RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238649** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423325**

(22) Data zgłoszenia: **31.10.2017**

(51) Int.Cl.
C01B 17/02 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
B29B 17/00 (2006.01)
C08J 11/00 (2006.01)
C10B 49/00 (2006.01)

(54) **Sposób przetwarzania karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy odpadów gumowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
06.05.2019 BUP 10/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
20.09.2021 WUP 25/21

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
KRZYSZTOF BYTNAR, Kraków, PL
GRZEGORZ JODŁOWSKI, Kraków, PL
MATEUSZ KRZAK, Chełmiec, PL
JANINA MILEWSKA-DUDA, Kraków, PL
WIESŁAW ŻMUDA, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 238649 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy odpadów gumowych, zwłaszcza zużytych opon, polegający na usunięciu z nich zanieczyszczeń w postaci związków cynku i siarki, co pozwoli na wykorzystanie karbonizatu jako m.in. zamiennika sadzy technicznej, adsorbenta do oczyszczania gazów odlotowych, czy też nośnika katalitycznego.

Odpady gumowe wraz z tworzywami sztucznymi stanowią 15–25% wszystkich odpadów powstających w wyniku działalności człowieka. Jak opisano m.in. z publikacji Jakóbiec J., Żmuda W. A., Budzyń S., Wysopal G. pt.: „Recykling energetyczny zużytych opon", Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe, tom 12 nr 10 (2011) 205–211, największy udział w odpadach gumowych mają zużyte opony samochodowe, które stanowią poważny problem dla środowiska naturalnego, ze względu na ich wzrastającą ilość oraz dużą trwałość. Według szacunkowych danych przedstawionych w publikacji: Formela K., Haponiuk J., Cysewska M., Danowska M. pt.: „Modyfikacja Polimerów: stan i perspektywy w roku 2013", rocznie na świecie wycofywanych jest około 17 mln sztuk opon.

Głównymi składnikami opon są mieszanki gumowe z kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych, napełniacze takie jak m.in. sadza, kreda, krzemionka, tlenek cynku, siarka oraz środki usztywniające i wzmacniające, zmiękczacze, pigmenty, barwniki, aktywatory i wiele innych. Wprowadzone w ostatnich latach przepisy znacznie ograniczyły możliwość składowania zużytych opon, w związku z tym coraz powszechniej są one poddawane zagospodarowaniu m.in. recyklingowi polegającemu na produkcji granulatów gumowych, czy też odzysku złomu stalowego oraz częściowemu zawracaniu składników do procesu produkcji opon. Podejmowane są różne próby utylizacji zużytych opon, jednak jest to proces trudny technicznie oraz niejednokrotnie wiąże się z dużym nakładem energetycznym.

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszy się zwłaszcza proces pirolizy, stanowiący metodę termicznego rozkładu substancji organicznej z wyłączeniem takich czynników niezbędnych do zgazowania jak tlen, powietrze, CO_2, para wodna itp. Proces pirolizy posiada szereg zalet takich jak możliwy odzysk energii z procesu spalania gazu pirolitycznego i uzyskanie wartościowych produktów ciekłych oraz karbonizatu, które po dodatkowej przeróbce mogą zostać ponownie wykorzystane.

Znany jest z opisu patentowego PL 217003 B1 sposób ciągłego recyklingu opon samochodowych, polegający na pirolizie oczyszczonych opon samochodowych, który charakteryzuje się tym, że oczyszczone opony wprowadza się do zamkniętego hermetycznego aparatu, w którym w atmosferze beztlenowej ogrzewa się je przy pomocy przeponowego wymiennika ciepła do temperatury 450–600°C w czasie nie dłuższym niż 120–150 minut. Ogrzane opony samochodowe przesuwa się do sekcji aktywacji węgla, gdzie ogrzewa się je płytowym wymiennikiem ciepła do temperatury 700–850°C w czasie nie dłuższym niż 120–150 minut. Następnie zwęglone opony samochodowe przesuwa się grawitacyjnie i/lub przesuwa się przy pomocy transportowych urządzeń mechanicznych do sekcji chłodzenia i chłodzi się przy pomocy drugich chłodnic wodnych i chłodnic powietrznych, po czym kruszy się je przy użyciu kruszących urządzeń mechanicznych i oddziela się uzyskany aktywny węgiel od elementów metalowych. Uzyskany aktywny węgiel transportuje się do zbiorników aktywnego węgla. Elementy metalowe odprowadza się do pojemników na odpadowy metal. Powstające w wyniku pirolizy gazy chłodzi się chłodnicami wodnymi umieszczonymi wewnątrz hermetycznego aparatu, a uzyskany ściekający do rynien olej odprowadza się do zbiorników oleju. Nieskroplone gazowe węglowodory jako gaz palny kieruje się do pieca, z którego uzyskane gorące spaliny kieruje się do wymienników ciepła.

Znany jest ze zgłoszenia PL 213528 B1 sposób otrzymywania sorbentu, w którym mieszankę karbonizatu uzyskanego z pirolizy z użytych opon z żywicą fenolowo-formaldehydową lub mieszanką węgla spiekającego i smoły węglowej preparowanej, uformowaną w granule, po wysuszeniu poddaje się karbonizacji w temperaturze od 300 do 550°C w czasie jednej godziny. Mieszanka poddawana karbonizacji zawiera 33–65% wagowych karbonizatu uzyskanego ze zużytych opon oraz 35% wagowych żywicy fenolowo-formaldehydowej lub 33% wagowych węgla spiekającego łącznie z 34% wagowymi smoły węglowej preparowanej. Karbonizat uzyskany z pirolizy zużytych opon zawiera znaczną ilość siarki, około 2% wagowych. Siarka ta przechodząc w trakcie procesu otrzymywania sorbentu w jego skład odgrywa ważną rolę w trakcie usuwania rtęci ze spalin, gdyż reaguje z rtęcią tworząc trwały siarczek rtęci, zwiększając w ten sposób skuteczność sorbentu.

Karbonizat wytworzony z zużytych opon jest materiałem wysoko uwęglonym i wykazuje podobieństwo właściwości fizykochemicznych do sadzy, zawiera także substancję mineralną w ilości 18–25% wagowych. Głównymi pierwiastkami wchodzącymi w skład substancji mineralnej są cynk w ilości 35–45% wagowych, krzemionka w ilości 25–35% wagowych, wapń w ilości 3–6% wagowych, magnez w ilości 2–5% wagowych

oraz siarka w ilości 2–5% wagowych. Zawartość oraz skład substancji mineralnej, zwłaszcza cynku i siarki sprawiają problem z zagospodarowaniem karbonizatu w wielu technologiach przemysłowych. W artykule M. Musiał, J. F. Janik, W. A. Żmuda, pt.: „Weryfikacja przydatności karbonizatu z odpadów gumowych w lakiernictwie", Przemysł chemiczny, 93/12 (2014) opisano, iż karbonizat uzyskany z pirolizy granulatu gumowego może być przydatny np. jako substytut sadzy technicznej w lakiernictwie, może także znaleźć zastosowanie jako paliwo stałe lub być użyty jako reduktor w procesie odzysku cynku metodą Waelza. Jednakże ze względu na duże zawartości siarki oraz popiołu w karbonizacie te zastosowania są ograniczone. Spalanie karbonizatu na dużą skalę wymagałoby bowiem odsiarczania spalin, zaś wykorzystanie go jako reduktora w procesie Waelza niszczyłoby armaturę pieca. Mimo iż odpady gumowe, w tym zużyte opony samochodowe, są poddawane recyklingowi poprzez pirolizę, a powstały karbonizat jest używany w praktyce przemysłowej, to nadal istnieje wiele potencjalnych i ważnych zastosowań, w których niestety nie może on zostać wykorzystany bez jego dalszej utylizacji, polegającej na usunięciu cynku i siarki, które w sposób istotny ograniczają te zastosowania.

Znane są ze zgłoszeń FR2494290 A1 i US4264568 A sposoby wydzielania związków cynku i ewentualnie siarki z karbonizatów pochodzących zwłaszcza z pirolizy odpadów gumowych np. zużytych opon. Cząstki karbonizatu o średnicy poniżej 1 μm zawierające co najmniej 3% wagowych cynku w przeliczeniu na ZnO oraz ewentualnie co najmniej 1% wagowy siarki poddaje się działaniu gazowego Cl_2 lub HCl, korzystnie dodawanych w ilości co najmniej 20 części wagowych na 100 części wagowych sadzy, w temperaturze co najmniej 750°C, korzystnie 750–1200°C i następnie oddziela utworzone lotne związki $ZnCl_2$ i ewentualnie S_2Cl_2. W procesie można odzyskać i ponownie wykorzystać cynk w ilości aż do 99% wagowych, jak również ponownie wykorzystać karbonizat po oczyszczeniu go z chloru poprzez działanie amoniakiem w temperaturze 800°C.

W znanych ze stanu techniki metodach usuwania związków cynku i siarki z karbonizatów pochodzących z pirolizy odpadów gumowych najczęściej stosuje się szkodliwe dla środowiska naturalnego związki chloru.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego i taniego sposobu przetwarzania i uszlachetniania karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy odpadów gumowych, poprzez usunięcie z nich związków cynku i siarki przy wykorzystaniu substancji nieszkodliwych dla środowiska naturalnego, tak aby można je było wykorzystać jako np. substytut sadzy technicznej, niskoemisyjne paliwo bezdymne, czy też nośnik katalityczny.

Istota sposobu przetwarzania karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy odpadów gumowych, polegającego na usunięciu z nich związków cynku i siarki, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że do zbiornika z karbonizatem w postaci granulatu, zawierającego od 2–9% cynku w przeliczeniu na ZnO i 1–5% siarki, dodaje się roztwór wodny wodorotlenku potasu o stężeniu 6–60% objętościowych i/lub roztwór wodny nadtlenku wodoru o stężeniu 3–12% objętościowych, przy czym na 1 g karbonizatu używa się co najmniej 10 cm^3 tego roztworu, a następnie miesza się karbonizat z roztworem przez 2–12 godzin, w temperaturze 20–70°C, a w końcowym etapie po oddzieleniu roztworu zawierającego cynk i siarkę, karbonizat pozbawiony substancji mineralnej suszy się i przekazuje do ponownego wykorzystania jako substytut sadzy technicznej lub paliwo bezdymne lub nośnik katalityczny.

Sposób według wynalazku pozwala na zmniejszenie zawartości w karbonizacie związków cynku i siarki o 60–90% wagowych. Dzięki temu materiał spełnia normy wymagane dla sadzy technicznej i może być wykorzystany jako substytut sadzy technicznej: jako napełniacz do opon, taśmociągów i innych wyrobów z gumy. Ponadto zmniejszenie zawartości siarki w karbonizacie pozwala na wykorzystanie go jako niskoemisyjnego paliwa bezdymnego.

Dodatkową zaletą ujawnionego sposobu jest możliwość odzysku cynku z roztworu i jego późniejsze wykorzystanie np. w przemyśle metalurgicznym jako powłoki antykorozyjnej blach stalowych ocynkowanych lub w przemyśle chemicznym jako faza aktywna katalizatora uwodorniania/ odwodorniania alkoholi. Cynk może być także wykorzystywany jako anoda w bateriach cynkowo-węglowych.

Do przetwarzania karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy odpadów gumowych wykorzystano powszechnie dostępne wodne roztwory nadtlenku wodoru i wodorotlenku potasu. W wyniku zachodzących w sposobie procesów nadtlenek wodoru ulega rozkładowi do wody, a nadmiar wodorotlenku potasu reaguje z zawartą w karbonizacie krzemionką, w wyniku czego powstaje słabo rozpuszczalny w zimnej wodzie osad krzemianu potasu oraz woda. Odczyn pH uzyskanego roztworu jest obojętny, a sposób jest nieszkodliwy dla środowiska. Sposób według wynalazku przyczynia się także do wzrostu zagospodarowania odpadów gumowych, zwłaszcza zużytych opon.

Sposób według wynalazku został bliżej określony w poniższych przykładach wykonania, nie ograniczających jego zakresu.

P r z y k ł a d 1

Do zbiornika zawierającego 10 g karbonizatu w postaci granulatu uzyskanego w procesie pirolizy odpadów gumowych wg patentu EP2438142 B1, o uziarnieniu 0,2–5 mm, zawierającego 8,0% cynku w przeliczeniu na ZnO i 2,9% siarki dodano 100 cm^3 roztworu wodnego nadtlenku wodoru o stężeniu 6% objętościowych. Następnie karbonizat z roztworem mieszano przez 2 godziny w temperaturze 50°C, a następnie odstawiono na 2 godziny do wystygnięcia. W końcowym etapie oddzielono roztwór zawierający cynk i siarkę od karbonizatu pozbawionego substancji mineralnej w 90% wagowych. Karbonizat suszy się i przekazuje do ponownego wykorzystania jako substytut sadzy technicznej, a z roztworu odzyskuje się cynk znanymi metodami.

P r z y k ł a d 2

Do zbiornika zawierającego 10 g karbonizatu w postaci granulatu uzyskanego w procesie pirolizy odpadów gumowych wg patentu EP2438142 B1, o uziarnieniu 0,2–5 mm, zawierającego 8,3% cynku w przeliczeniu na ZnO i 3,0% siarki dodano 98 cm^3 roztworu wodnego nadtlenku wodoru o stężeniu 12% objętościowych oraz 2 cm^3 roztworu wodnego wodorotlenku potasu o stężeniu 40% objętościowych. Następnie karbonizat z roztworem mieszano w zbiorniku z mieszadłem mechanicznym przez 1 godzinę w temperaturze 20°C, a w końcowym etapie oddzielono roztwór zawierający cynk i siarkę od karbonizatu pozbawionego substancji mineralnej w 90% wagowych. Karbonizat suszy się i przekazuje do ponownego wykorzystania jako paliwo bezdymne, a z roztworu odzyskuje się cynk znanymi metodami.

P r z y k ł a d 3

Do zbiornika zawierającego 10 g karbonizatu w postaci granulatu uzyskanego w procesie pirolizy odpadów gumowych wg patentu EP2438142 B1, o uziarnieniu 0,2–5 mm, zawierającego 9,0% cynku w przeliczeniu na ZnO i 3,5% siarki dodano 100 cm^3 roztworu wodnego wodorotlenku potasu o stężeniu 8% objętościowych. Następnie karbonizat z roztworem mieszano w zbiorniku z mieszadłem mechanicznym przez 1,5 godziny w temperaturze 20°C, a w końcowym etapie oddzielono roztwór zawierający cynk i siarkę od karbonizatu pozbawionego substancji mineralnej w 90% (wagowych). Karbonizat suszy się i przekazuje do ponownego wykorzystania jako nośnik katalityczny, a z roztworu odzyskuje się cynk znanymi metodami.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób przetwarzania karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy odpadów gumowych, polegający na usunięciu z nich związków cynku i siarki, **znamienny tym**, że do zbiornika z karbonizatem w postaci granulatu, zawierającego od 2–9% cynku w przeliczeniu na ZnO i 1–5% siarki, dodaje się roztwór wodny wodorotlenku potasu o stężeniu 6–60% objętościowych i/lub roztwór wodny nadtlenku wodoru o stężeniu 3–12% objętościowych, przy czym na 1 g karbonizatu używa się co najmniej 10 cm^3 roztworu, a następnie miesza się karbonizat z roztworem przez 2–12 godzin, w temperaturze 20–70°C, a w końcowym etapie po oddzieleniu roztworu zawierającego cynk i siarkę, karbonizat pozbawiony substancji mineralnej, suszy się i przekazuje do ponownego wykorzystania jako substytut sadzy technicznej lub paliwo bezdymne lub nośnik katalityczny.