

B09B 3/40 (2022.01)
B09B 3/70 (2022.01)
B09B 101/85 (2022.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-354
(22) Přihlášeno: 25.08.2022
(40) Zveřejněno: 06.03.2024
(Věstník č. 10/2024)
(47) Uděleno: 14.11.2024
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 25.12.2024
(Věstník č. 52/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
KR 20180128664 A; KR 20140067516 A; US 2019367814 A1; KR 20110004589 A; RU 2373001 C1.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola báňská - Technická univerzita
Ostrava, Ostrava, Poruba, CZ
Ing. Josef Jan Dvořáček, Vřesina, CZ
(72) Původce:
Ing. Josef Jan Dvořáček, Vřesina, CZ
Dr. Ing. Stanislav Bartusek, Šilheřovice, CZ
(74) Zástupce:
Vysoká škola báňská - Technická univerzita
Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava,
Poruba

(54) Název vynálezu:
Způsob přeměny kontaminované dřevní
hmoty a technologické zařízení k provádění
tohoto způsobu

(57) Anotace:
Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty a
technologické zařízení k provádění tohoto způsobu
představuje zpracování kontaminované dřevní hmoty
prostřednictvím hydrotermálního procesu s využitím
podkritického režimu autoklávu, filtrace, aktivace,
neutralizace a sušení. Proces je možné využít pro
zpracování suchého i nevysušeného organického
materiálu. Výsledkem tohoto zpracování je aktivovaný
uhlík, vhodný pro přímé užití nebo pro další zpracování.
Tento proces je vhodný pro zpracování dřevěných
železničních prážců nebo telegrafních sloupů.

Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty a technologické zařízení k provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález svou podstatou spadá do oblasti nakládání s nebezpečným odpadem, se zaměřením na kontaminovanou organickou hmotu jako jsou například železniční pražce, silniční sloupy a jejich následnou přeměnu na nový, nekontaminovaný, dále využitelný výrobek.

10

Dosavadní stav techniky

Rozvoj nových technologií přináší novinky i do oblasti dopravy. V současnosti je kladen důraz nejen na rozvoj silniční a dálniční dopravní sítě, ale vzhledem k tomu, že je aktuálním tématem ekologizace dopravy, je velká pozornost zaměřena i na železnice. Modernizace železnice spočívá zejména v realizaci výstavby vysokorychlostních tratí, a to vyžaduje přestavbu železničního svršku, což znamená náhradu existujících kolejových roštů, které jsou tvořeny kolejnicovými pásy a železničními pražci, přičemž druhým nejčastějším materiálem těchto pražců je dřevo. Díky výměně dřevěných pražců, ale i sloupů elektrického vedení za betonové, tak vzniká velké množství kontaminovaného dřevěného odpadu. Tyto pražce a sloupy jsou tak po ukončení své životnosti likvidovány v režimu nebezpečného odpadu, což je stanoveno zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech. Takovýto dřevěný odpad obsahuje nebezpečné látky, jelikož se k jeho impregnaci v minulosti používaly především dehtovité zbytky z destilace černouhelného koksů, potencionálně chlorací nebo přímo chlorované fenolové směsi. Jde o silně toxické až karcinogenní organické látky, které mohou v přírodě přetrvávat desítky let a jsou tak nebezpečné jak pro člověka, tak i pro životní prostředí.

Tento typ odpadu je v současné době ukládán na venkovní zabezpečené plochy a hledají se způsoby jeho potenciálního využití. Jedinou současnou variantou využití těchto nebezpečných odpadů jejich energetické zhodnocení – tedy spalení ve spalovnách nebezpečných odpadů. Vlastnímu spalování předchází nezbytná mechanická úprava, odstranění ocelových částí s následným drcením na příslušnou granulometrii. V případě spalování je tedy využit energetický obsah dřevní hmoty, pokud je vedeno přímé spalování na klasickém energetickém zařízení. Tento proces v některých případech může být ještě rozšířen o postup, kdy je dřevní odpad nejdříve zbavován organických látek cestou desorpce s využitím různých metod a teprve takto upravená dřevní hmota je likvidována ve spalovnách nebezpečných odpadů, desorbované oleje je možné opětovně využít ke konzervaci dřeva.

Samotné skladování tohoto typu odpadu na zabezpečených plochách způsobuje environmentální zátěž do ovzduší postupným uvolňováním pachových látek a působením srážek pak dochází k částečnému uvolňování nebezpečných látek do prostředí, což má, jak již bylo výše uvedeno negativní vliv na zdraví lidí, ale i na životní prostředí.

Literatura uvádí, že patnáct let staré borovicové dřevo napuštěné kreosotem bylo štěpkováno a štěpka posléze podrobena procesu v superkritické vodě, kdy uhlovodíky z kreosotového oleje byly odstraněny ze štěpky a samostatně získány jako směs substituovaných uhlovodíků benzenů, fenolů a PAU.

Možným postupem byl i hydrotermální proces, kdy byly z dřeva uvolněny konzervační prostředky na ochranu dřeva a dřevo bylo přeměněno na směs tekutých produktů, jejíž kapalná část byla znovu použita ke konzervaci dřeva. Štěpka pak po vysušení byla využita jako palivo.

Železniční pražce byly namáhány v rozmezí teplot 275 až 300 °C za účelem znovuzískání konzervačního prostředku. Uvedené teploty se jeví jako optimální a takto ošetřené dřevo s minimálním obsahem konzervantu bylo následně spáleno.

- 5 Mezi literaturu, která se touto problematikou zabývá, je možné zařadit například články: Catallo, W. & Shupe, Todd, (2008), „*Hydrothermal treatment of mixed preservative-treated wood waste*“, Holzforschung, 62, 119-122, 10.1515/HF.2008.017, ve kterém je popsána technika zpracování dřeva nasyceného kreosotem v podkritickém režimu. Proces zpracování je ukončen výrobou směsi hydrouhlíku, včetně polyaromátů. Vznik polyaromátů ale znamená, že kapalná
10 fáze ze zpracování má stále nebezpečné vlastnosti (polyaromáty jsou karcinogenní a mutagenní látky). Dalším článkem na toto téma může být „*Sub- and supercritical water treatment of creosote-treated wood waste*“ (C.Y. Hse, Z. Jiang, and M.L. Kuo (eds.), 23-25.5.2007), který se zabývá problematikou úpravy pražců v hydrotermálním režimu s využitím podkritického nebo superkritického režimu. Autoři zde komentují výhody a nevýhody těchto režimů – jedná se pouze
15 o vědeckou analýzu či jakýsi souhrn informací, který není určen pro přímou aplikaci v praxi.

- V případě patentové literatury, můžeme uvést US 2019367814 A1 o názvu „*Multistage thermolysis method for safe and efficient conversion of treated wood waste sources*“, ve kterém je popsána metoda využívající termolytický postup při zpracování železničních pražců za účelem
20 oddělení nebezpečných složek při poskytnutí palivového plynu a biouhlu. Toto řešení využívá vysoké teploty 450 až 520 °C, ve dvoustupňovém režimu, za vzniku dehtu. Dalším řešením v této oblasti může být JP 2002263465 A s názvem „*Reaction apparatus for organic material by supercritical water or subcritical water*“, který popisuje strojní zařízení využívající jak podkritické, tak nadkritické vody k rozkladu organické hmoty, ale bez jejího dalšího zhodnocení.
25 Jedná se tedy pouze o zařízení pro rozklad organické hmoty, nikoliv pro další sofistikované zpracování produktu tohoto rozkladu. Rovněž jako zajímavý se jeví dokument RU 2399410 C2 s názvem „*Method and plant for producing decomposition products using water at subcritical parameters*“, kdy se opět jedná o strojní zařízení určené k rozkladu organické hmoty. V tomto dokumentu však schází bližší popis užití metody a výsledného produktu z hlediska jeho dalšího
30 využití.

- Současný stav techniky tedy zahrnuje přístroje a metody, které zpracovávají organickou hmotu v superkritickém, ale i podkritickém režimu. Nicméně je nutné podotknout, že značnou nevýhodou výše uvedených technologií (pokud se nejedná o přímé spalování) je možnost vzniku
35 dalšího nebezpečného odpadu, který je nutno dále likvidovat spalováním ve spalovnách nebezpečných odpadů nebo uložením na zabezpečenou skládku nebezpečného odpadu.

Podstata vynálezu

- 40 Nedostatky současných řešení do značné míry odstraňuje níže popsáný způsob zpracování a dekontaminace organické části v dřevní hmotě, zejména napuštěné impregnačními prostředky. Výsledkem tohoto zpracování je uhlíkatý materiál bez nebezpečných vlastností, který je využitelný v široké škále průmyslových odvětví. Tento materiál je vyroben díky spojení dílčí
45 předúpravy kontaminovaného materiálu a technologických podmínek při jeho dalším zpracování ve speciálních zařízeních. Ta umožňují jeho zpracování v režimu hydrotermální konverze a finální uhlíkové aktivace.

- Surovinovou základnu pro zpracování kontaminovaného materiálu tvoří zejména, nikoliv však
50 výhradně, dřevní hmota železničních pražců a telegrafních sloupů po ukončení životnosti. Tato je napuštěna konzervačními roztoky ochraňujícími tuto organickou hmotu před rozkladem (kreosotové a jiné oleje). Úprava takového nebezpečného odpadu spočívá v základním mechanickém odstranění doprovázejících kovových částí (šrouby, hřeby) a dílčím dělení na patřičnou velikost, odpovídající vnitřnímu objemu dále používané autoklávy. Další proces

zpracování nevyžaduje hlubší analýzu kvality materiálu na přítomnost a obsah konkrétního konzervačního prostředku.

Technologie zpracování probíhá v autoklávu, tlakové nádobě s odnímatelnou hlavou, který je testován až na 250 barů (25 MPa). V průmyslové praxi je možné využít tlak až do 110 barů (11 MPa). Pro účely této přihlášky je však provozně využíván tlak 12 až 34 barů (1,2 až 3,4 MPa). Příslušný tlak je vytvářen přítomností kontrolované dávky kapalného média a to do výšky jedné třetiny celkového objemu užitého autoklávu. Autokláv je samostatně vyhříván odpadním teplem nebo elektrickým ohřevem, přičemž je kontrolována teplota uvnitř reakční nádoby. Autokláv – v našem případě nádoba s víkem, je zhotoven ze speciální oceli, která splňuje bezpečnostní požadavky pro zařízení v režimu tlaku. Celý autokláv je uložen v závěsu, který umožňuje jeho naklápění – tedy jeho vyprazdňování/obsazování zpracovávaným materiálem. Každý proces zahrnuje činnosti spojené s kontrolou těsnosti autoklávu po jeho uzavírci a před spuštěním procesu. Teplotní stabilitu zajišťuje izolace celé nádoby. Průběh teplotního režimu potřebný pro řízení samotného procesu zajišťuje PID regulátor (regulátor složený z Proporcionální, Integrační a Derivační části) propojený na středovou sondu umístěnou v hlavě autoklávu. Tato sonda umožňuje nastavení teplotně-tlakového režimu a nedovolí překročení definovaných nastavených hodnot teploty, tlaku s voleným časem. Automatický záznamový režim pak poskytuje relevantní obraz průběhu celého procesu, který není časově omezen. Proces je veden v podkritickém režimu, obvykle při teplotách dosahujících až 260 °C, v našem případě je použita teplota o více než polovinu nižší. Proces je ukončen po 5ti hodinovém namáhání a následným zchlazením obsahu autoklávu na pokojovou teplotu. Jedním z produktů tohoto procesu je plynná fáze, která je před otevřením autoklávu odvedena do zásobníku a může tak být využita v energeticky návazných procesech.

Zbýlý obsah autoklávu je po jeho otevření odveden na filtrační jednotku, kde je odfiltrována kapalná fáze, kterou je možné v novém procesu opět použít nebo je možné ji užít po úpravě pro konzervaci dřevní hmoty. Následuje sušení pevného produktu - hydrocharu. Po fázi sušení je hydrochar vložen zpět do aktivačního reaktoru a spolu s vypočteným množstvím aktivačního činidla plynule zahříván až po dosažení požadované aktivační teploty směsi, která odpovídá použitému činidlu, maximálně však 800 °C, vloženého materiálu. Materiál je v aktivačním reaktoru ponechán po dobu 60 minut při dané teplotě kdy, dochází k interkalaci kovového kationtu do struktury uhlíku a následně je reaktor řízeně ochlazen na pokojovou teplotu. Vzniklá tavenina je následně vložena do neutralizační lázně a je zde ponechána až do doby dosažení neutrálního pH. Obsah lázně je přefiltrován, promyt a vzniklá pevná fáze – finální aktivovaný uhlík je následně dosušen.

Výhodou výše popsaného postupu je možnost zpracování širokého spektra dřevní hmoty s obsahem nebezpečných látek (fungicidy, herbicidy atd) na výsledný produkt, kterým je uhlíkatý materiál kvalitativně lepších vlastností, zejména v oblasti velikosti povrchu vztažených na 1 g látky, sorpčních vlastností a kapacitance.

Další výhodou této technologie, ve fázi hydrotermálního rozkladu, je získání kapalného produktu s obsahem organických látek, který je možno znovu využít k ochraně a úpravě dřevní hmoty.

Další nesporná výhoda pak spočívá hlavně při zpracování organického materiálu s větším či menším obsahem vody neboť zde odpadají v podobných technologiích využívané energeticky náročné procesy sušení.

Rovněž je výhodné, že zařízení a postup práce na něm, slouží k získávání uhlíkatých materiálů s vyšší přidanou hodnotou, u kterých jsou eliminovány nebezpečné vlastnosti původní dřevní hmoty, která má v současnosti velmi omezené možnosti dalšího využití a je zpracovávána v režimu nebezpečného odpadu určeného pro energetické využití.

Nespornou výhodou námi navrhovaného řešení rozkladu a využití dřevní impregnované hmoty je přínos v oblasti ochrany životního prostředí, kdy eliminací nebezpečných vlastností a převodem nebezpečného materiálu na určitou formu uhlíku lze tento materiál dále široce využívat v průmyslu, zemědělství ale i v komunální sféře. Rovněž je důležité, že tento původně
 5 nebezpečný odpad již není nutné ukládat na zabezpečených skládkách a tedy není nutné vytvářet nové skládky a zároveň tak nemůže dojít ke kontaminaci životního prostředí, při špatném zabezpečení skládky či působením povětrnostních vlivů.

Pro účely této přihlášky uvádíme, že technickým plynem je míněn dusík, argon apod.
 10 Aktivačními činidly se pro účely této přihlášky rozumí látky jako je například K_2CO_3 , $KHCO_3$, KOH apod.

Objasnění výkresů

15 Na připojeném obr. 1 se nachází schematické znázornění zapojení technologického zařízení.

Příklady uskutečnění vynálezu

20 Technologie zpracování probíhá v autoklávu 2, což je tlaková nádoba testovaná na 250 barů (25 MPa). V této nádobě dochází vlivem hydrotermálního procesu, v podkritickém režimu, k přeměně organického materiálu na produkty vhodné pro další zpracování či pro přímé užití, vzniklý plyn lze využít jako zdroj energie, kapaliny jako zdroj průmyslově využitelných
 25 organických látek, jejichž základ ve většině případů není ve fosilních zdrojích a pevná fáze je dalším zpracováním přeměněna na uhlíkový materiál s širokým spektrem využití.

Příklad 1

30 Technologie zpracování dřevěných železničních pražců začíná úpravou 1 – odstraněním jejich kovových součástí. Následně jsou pražce dále upraveny (např. rozřezáním apod.) na materiál, který je možné vložit do autoklávu 2, tedy na velikost schopnou projít jeho vstupním otvorem. Materiál pražců je vložen do kapaliny, která v tomto případě představuje vodu, přičemž je respektován objem nádoby autoklávu 2 a také fyzikálně-chemické vlastnosti použité kapaliny.
 35 V případě vody, je autokláv 2 před vložením mechanicky upraveného materiálu naplněn z 1/3.

V dalším kroku je autokláv 2 uzavřen a je spuštěno jeho vyhřívání na max. 240 °C a tlak max. 34 barů (3,4 MPa). Teplota je regulována PID regulátorem a autokláv 2 je ponechán v činnosti maximálně 5 hodin. Po uplynutí reakční doby, je autokláv 2 vychlazen tak, aby jeho vnitřní
 40 teplota byla maximálně 30 °C.

Po vychlazení je plynný obsah autoklávu 2 odveden do zásobníku 3 plynu pro další využití a zbylý obsah je přemístěn na filtrační síto 4, kde je oddělena jeho pevná a kapalná fáze. Takto oddělenou kapalinu je možné v autoklávu 2 opětovně použít k dalšímu zpracování nové dávky
 45 materiálu.

Z pevná fáze – hydrocharu je odstraněna vlhkost a následně je hydrochar smíchán v daném poměru s aktivačním činidlem, které v našem případě představuje K_2CO_3 , získaná směs je vložena do aktivačního reaktoru 5. Současně je do aktivačního reaktoru 5 zaváděn technický plyn, v tomto případě potravinářský dusík, který je kontrolovaně dávkován tak, aby během
 50 procesu aktivace vytvořil neoxidační atmosféru.

Aktivační reaktor 5 je vložen do pece a jeho obsah je aktivován, přičemž aktivace probíhá plynulým ohřevem po dobu 1 hodiny, do předem stanovené hraniční teploty, která však

nepřekračuje 800 °C a materiál v aktivačním reaktoru 5 setrvává po stejnou dobu, jakou probíhal ohřev.

- 5 Po ukončení této fáze zpracování, je aktivační reaktor 5 vychlazen na teplotu maximálně 30 °C a jeho aktivovaný obsah v podobě taveniny, je vložen za stálého míchání do neutralizační lázně 6, jejíž součástí je nízkoprocentní HCl. Probíhá proces neutralizace, který je kontrolován čidlem, přičemž přebytek kyselé fáze je eliminován promýváním vodou na filtru až po dosažení neutrální reakce.
- 10 Ze zachycené pevné fáze, která představuje aktivovaný uhlík je v sušárně 7 sušením při 105 °C odstraněna veškerá kapalina a vzniklý prášek je připraven k dalšímu zpracování např. lisováním apod.

Příklad 2

- 15 Proces zpracování kalů z čistíren odpadních vod prováděný v autoklávu 2 se od předchozího příkladu odlišuje tím, že celý proces úpravy materiálu obsahuje pouze fáze zpracování v autoklávu 2, filtrace a sušení. Vzhledem k povaze vstupního materiálu, zde není nutná fáze úpravy 1, aktivace a neutralizace. Hydrotermální konverze pak probíhá za podmínek, kdy je autokláv 2 uzavřen a je spuštěno jeho vytápění na max. 220 °C a tlaku max. 24 barů (2,4 MPa).
- 20 Během zpracování dochází k sterilizaci kalů a jejich rozkladu. Výsledná pevná fáze, je po ukončení procesu separována a je možné ji využít jako hnojivo, případně jako palivo.

Příklad 3

- 25 Příklad 3 se od předchozích příkladů odlišuje tím, že je procesem zpracovávána čerstvá organická hmota – městská zeleň, která je v současnosti běžně zpracovávána kompostováním, při kterém dochází ke značnému úniku skleníkových plynů do ovzduší. Rovněž zde odpadá fáze úpravy 1, další proces zůstává zachován. Organická hmota je tedy zpracována obdobně, jako v příkladu 1 na biouhel, který je možné využít v zemědělství pro zkvalitnění orné půdy.
- 30

Příklad 4

- 35 Je obdobou příkladu 2. Procesem hydrotermální konverze jsou zpracovávány celulózoové složky s vysokým odpadem vody, které vznikají při výrobě papíru z recyklátu odpadového papíru, včetně kartónů.

Průmyslová využitelnost

- 40 Proces je možné využít pro zpracování suchého i nevysušeného organického materiálu. Výsledkem tohoto zpracování je získání aktivovaného uhlíku, který je široce použitelný – např. v procesech úpravy vod, zemědělství, absorpce nebezpečných plynů a par (prostředky osobní ochrany, lakovny apod.), v elektrotechnickém průmyslu jako hmota do akumulátorů a baterií
- 45 nebo superkapacitátorů nebo ve zdravotnictví jako sorbent.

PATENTOVÉ NÁROKY

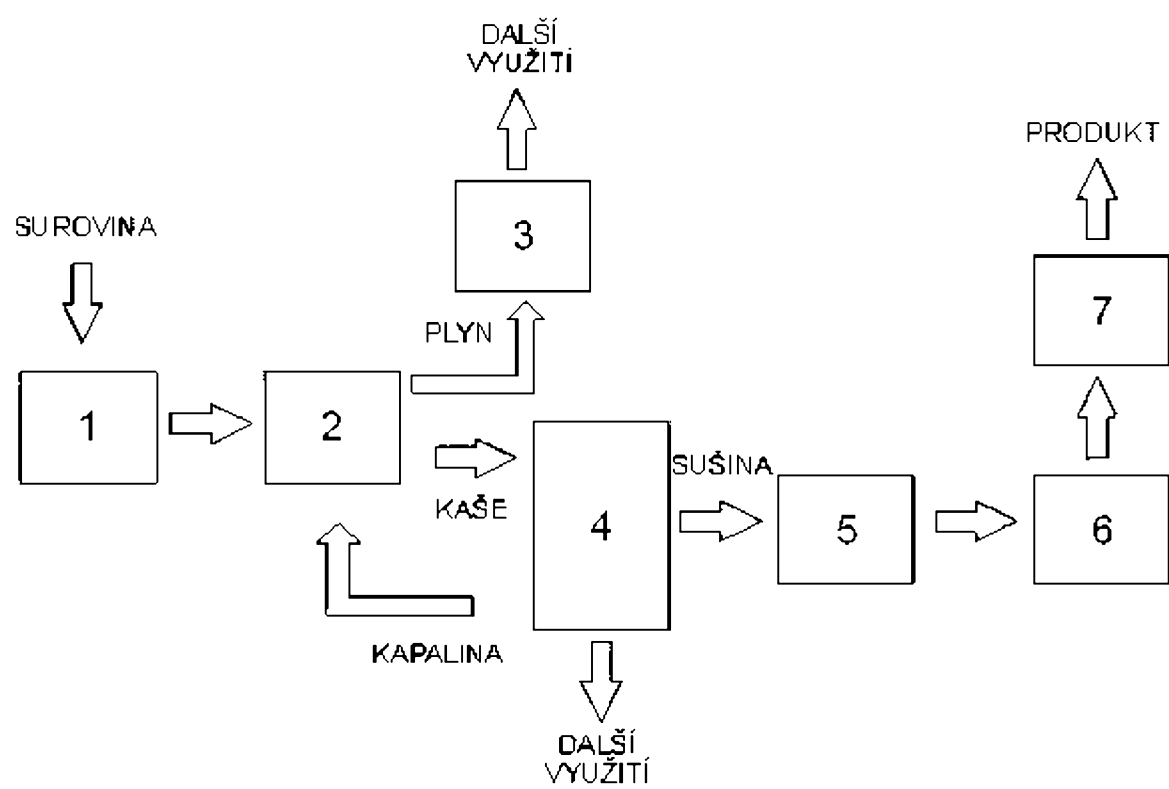
1. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty, **vyznačující se tím**, že kontaminovaná dřevní hmota je upravena a/nebo vložena do kapaliny a tato směs je zahřívána elektrickým ohřevem nebo odpadním teplem nejméně na 120 °C maximálně však na 240 °C při tlaku 12 až 34 barů (1,2 až 3,4 MPa), přičemž reakční doba činí maximálně 5 hodin, načež je směs ochlazena a rozdělena na pevnou, kapalnou a plynnou fázi a dále je pevná fáze vysušena, smíchána s aktivačním činidlem a za přítomnosti technického plynu aktivována, aktivace probíhá po dobu 1 hodiny plynulým ohřevem maximálně však na 800 °C, přičemž teplota je udržována po stejnou dobu jakou probíhal ohřev, vzniklá tavenina je opět vychlazena a vložena za stálého míchání do neutralizační lázně (6), přičemž neutralizace probíhá do dosažení neutrálního pH, následně je provedena filtrace, přičemž zachycená pevná fáze je následně promyta kapalinou až po dosažení neutrální reakce, dále je pevná fáze vysušena na výsledný produkt.
2. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kontaminovanou dřevní hmotou představují dřevěné železniční pražce nebo telegrafní sloupy.
3. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že užitou kapalinou se rozumí voda.
4. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že teplotu chlazení představuje pokojová teplota.
5. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kapalná a plynná fáze, které vznikly po prvním ohřevu jsou z procesu dále odvedeny pro skladování a/nebo opětovně využity přímo v procesu nebo dále zpracovány.
6. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že aktivační činidlo je do směsi dávkováno v poměru 1:3 přičemž se jedná o jednu dávku vysušené pevné fáze ku třem dávkám aktivačního činidla, kterým se rozumí K_2CO_3 .
7. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že technickým plynem se rozumí dusík.
8. Způsob přeměny kontaminované dřevní hmoty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že neutralizační lázeň (6) je tvořena vodou a HCl, přičemž množství HCl je 40 % této lázně.
9. Technologické zařízení pro přeměnu kontaminované dřevní hmoty s využitím autoklávu (2) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zahrnuje vstup suroviny do úpravy (1) nebo do autoklávu (2), přičemž autokláv (2) ze kterého je plynná fáze odváděna do zásobníku plynu (3) a zbylý obsah pevné a kapalně fáze je odveden na filtrační síto (4), přičemž pevná fáze je vložena do aktivačního reaktoru (5), po aktivaci je pevná fáze vložena do neutralizační lázně (6) a po dosažení neutrálního pH je následně sušena v sušárně (7).

I výkres

Seznam vztahových značek:

- 1 úprava (např. odstranění kovových součástí, zdrobňování apod.)
- 2 autokláv
- 3 zásobník plynu
- 4 filtrační síto

- 5 aktivační reaktor
- 6 neutralizační lázeň
- 7 sušárna



Obr. 1