

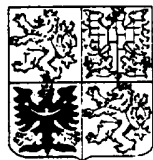
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 506

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2335-93**

(22) Přihlášeno: 03. 11. 93

(40) Zveřejněno: 18. 10. 95

(47) Uděleno: 12. 12. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14. 02. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 01 B 31/08

C 09 C 1/58

A 62 D 3/00

(73) Majitel patentu:

CHEMOPETROL GROUP, a.s., Litvínov, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Nečesaný František Ing., Most, CZ;

Kubal Petr Ing., Litvínov, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Činidlo pro likvidaci kapalných,
kvaziplastických, rheopexních
i polotuhých látek a jejich směsí**

(57) Anotace:

Činidlo na bázi uhlíkatých částic, vznikajících při procesu zplyňování ropných nebo dehtových surovin při teplotách 1 000 až 2 200 K, jehož porézní struktura je vytvořena převážně póry sekundárního typu vytvořenými volným seskupením základních uhlíkových částic velikostí 1 až 200 nm s mechanickou soudržností ve formě shluků, které jsou ztvaryovány mechanickým působením do pelet nebo extrudátů s mechanickou pevností nepřevyšující 10 N/cm částice, s měrným povrchem 400 až 1 100 m²/g, výhodně 700 až 900 m²/g, s celkovým objemem pórů 2,5 až 5 cm³/g, který je popřípadě dále upraven hydrofobizací nebo hydrofilizací.

CZ 280 506 B6

Činidlo pro likvidaci kapalných, kvaziplastických, rheopexních i polotuhých látek a jejich směsí

Oblast techniky

Vynález se týká činidla určeného pro likvidaci kapalných, kvaziplastických, rheopexních a polotuhých kontaminantů a jejich směsí, které mohou obsahovat i pevné látky typu karbenů, karboidů, koloidů, prachu, zeminy a podobně. Tyto látky jsou v současné době převážně ukládány jako nebezpečný odpad na vyhrazených skládkách nebo jsou solidifikovány do objemových hmot zabraňujícím jejich vyluhování.

Kvaziplastické látky jsou takové, které vykazují za normálních podmínek plastický stav, ale při zvýšeném tlaku zkapalňují oproti látkám rheopexním, které se chovají obráceně. Pevné látky typu karbenů a karboidů jsou tvořeny hmotou jejíž základ tvoří těžké uhlovodíkové a dehtové směsi různého složení, které je dáno hlavně jejich sekundárními změnami a které se rozlišují podle míry rozpustnosti v organických rozpouštědlech.

Dosavadní stav techniky

Průmyslové závody chemických, petrochemických, strojírenských výrob, skladů a podobně mnohdy produkují odpady, jejichž likvidace není dosud ekologickým a ekonomicky přijatelným způsobem vyřešena. V uplynulém období byly tyto hmoty ukládány na skládkách, které nebyly z ekologického hlediska dostatečně zajištěny.

Tyto skládky jsou potenciálním nebezpečím pro široké okolí, ohrožují spodní vody a je zřejmé, že je nutno je asanovat. V průmyslových lokalitách nelze vyloučit, že v důsledku selhání lidského faktoru nebo v důsledku nepředvídaných okolností může dojít k úniku kontaminantů nebo k vzniku dalšího kontaminátu, kterému je nutno operativním a ekologicky přijatelným způsobem zabránit, a to nejúčinněji úplnou likvidací.

V současné době se likvidace těchto hmot provádí jejich ukládáním na vyčleněných a zabezpečených skládkách ve formě tak zvaných nebezpečných odpadů, nebo se provádí jejich solidifikace ve velkoobjemových směsích, které zabraňují jejich vyluhování. I tyto směsi je nutno skladovat na speciálních, k tomu vyčleněných skládkách. V některých případech lze řešit jejich likvidaci spalováním ve speciálních topeništích za vysokých ekonomických nákladů.

Není známo žádné činidlo, s jehož pomocí by bylo možno tyto látky zcela likvidovat.

Podstata vynálezu

Nyní bylo nalezeno činidlo - inkluzní sorbent, jímž lze tyto látky zcela likvidovat a odstranit uvedené nedostatky a problémy.

Podstata činidla - inkluzního sorbentu, které je tvořeno uhlikatými částicemi vznikajícími při procesu zplyňování ropných

nebo dehtových surovin při teplotách 1 000 až 2 200 K spočívá podle vynálezu v tom, že jeho porézní struktura je vytvořena z 60 až 95 %, výhodně ze 70 až 90 % póry sekundárního typu vytvořenými volným seskupením základních uhlíkových částic velikostí 1 až 200 nm, výhodně 2 až 20 nm, s mechanickou soudržností ve formě shluků, které jsou výhodně ztvarovány mechanickým působením do plet nebo extrudátů s mechanickou pevností nepřevyšující 10 N/cm částice s měrným povrchem 400 až 1 100 m²/g, výhodně 700 až 900 m²/g a celkovým objemem pórů 2,5 až 5 cm³/g.

Povrch činidla je, s ohledem na typ a charakter inkudované látky, výhodně hydrofobně nebo hydrofilně upraven zakotvením hydrofobizující fáze, výhodně tvořené nepolárními organickými látkami zejména uhlovodíky v množství 0,5 až 25 % hmot., výhodně 3 až 10 % hmot., nebo naopak zakotvením hydrofilizující fáze výhodně tvořené povrchově aktivními látkami, například sulfonovanými uhlovodíky v množství 0,5 až 25 % hmot., výhodně 1 až 5 % hmot., nebo naoxidováním nevysycených valencí na povrchu činidla.

Do porézní struktury činidla penetruje kontaminované médium, přičemž dochází v důsledku van der Waalsových a kapilárních sil k jeho inkluzi v porézní struktuře za vzniku práškového nebo kusového nelepivého paliva. Manipulace a likvidace takto připraveného paliva je z hlediska fyzikálního a mechanického srovnatelná s palivem na bázi uhlí. Inkluzním sorbentem se zde označuje látka, která je schopna svým vnitřním uspořádáním hmoty vstřebat škodlivé kontaminanty prakticky za vzniku nového substrátu.

Spotřeba činidla - inkluzního sorbentu - je závislá na typu kontaminantu, jeho rheologických, vlastnostech a podmínkách zpracování a pohybuje se v rozmezí 1 až 0,1 kg činidla na 1 kg kontaminantu výhodně 0,2 až 0,4 kg činidla na 1 kg kontaminantu.

Činidlo - inkluzní sorbent - vznikající při výrobním procesu zplyňování ropných a dehtových surovin, se získává ve formě prachu nebo tvarovaných částic, výhodně, v závislosti na typu a vlastnostech kontaminantu, s hydrofobizovaným, nebo hydrofilizovaným povrchem. Při užití na likvidaci kontaminantů se homogenizuje s kontaminanty za použití hnětáků, míchaček, homogenizérů tuhých fází, plastifikátorů a podobně. Mechanickým působením se dosahuje inkluze kontaminantu v porézní struktuře činidla za vzniku nelepivé hmoty, převážně prachovitého charakteru, kterou lze lisováním upravit do tvaru kusového paliva (briket) nebo při použití tlakového protlačovacího stroje do tvaru výtlačků podle vytvarování protlačovacích matic.

Tato schopnost činidla je specifická a je výsledkem optimální kombinace sorpčních vlastností činidla, daných vysokým aktivním povrchem, a mimořádně malou velikostí jeho základních částic, jež vytvářejí porézní strukturu. Volnost transportu základních částic uhlíku umožňuje vytvářet porézní strukturu v závislosti na charakteru kontaminantu a fyzikálních podmínkách homogenizace, přičemž proces sorpce na aktivním povrchu uhlíku a novotvorba porézní struktury se vzájemně prolínají a ovlivňují. Vzájemnou interakcí těchto dějů dochází k inkluzi kontaminantu ve vytvořené porézní struktuře a zesíťování celého systému.

Při likvidaci kontaminantu s nízkým spalným teplem je mimořádně významná i vysoká energetická hodnota činidla, které obsahuje více jak 90 % hmot. uhlíku a při likvidaci kontaminantu spalováním je ho i využíváno jako stabilizačního paliva. Nízký obsah síry a popelovin ve hmotě činidla zaručuje, že po smísení činidla s kontaminantem, který může obsahovat zvýšený obsah škodlivin a popelovin, lze vzniklou hořlavou hmotu spalovat ve speciálních spalovnách bez nebezpečí úniku nežádoucích exhalací. Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Činidlo pro likvidaci odpadních látek podle vynálezu vytvořené z uhlíkatých částic vznikajících při procesu zplyňování ropné suroviny o hustotě 900 kg/m^3 (20°C) (mazut) při teplotě 1130 K smísením s uhlovodíkovou frakcí o hustotě 820 kg/m^3 (20°C) (mot. nafta) v množství 5 % hmot. k hydrofibilizaci činidla a následující peletizaci má vlastnosti uvedené v tabulce 1. Peletované činidlo bylo použito pro likvidaci polotuhé směsi uhlovodíků a pevných látek, která tvořila usazeninu ve skladovacím velkoobjemovém tanku dehtu z tlakového zplyňování uhlí po odčerpání kapalné fáze, jejíž analytické hodnocení je uvedeno v tabulce 2, za podmínek uvedených v tabulce 3. Vzniklá prášková směs, byla lisována v briketovacím lisu na kusové palivo. Kusové palivo mohlo být spáleno ve spalovně odpadů.

Tabulka 1

Analytické hodnocení činidla inkluzního sorbentu:

měrný povrch (m^2/g)	880
velikost základních částic (nm)	2 až 20
porozita (% hmot.)	87
celkový objem pórů (cm^3/g)	3,6
obj. pórů sekundárního typu (cm^3/g)	3,1 tj. 86 %
tvar částic	peletky
pevnost částic (průměrná) (N/cm částice)	0,4
obsah hydrofob. látky (uhlovodíky) (% hmot.)	5,0
obsah popele (% hmot.)	1,4
obsah síry (% hmot.)	0,6

Tabulka 2

Analytické hodnocení kontaminantu:

reologická charakteristika	polotuhý
obsah pevných látek (% hmot.)	27
obsah uhlovodíků (% hmot.)	54
obsah popelovin (% hmot.)	16
obsah vody (% hmot.)	16
obsah síry (% hmot.)	2,4

Tabulka 3

Technologické podmínky inkluze:	
množství kontaminantu (% hmot.)	78
množství činidla (% hmot.)	22
doba homogenizace (min)	30
teplota homogenizace (°C)	40
lisovací tlak (MPa)	0,8

Pro stanovení parametrů činidla byly použity tyto analytické metody:

Stanovení měrného povrchu sorbentu

Stanovení měrného povrchu sorbentu se provádí podle ASTM D 3037 B adsorpcí dusíku. Metoda je založena na stanovení množství plynu, které je zapotřebí k vytvoření jednoduché vrstvy molekul plynu, tzn. molekulární vrstvy na vzorku. Testování se provádí za použití plynného dusíku při teplotě kapalného dusíku.

Stanovení objemu pórů

Stanovení objemu pórů se provádí vysokotlakým rtuťovým porozimetrem. Metoda využívá jevu kapilární deprese. Rtuť vniká do pórů testovaných látek účinkem vyšších tlaků. Tento tlak souvisí s poloměrem pórů a objem vtlačené rtuti potom odpovídá objemu zaplněných pórů. Vztah mezi poloměrem pórů a tlakem, za jakého jsou zaplňovány póry rtutí je vyjádřen Washburnovou rovnicí

$$r = \frac{\sigma \cdot 2 \cdot \cos \theta}{p}$$

kde r = efektivní poloměr pórů
 σ = povrchové napětí rtuti
 θ = stykový (smáčecí) úhel Hg s pevnou látkou
 p = celkový tlak, při kterém vniká Hg do pórů.

Vyhodnocení se provádí ve formě integrální nebo diferenciální distribuce.

Stanovení porozity

Porozita se stanovuje výpočtem ze skutečné hustoty hmoty a stanovené zdánlivé hustoty hmoty, která je definována jako průměrná hustota částic tj. skeletu hmoty a pórů o poloměru menším než 6 300 nm.

$$\text{porozita} = \left[1 - \frac{\text{zdánlivá hustota}}{\text{skutečná hustota}} \right] \times 100$$

Stanovení velikosti částic

Stanovení velikosti částic se provádí podle Schörrerovy metody (Klug H. P., Alexander L. E." X- RAY DIFFRACTION PROCEDURE, JOHN WILEY NEW YORK 1954). Metoda je založena na difuzním rozšíření difuzních linií uhlím.

Velikost částic se stanoví ze vzorce

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \vartheta}$$

kde L = velikost částic

K = konstanta

λ = vlnová délka X paprsků

B = rozšíření difr. linie v poloviční výšce

ϑ = difrakční úhel

Stanovení adsorpce nafty

Ke stanovení se používá motorová nafta běžné kvality. Postup zkoušky: Do 100 ml kalibrovaného válečku se odváží 2 g sorbentu, přidá se 30 ml vody a 15 ml nafty. Po 3 min. se nasorbovaný sorbent lehce stlačí ke dnu válečku a po uklidnění fázového rozhraní se odečte objem nespoteřebované nafty ve válečku. Adsorbce nafty se stanoví výpočtem jako g ads. nafty/1 g sorbentu.

Stanovení obsahu popela

Obsah popela se stanovuje podle DIN 53 586-7.

Stanovení síry

Obsah síry se stanovuje podle ČSN 65 6228.

Stanovení sypné hmotnosti

Stanovení sypné hmotnosti se provádí podle ČSN 65 8470.

Stanovení pevnosti částic

Stanovení pevnosti částic se provádí mechanickým působením na částice až do doby jejich rozrušení.

Ze souboru částic různé velikosti se oddělí částice velikosti 1,8 mm až 2,2 mm tj. (o průměrné velikosti 2 mm). Tato částice se umístí na misku vah a pomocí špachtle se na ni působí ve svislém směru rovnoměrným tlakem až do doby jejího rozdrčení. V okamžiku prasknutí částice se odečte údaj v gramech na číslicové zobrazovací jednotce váhy. Měření se provádí vždy u 20 částic.

Jako výsledek stanovení se uvede průměrná hodnota naměřené pevnosti částic, která se přepočítá na velikost částice 1 cm (10 mm). Nejvyšší naměřená pevnost u nejpevnější částice se uvádí jako maximální pevnost. Pevnost se udává v N/cm částice.

$$\text{pevnost částic} = \frac{\text{průměrná měření stanovená pevnost} \cdot 10}{\text{střední velikost částic (mm)} \cdot 2}$$

spolehlivost zkoušky:

přesnost 38 % rel
shodnost 71 % rel

Příklad 2

Činidlo jehož vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 4 bylo použito na likvidaci odpadů z petrochemického závodu, které byly skladovány na vyčleněných lagunách. Pevné látky od kapalných byly oddělovány na odstředivkách. Tento zbytek jehož analytické hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5 byl zpracován na palivo postupem shodným s příkladem 1. za podmínek uvedených v tabulce 6. Bylo získáno práškové palivo, které bylo dále tvarováno na kusové palivo a spáleno ve spalovně odpadů.

Tabulka 4

Analytické hodnocení činidla inkluzního sorbentu:

měrných povrch (m ² /g)	880
velikost základních částic (nm)	2 až 20
porozita (% hmot.)	88,5
celkový objem pórů (cm ³ /g)	4,1
obj. pórů sekundárního typu (cm ³ /g)	3,6 tj. 87 %
tvar částic	peletky
pevnost částic (průměrná) (N/cm částice)	3
obsah popele (% hmot.)	1,4
obsah síry (% hmot.)	0,6
sypná hmotnost (g/l)	140
adsorpce nafty (g/g vzorku)	5,1

Tabulka 5

Analytické hodnocení kontaminantu:

reologická charakteristika	polotuhý
obsah pevných látek (% hmot.)	36
obsah uhlovodíků (% hmot.)	52
obsah popelovin (% hmot.)	18
obsah vody (% hmot.)	12
obsah síry (% hmot.)	0,4

Tabulka 6

Technologické podmínky inkluze:

množství kontaminantu (% hmot.)	80
množství činidla (% hmot.)	20
doba homogenizace (min)	30
teplota homogenizace (°C)	40

Použité analytické metody jsou uvedeny v příkladu 1.

Příklad 3

Činidlo pro likvidaci odpadních látek podle vynálezu bylo vytvořeno z uhlíkatých částic vznikajících při procesu zplyňování ropné suroviny (mazutu) při teplotě 1 600 K smísením 5 % hmot. sulfonovaných uhlovodíků za účelem její hydrofilizace a následující peletizací. Vlastnosti činidla jsou uvedeny v tabulce 7.

Tohoto činidla bylo použito k likvidaci nezpracovatelných odpadů s vysokým obsahem uhlovodíků a fenolové vody, které byly shromážděny v havarijní jímce. Odpady byly převrstveny činidlem - inkluzním sorbentem s hydrofilizovaným povrchem. Po 24 hodinách došlo k nasáknutí kapalně fáze včetně fenolové vody do porézní struktury činidla. Vzniklá směs byla mechanicky odstraněna a zpracována postupem a za podmínek, které jsou uvedeny v příkladu 1 ve šnekovém mísiči. Ve formě prachového paliva byla spálena ve spalovně odpadů.

Tabulka 7

Analytické hodnocení činidla inkluzního sorbentu:

měrný povrch (m^2/g)	780
velikost základních částic (nm)	2 až 20
porozita (% hmot.)	89
celkový objem pórů (cm^3/g)	4,6
obj. pórů sekundárního typu (cm^3/g)	3,4 tj. 74 %
tvar částic	peletky
pevnost částic (průměrná) (N/cm částice)	3
obsah hydrofilizačních látek	
sulfonované uhlovodíky (% hmot.)	5

Použité analytické metody jsou uvedeny v příkladu 1.

Průmyslová využitelnost

Činidlo - inkluzní sorbent lze připravit z uhlíkatých částic vznikajících při procesu zplyňování ropných nebo dehtových surovin při teplotách 1 000 až 2 200 K přímo v místě jejich vzniku za použití běžného hnětacího nebo míchacího zařízení, popřípadě zařízení pro peletizaci, extruzi nebo lisování částic.

Využití činidla - inkluzního sorbentu - má výhodu ve snadné adaptaci na většinu specifikovaných kontaminantů, v mobilnosti a vysoké variabilnosti využití. Rozhodující pro jeho využití je i ta skutečnost, že umožňuje "zakonzervovat" nebezpečné kontaminanty zcela bezpečným způsobem až do doby rozhodnutí o způsobu jejich likvidace.

Popsaným způsobem lze likvidovat například polotuhé zbytky z čištění ropných a dehtových tanků, zbytky barev a laků, latexů a podobně.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Činidlo pro likvidaci kapalných, kvaziplastických, rheopexních i polotuhých látek a jejich směsí na bázi uhlíkatých částic vznikajících při procesu zplyňování ropných nebo dehtových surovin při teplotách 1 000 až 2 200 K, v y z n a č e n é t í m, že jeho porézní struktura je vytvořena z 60 až 95 % výhodně ze 70 až 90 % póry sekundárního typu vytvořenými volným seskupením základních uhlíkatých částic velikostí 1 až 200 nm, výhodně 2 až 20 nm, s mechanickou soudržností ve formě shluků, které jsou ztvarovány mechanickým působením do pelet nebo extrudátů s mechanickou pevností nepřevyšující 10 N/cm částice, s měrným povrchem 400 až 1 100 m²/g, výhodně 700 až 900 m²/g a celkovým objemem pórů 2,5 až 5 cm³/g, který je popřípadě dále upraven hydrofobizací nebo hydrofilizací.
2. Činidlo podle nároku 1, v y z n a č e n é t í m, že je hydrofobně upraveno hydrofobizující fází, výhodně nepolárními organickými látkami, zejména uhlovodíky v množství 0,5 až 25 % hmot. výhodně 3 až 10 % hmot.
3. Činidlo podle nároku 1, v y z n a č e n é t í m, že je hydrofilně upraveno hydrofilizující fází výhodně povrchově aktivními látkami v množství 0,5 až 25 % hmot., výhodně 1 až 5 % hmot. nebo přímou oxidací činidla za vzniku radikálů hydrofilního charakteru.

Konec dokumentu
