

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **231012**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412910**

(51) Int.Cl.
C09C 1/48 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **29.06.2015**

(54)

Sposób karbonizacji pylistych i sypkich materiałów węglowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2017 BUP 01/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2019 WUP 01/19

(73) Uprawniony z patentu:

**EKOPROD SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Bytom, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAŁGORZATA WILK, Kraków, PL
KRZYSZTOF CZAJKOWSKI, Bytom, PL
ARKADIUSZ DĄBEK, Bukowno, PL
PAWEŁ GRABOWSKI, Tarnowskie Góry, PL
SŁAWOMIR JARCZEWSKI, Bytom, PL
ANDRZEJ KROP, Józefosław, PL
MAŁGORZATA NIKIEL, Gliwice, PL
PIOTR NIKIEL, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Zwolińska-Mytko

PL 231012 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób karbonizacji pylistych i sypkich materiałów węglowych, zwłaszcza sadzy będącej produktem niskotemperaturowej pirolizy odpadów gumowych.

Znane dotychczas sposoby karbonizacji materiałowo węglowych związane są pierwszym etapem wytwarzania węgla aktywnych i polegają głównie na zastosowaniu pieców retortowych lub obrotowych.

Znane są również próby karbonizacji węgla w złożu fluidalnym, w tym z patentów PL 124587 oraz PL 85779. I tak, według patentu PL 124587 procesowi karbonizacji poddaje się mieszanę węgla kamiennego z węglem brunatnym, przy czym węgiel brunatny dobiera się tak, aby jego ciężar właściwy i granulacja były jak najbardziej zbliżone do użytego węgla kamiennego, a udział węgla brunatnego w mieszance wynosił 25–75% wagowych. Natomiast według patentu PL 85779, wytwarza się węgiel aktywny w warstwie fluidalnej z surowca w postaci rozdrobnionego paliwa stałego, poddawane autoaktywacji, za pomocą powstałego, w jego pierwszej fazie pirolizy, dwutlenku węgla, pary wodnej i produktów ich spalania, przy czym warstwę fluidalną wprowadza się w ruch wirowy przez doprowadzanie nośnika gazowego stycznie do ścian komory fluidalnej.

Znane dotychczas sposoby karbonizacji sadzy będącej produktem niskotemperaturowej pirolizy odpadów gumowych polegają na zastosowaniu istniejących instalacji do wytwarzania lub regeneracji węgla aktywnych z zastosowaniem pieców retortowych lub obrotowych, ale były to jedynie próby zmierzające do zbadania możliwości wytworzenia tanich substytutów węgla aktywnych, które można użyć na przykład do oczyszczania spalin z rtęci.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu karbonizacji pylistych i sypkich materiałów węglowych, zwłaszcza sadzy będącej produktem niskotemperaturowej pirolizy odpadów gumowych.

Sposób karbonizacji pylistych i sypkich materiałów węglowych, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że wstępnie zmielony i oczyszczony z części metalowych pylisty lub sypki materiał węglowy, przechowywany w środowisku gazu inertnego, zwłaszcza azotu, kieruje się do górnej części wielostrefowego pionowego reaktora karbonizacji, w którym, w pierwszej strefie reaktora, podgrzewa się go przeponowo, wodą grzewczą o temperaturze na wlocie co najmniej 110°C i na wylocie co najmniej o 10 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą drugą strefę. W drugiej strefie reaktora, materiał węglowy podgrzewa się nadal przeponowo, olejem grzewczym o temperaturze na wlocie co najmniej 300°C i na wylocie co najwyżej o 20 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą trzecią strefę. W trzeciej strefie reaktora, ogrzewanej przeponowo elektrycznie i bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą czwartą strefę, zawarte w materiale węglowym związki organiczne, zwłaszcza substancje żywiczne i smoliste, poddaje się procesowi dehydrogenacji, polegającemu na ich pirolizie, prowadzonej początkowo w coraz wyższej temperaturze, aż do osiągnięcia zamierzonej temperatury dehydrogenacji w wysokości co najwyżej 600°C, oraz kontynuowanej w tej temperaturze, z wytworzeniem wolnych rodników węgla o mocno usieciowanej budowie strukturalnej i mieszaniny gazowej, zwłaszcza niskowrzących węglowodorów. W czwartej strefie reaktora, ogrzewanej przeponowo nadal elektrycznie i zasilanej w przeciwnym kierunku mieszaniną gazową opuszczającą piątą strefę, wytworzony w trzeciej strefie dehydrogenat poddaje się procesowi karbonizacji, polegającemu na pirolizie, prowadzonej początkowo w coraz wyższej temperaturze, aż do osiągnięcia zamierzonej temperatury karbonizacji w wysokości co najwyżej 800°C, oraz kontynuowanej w tej temperaturze przez okres co najwyżej trzech godzin, w czasie której poprzednio i nowo wytworzone rodniki węgla grupowane są w uporządkowane struktury krystaliczne, zaś większość zawartych jeszcze w dehydrogenacie związków organicznych oraz niewęglowych pierwiastków, zwłaszcza tlenu, wodoru, siarki i azotu, usuwane są z niego w postaci chemicznych związków gazowych. W piątej strefie reaktora, wytworzony w czwartej strefie karbonizat chłodzi się przeponowo powrotnym olejem grzewczym o temperaturze na wylocie co najmniej 300°C i wlocie co najwyżej o 20 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą szóstą strefę. W szóstej strefie reaktora, karbonizat chłodzi się nadal przeponowo powrotną wodą grzewczą o temperaturze na wylocie co najmniej 110°C i na wlocie co najmniej o 10 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą siódmą strefę. W siódmej strefie, karbonizat dochładza się przeponowo wodą chłodniczą o temperaturze na wlocie co najwyżej 25°C i na wylocie co najwyżej 45°C oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku,

gazem inertnym, zwłaszcza azotem, podawanym w dolnej części reaktora w temperaturze co najmniej 25°C i w ilości co najmniej 1 nm^3 na 1 Mg wejściowego materiału węglowego, natomiast dochłodzony karbonizat, opuszczający reaktor w dolnej części, kieruje się na zewnątrz do wykorzystania lub dalszego uszlachetniania, zaś mieszaninę gazową, opuszczającą reaktor w górnej części, kieruje się na zewnątrz jako gaz olejowy do dalszej obróbki.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, woda grzewcza krąży między pierwszą i szóstą strefą reaktora w obiegu zamkniętym.

Ponadto, korzystnie w sposobie według wynalazku, olej grzewczy, po ochłodzeniu się w drugiej strefie reaktora, kieruje się do chłodzenia piątej strefy.

Korzystnie także, w sposobie według wynalazku, olej grzewczy, po podgrzaniu się w piątej strefie reaktora, kieruje się częściowo do ogrzewania drugiej strefy, a częściowo do zewnętrznego wykorzystania.

Zaletą sposobu karbonizacji pylistych i sypkich materiałów węglowych według wynalazku jest możliwość przeprowadzenia tego procesu karbonizacji w smukłym wielostrefowym reaktorze karbonizacji, który potrzebuje bardzo małą powierzchnię zabudowy.

Prowadzenie procesu karbonizacji według wynalazku w takich reaktorach karbonizacji, zainstalowanych w już istniejących zakładach pirolizy odpadów gumowych, pozwala zagospodarować gaz olejowy z procesu karbonizacji razem z gazem olejowym z procesu pirolizy oraz wykorzystać wysokotemperaturowe ciepło procesowe w postaci oleju grzewczego, na przykład do rozdestylowania oleju popirolitycznego.

Sposób karbonizacji pylistych i sypkich materiałów węglowych, według wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d.

Sadzę, stanowiącą produkt niskotemperaturowej pirolizy odpadów gumowych poddaną wstępnemu zmieleniu i oczyszczeniu z części metalowych oraz przechowywaną w środowisku azotu, kieruje się do górnej części wielostrefowego pionowego reaktora karbonizacji, w którym przeprowadza się proces karbonizacji w kolejnych strefach reaktora.

W pierwszej strefie reaktora, podgrzewa się go przeponowo wodą grzewczą o temperaturze na wlocie 112°C i na wylocie 95°C oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą drugą strefę.

W drugiej strefie reaktora, materiał węglowy podgrzewa się nadal przeponowo olejem grzewczym o temperaturze na wlocie 355°C i na wylocie 345°C oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą третią strefę.

W trzeciej strefie reaktora, ogrzewanej przeponowo elektrycznie i bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą czwartą strefę, związki organiczne zawarte w materiale węglowym, zwłaszcza substancje żywiczne i smoliste, poddaje się procesowi dehydrogenacji, polegającemu na ich pirolizie, prowadzonej początkowo w coraz wyższej temperaturze, aż do osiągnięcia zamierzonej temperatury dehydrogenacji w wysokości 540°C , oraz kontynuowanej w tej temperaturze, z wytworzeniem wolnych rodników węgla o mocno usieciowanej budowie strukturalnej i mieszaniny gazowej, zwłaszcza niskowrzących węglowodorów.

W czwartej strefie reaktora, ogrzewanej przeponowo nadal elektrycznie i zasilanej w przeciwnym kierunku mieszaniną gazową opuszczającą piątą strefę, wytworzony w trzeciej strefie dehydrogenat poddaje się procesowi karbonizacji, polegającemu na pirolizie, prowadzonej początkowo w coraz wyższej temperaturze, aż do osiągnięcia temperatury karbonizacji w wysokości 650°C , oraz kontynuowanej w tej temperaturze przez okres dwóch godzin, w czasie której poprzednio i nowo wytworzone rodniki węgla grupowane są w uporządkowane struktury krystaliczne, zaś większość zawartych jeszcze w dehydrogenacie związków organicznych oraz niewęglowych pierwiastków, zwłaszcza tlenu, wodoru, siarki i azotu, usuwane są z niego w postaci chemicznych związków gazowych.

W piątej strefie reaktora, wytworzony w czwartej strefie karbonizat chłodzi się przeponowo powrotnym olejem grzewczym o temperaturze na wylocie 355°C i wlocie 345°C oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą szóstą strefę.

W szóstej strefie reaktora, karbonizat chłodzi się nadal przeponowo powrotną wodą grzewczą o temperaturze na wylocie 112°C i na wlocie 95°C oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą siódmą strefę.

W siódmej strefie reaktora, karbonizat dochładza się przeponowo wodą chłodniczą o temperaturze na wlocie 22°C i na wylocie 35°C oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, azotem, podawanym

w dolnej części reaktora, w temperaturze 22°C w ilości 1,2 nm³ na 1 Mg wejściowego materiału węglowego, natomiast dochłodzony karbonizat, opuszczający reaktor w dolnej części, kieruje się na zewnątrz do wykorzystania lub dalszego uszlachetniania, zaś mieszaninę gazową, opuszczającą reaktor w górnej części, kieruje się na zewnątrz jako gaz olejowy do dalszej obróbki.

Po odbiorze dochłodzonego karbonizatu z siódmej części reaktora wstrzymuje się podawanie azotu w dolnej części reaktora, a następnie kolejno najpierw karbonizat przesypuje się z szóstej części do siódmej, z piątej części do szóstej i z czwartej części do piątej, potem dehydrogenat przesypuje się z trzeciej części do czwartej, zaś materiał węglowy przesypuje się z drugiej części do trzeciej i z pierwszej części do drugiej, a w końcu opróżnioną pierwszą część reaktora wypełnia się nową porcją materiału węglowego i rozpoczyna się kolejny etap karbonizacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób karbonizacji pylistych i sypkich materiałów węglowych, zwłaszcza sadzy będącej produktem niskotemperaturowej pirolizy odpadów gumowych, **znamienny tym**, że wstępnie zmielony i oczyszczony z części metalowych pylisty lub sypki materiał węglowy, przechowywany w środowisku gazu inertnego, zwłaszcza azotu, kieruje się do górnej części wielostrefowego pionowego reaktora karbonizacji, w którym, w pierwszej strefie reaktora, podgrzewa się go przeponowo wodą grzewczą o temperaturze na wlocie co najmniej 110°C i na wylocie co najmniej o 10 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą drugą strefę, po czym, w drugiej strefie reaktora, materiał węglowy podgrzewa się nadal przeponowo olejem grzewczym o temperaturze na wlocie co najmniej 300°C i na wylocie co najwyżej o 20 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą trzecią strefę, następnie w trzeciej strefie reaktora, ogrzewanej przeponowo elektrycznie i bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą czwartą strefę, związki organiczne zawarte w materiale węglowym, zwłaszcza substancje żywiczne i smoliste, poddaje się procesowi dehydrogenacji, polegającemu na ich pirolizie, prowadzonej początkowo w coraz wyższej temperaturze, aż do osiągnięcia zamierzonej temperatury dehydrogenacji w wysokości co najwyżej 600°C, oraz kontynuowanej w tej temperaturze, z wytworzeniem wolnych rodników węgla o mocno usieciowanej budowie strukturalnej i mieszaniny gazowej, zwłaszcza niskowrzących węglowodorów, po czym w czwartej strefie reaktora, ogrzewanej przeponowo nadal elektrycznie i zasilanej w przeciwnym kierunku mieszaniną gazową opuszczającą piątą strefę, wytworzony w trzeciej strefie dehydrogenat poddaje się procesowi karbonizacji, polegającemu na pirolizie, prowadzonej początkowo w coraz wyższej temperaturze, aż do osiągnięcia zamierzonej temperatury karbonizacji w wysokości co najwyżej 800°C, oraz kontynuowanej w tej temperaturze przez okres co najwyżej trzech godzin, w czasie której poprzednio i nowo wytworzone rodniki węgla grupowane są w uporządkowane struktury krystaliczne, zaś większość zawartych jeszcze w dehydrogenacie związków organicznych oraz niewęglowych pierwiastków, zwłaszcza tlenu, wodoru, siarki i azotu, usuwane są z niego w postaci chemicznych związków gazowych, następnie w piątej strefie reaktora, wytworzony w czwartej strefie karbonizat chłodzi się przeponowo powrotnym olejem grzewczym o temperaturze na wylocie co najmniej 300°C i wlocie co najwyżej o 20 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą szóstą strefę, zaś w szóstej strefie reaktora, karbonizat chłodzi się nadal przeponowo powrotną wodą grzewczą o temperaturze na wylocie co najmniej 110°C i na wlocie co najmniej o 10 K niższej oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, mieszaniną gazową opuszczającą siódmą strefę, po czym w siódmej strefie reaktora, karbonizat dochładza się przeponowo wodą chłodniczą o temperaturze na wlocie co najwyżej 25°C i na wylocie co najwyżej 45°C oraz bezprzeponowo, w przeciwnym kierunku, gazem inertnym, zwłaszcza azotem, podawanym w dolnej części reaktora w temperaturze co najwyżej 25°C i w ilości co najmniej 1 nm³ na 1 Mg wejściowego materiału węglowego, natomiast dochłodzony karbonizat, opuszczający reaktor w dolnej części, kieruje się na zewnątrz do wykorzystania lub dalszego uszlachetniania, zaś mieszaninę gazową, opuszczającą reaktor w górnej części, kieruje się na zewnątrz jako gaz olejowy do dalszej obróbki.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że woda grzewcza krąży między pierwszą i szóstą strefą reaktora w obiegu zamkniętym.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że olej grzewczy, po ochłodzeniu się w drugiej strefie reaktora, kieruje się do chłodzenia piątej strefy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że olej grzewczy, po podgrzaniu się w piątej strefie reaktora, kieruje się częściowo do ogrzewania drugiej strefy, a częściowo do zewnętrznego wykorzystania.

