ prací vody obsahující 1,1 g/l nerozpustných látek, o CHSK-Cr 20 500 mg/l, pH = 8,0, obsahující 2,4 g fenolů/l bylo přidáno 40 g organického koagulantu na bázi polyakryloamidu. Po 2,5 hodinové koagulaci byl vzniklý koagulát oddělen filtrací a voda zbavená nežádoucích látek byla přidána ke zbylé chladicí vodě. K 4,5 kg odděleného koagulátu bylo přidáno 0,25 kg dextrinu. Vzniklá směs byla 30 minut mechanicky míchána v hnětači a poté uložena do přepravek a vysušena v místnosti o teplotě 55°C. Vznikly produkt byl spálen bez zjevných negativních projevů v malém energetickém zařízení.

Příklad 2

K 10 m³ odpadní vody o teplotě 39 °C z chlazení karbonizačního plynu obsahující 10,5 g dehtu/m³ a 0,65 % hmotn. tuhých částic menší než 0,125 mm načerpáné do nádoby o objemu 10 m³ bylo přidán 50 litrů 0,1 % roztoku organického koagulantu na bázi polyakryloamidu. Po 1,5 hodinové koagulaci za neustálého míchání bylo do nádoby následně přidáváno po dobu 8 hodin 5 l/min odpadní vody z chlazení karbonizačního plynu. Po uplynutí této doby byl obsah nádoby ponechán v klidu po dobu 16 hodin. Poté byl vzniklý koagulát oddělen filtrací a voda zbavená nežádoucích látek byla přidána k cirkulující vodě používané k chlazení karbonizačního plynu.

Několikanásobnou filtrací oddělený koagulát byl mechanicky smíchán s bramborovým škrobem v poměru 25 kg koagulátu a 0,15 kg škrobu rozpuštěného v 10 l vody. Vzniklá směs se umístila do nepřímé vyhřívané sušárny na 105°C odpadním teplem z výroby dřevěného uhlí. Po vysušení směsi se vzniklý suchý produkt přidával po částech o hmotnosti cca 3 kg k jednotlivým šaržím dávkovaným do karbonizační retorty po dobu 24 hodin. Sledováním množství a složení plynu na výstupu z retorty a vody z chladiče bylo zjištěno, že dávkovaný produkt dle vynálezu nebyl stržen proudícími spaliny do odpadního plynu.

Příklad 3

Odpadní voda o pH = 7,2, teplotě 42°C z chlazení karbonizačního plynu o teplotě 400 °C obsahujícího 70,1 g dehtu/m³, 925 mg NH₄⁺/l, 1850 mg fenolů/l a 1,1 % hmotn. tuhých částic menší než 0,125 mm byla načerpána do nádoby o půdorysu 1 x 1 m a objemu 10 m³. K objemu 3,5 m³ chladicí vody bylo přidán Ca(OH)₂ tak, aby pH vody se upravilo na 8,0. Poté bylo přisáno 10 litrů 0,2 % vodného roztoku organického koagulantu na bázi kopolymeru akryloamidu a aktylátu sodného. Po 2 hodinové koagulaci za mírného míchání a navazující hodinové sedimentaci byl vzniklý koagulát oddělen filtrací pomocí kalolisu. Voda zbavená nežádoucích látek byla přidána zpět k vodě používané k chlazení karbonizačního plynu.

Opakovanou filtrací oddělený koagulát byl mechanicky smíchán s modifikovanou karboxymethylcelulosou sodíkem v poměru 75 kg koagulátu a 0,5 kg modifikované celulosy s obsahem sodíku 7 % hmot. Vzniklá směs se umístila do nepřímé vyhřívané sušárny na 105°C odpadním teplem z výroby dřevěného uhlí. Po vysušení směsi se vzniklý suchý produkt přidával po částech o hmotnosti cca 3-5 kg k jednotlivým šaržím dávkovaným do karbonizační retorty po dobu 24 hodin. Sledováním množství a složení plynu na výstupu z retorty a vody z chladiče bylo zjištěno, že dávkovaný produkt dle vynálezu nebyl stržen proudícími spaliny do odpadního plynu.

Příklad 4

Odpadní voda o pH = 7,9 a teplotě 28°C z chlazení karbonizačního plynu o teplotě 375°C obsahujícího 62,3 g dehtu/m³, 905 mg NH₄⁺/l, 1930 mg fenolů/l a 0,9 % hmotn. tuhých částic menší než 0,135 mm byla načerpána do nádoby o půdorysu 0,5 x 0,5 m a objemu 5 m³. K objemu 1,5 m³ chladicí vody bylo přidána soda tak, aby pH vody se upravilo na 7,0. Poté bylo přisáno 0,8 kg FeCl₃ a 50 g organického koagulantu poly(diallyldimethylamonium chloridu). Po 2 hodinové koagulaci a sedimentaci byl vzniklý koagulát oddělen filtrací a voda zbavená nežádoucích látek byla přidána zpět k vodě používané k chlazení karbonizačního plynu.

K 25 kg filtrací oddělenému koagulátu bylo přidáno 1,5 % hmotn. bramborového škrobu. Vzniklá směs byla tvarována do hranolů o velikosti cca 5 x 5 x 4 cm. Tyto byly umístěny do vyhřívané sušárny na 65°C odpadním teplem z výroby dřevěného uhlí. Po vysušení směsi se vzniklý suchý produkt přidával po částech o hmotnosti cca 3-5 kg k jednotlivým šaržím dávkovaným do karbonizační retorty po dobu 24 hodin. Sledováním

množství a složení plynu na výstupu z retorty a vody z chladiče bylo zjištěno, že dávkovaný produkt dle vynálezu nebyl stržen proudícími plyny do odpadního plynu.

Příklad 5

K suchému separovanému kalu obsahujícím 6,3 % hmotn. vody a 1 % hmotn. popele a 92,7 % hmot.spalitelných látek se přidalo 0,1 % hmotn. dextrinu. Smíšení se realizovalo v nádobě vybavené míchadlem za pokojové teploty. K 25 kg vzniklé směsi bylo následně přidáno při pokojové teplotě 10 kg práškového dřevěného uhlí u částicích menších než 0,4 cm a 5 litrů vodné 1 % roztoku sodné soli karboxymethylcelulozy.

Po navazující homogenizaci se suspenze zbavila vody jejím umístěním do místnosti zahříváné na teplotu 70°C. Po vysušení byl připravený produkt přidáván k dřevní štěpce spalované v teplovodním kotli. Dlouhodobým sledováním ve vystupujících spalínách ze sledovaného kotle nebyl zaznamenán zvýšený obsah tuhých znečišťujících látek

Příklad 6

K 40 kg separovaného koagulátu obsahujícího 5,4 % hm vody, 1,5 % hmotn. Al_2O_3 a 2,85 % popele se přidá 6 litrů 10 % vodného roztoku polyvinylalkoholu obsahujícího 1 % hmotn. K_2CO_3 a 5 kg dřevěných pilin. Po navazující homogenizaci se směs zbavila vody jejím umístěním do sušárny zahříváné na teplotu 75°C. Po vysušení byl připravený recyklát přidáván jednu směnu k připravování dřevěným štěpkům dávkovaným do karbonizační retorty. Sledováním množství a složení plynu na výstupu z retorty a vody z chladiče bylo zjištěno, že dávkovaný produkt dle vynálezu nebyl stržen proudícími spalínami do odpadního plynu.

Průmyslové využití

Vynález je využitelný ve procesech výroby dřevěného uhlí karbonizací.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Produkt získaný úpravou vody z výroby dřevěného uhlí, vyznačující se tím, že obsahuje koagulát organických a anorganických látek zachycených ve vodě při chlazení a čištění karbonizačního plynu obsahující 0,01 až 90 % hmotn. organické látky, vztaženo na hmotn. sušiny koagulátu.
2. Produkt podle nároku 1 vyznačující se tím, že dále obsahuje 0,01 až 5 % hmotn. anorganických látek, vztaženo na sušinu koagulátu, vybraných ze skupiny obsahující sloučeniny hliníku a/nebo železa, vztaženo na hmotnost sušiny koagulátu, přidanych pro zlepšení koagulace látek obsažených v odpadní vodě.
3. Produkt podle nároku 1 a 2 vyznačující se tím, že dále obsahuje 0,0002 až 5 % hmotn., vztaženo na sušinu koagulátu, látek schopných upravovat pH odpadní vody vybraných ze skupiny tvořené oxidy kovů a/nebo hydroxidů a/nebo uhličitánů, vztaženo na hmotnost sušiny koagulátu.
4. Způsob přípravy produktu podle nároku 1 až 3, vyznačující se tím, že se k odpadní vodě při čištění karbonizačního plynu přidá 0,0001 až 5 % hmotn. koagulantu na bázi polyakryloamidů a/nebo kyseliny akrylové a/nebo akrylátu sodného a/nebo jejich kopolymeru.
5. Způsob podle nároku 4 vyznačující se tím, že se ke koagulátu přidá 0,0002 až 5,0 % hmotn. vztaženo na sušinu koagulátu, látka a/nebo směs látek se slepujícími vlastnostmi, které jsou vybrány ze skupiny tvořené látkami na bázi škrobu a/nebo dextrinu a/nebo celulózy a/nebo dalších látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy nebo uhlí, jako jsou akryláty, amidy nebo fenoly.
6. Způsob podle nároku 4 až 5 vyznačující se tím, že se ke zhomogenizované směsi odpadní vody s koagulátem před oddělením vody a/nebo rozpouštědla, koagulantu, látky a/nebo směs látek se slepujícími vlastnostmi v množství 0,0001 až 99 % hmotn., vztaženo na sušinu koagulátu, substance podléhající karbonizaci vybrané ze skupiny tvořené dřevěným uhlím, dřevem ve formě drtě, štěpů a/nebo pilin, slámou atd.
7. Způsob přípravy produktu podle nároku 1 až 6 vyznačující se tím, že se k odpadní vodě při čištění karbonizačního plynu přidá 0,0001 až 10 % hmotn., vztaženo na sušinu koagulátu, substance s adsorpčními vlastnostmi umožňující oddělit z vody i

látky v ní rozpustné, vybrané ze skupiny aktivních a/nebo dřevěných uhlí a/nebo molekulových sít.

8. Způsob přípravy produktu podle nároku 1 až 7 vyznačující se tím, že se zhomogenizovaná směs granuluje nebo suší a/nebo drtí.
9. Produkt podle nároku 1 až 3 lze použít k výrobě dřevěného uhlí i jako palivo v libovolném energetickém zařízení.