

Sposób otrzymywania sorbentów węglowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania sorbentów węglowych (węgli aktywnych) z udziałem stałego produktu depolimeryzacji odpadów poliolefinowych.

Dotychczasowa produkcja sorbentów węglowych (węgli aktywnych) oparta jest głównie na nisko spiekalnych węglach kamiennych, antracycie, torfie, węglu drzewnym, węglu brunatnym, biomasie odpadowej z przemysłu przetwórczego – głównie łupinach orzechów, pestkach itp. Do produkcji węgli granulowanych z udziałem w/w wymienionych surowców stosuje się następujące spoiwa: smoły pogazowe - najlepiej pochodzące z procesów pirolizy biomasy - i melasę buraczaną - odpad z produkcji cukru. Sorbenty węglowe tak wytwarzane są drogie, a ich baza surowcowa jest znacznie ograniczona. Istnieją ograniczenia dotyczą głównie surowców kopalnych i biomasy drzewnej dostępu do surowców stanowiących materiał wiążący tj. smół pogazowych - głównie drzewnych oraz melasy buraczanej. Właściwości otrzymywanych węgli aktywnych zasadniczo zależą od rodzaju i właściwości zastosowanego surowca.

Najbardziej popularnym surowcem podstawowym, a zarazem dającym wysoką jakość sorpcyjną węgli aktywnych jest węgiel kamienny. Wysoką jakość sorbentów, dzięki wysokiej reaktywności, uzyskuje się również z surowców podstawowych pochodzenia biomasowego takich jak łupiny orzechów, pestki owoców np. oliwek, śliwek itp. Dobrą jakość węgli uzyskuje się także wówczas gdy surowcem do ich wytwarzania są torfy i lignity. Wysokojakościowe węgle aktywne granulowane (formowane) uzyskuje się w technologii formowania pyłu surowca podstawowego z lepiszczem. Stosowanym lepiszczem są smoły drzewne, węglowe i paki oraz melasę buraczaną. W praktyce przemysłowej najlepszym i najczęściej stosowanym lepiszczem jest smoła pozyskiwana z drzew liściastych. Ze względu na kurczące się zasoby drzew, do produkcji węgli aktywnych należy stosować inne lepiszcza charakteryzujące się wysokim stopniem uwęglenia, wysoką reaktywnością w wysokich temperaturach, niskim udziałem wody oraz stosunkowo niską temperaturą płynięcia. Niska temperatura płynięcia jest ważnym parametrem charakteryzującym lepiszcze. Właściwość ta jest ważna ze względu na

możliwość wytworzenia jednorodnej mieszaniny dowolnego surowca tzw. podstawowego, z lepiszczem. Dokładne wymieszanie składników gwarantuje równomierne rozmieszczenie w masie surowców podstawowych tj. np. węgla kamiennych, brunatnych, torfów i biomasy, rozdrobnionych do postaci pylistej. Znane są sposoby produkcji sorbentów węglowych (węgli aktywnych) metodą fizykochemiczną. Metoda polega na doprowadzeniu w/w surowca do postaci pylistej, następnie wymieszania pyłu z lepiszczem i poddania takiej mieszaniny procesowi aglomeracji do postaci granul cylindrycznych lub kulistych najkorzystniej o średnicy 1 – 5 mm. Dalsze procesy związane są z obróbką termiczną wysuszonych granul. W zakres obróbki termicznej wchodzi procesy: 1- suszenia, 2 – uwęglania czyli karbonizacji, 3 – aktywacji uwęglonych granul czynnikiem aktywującym tj. parą wodną lub mieszaniną pary wodnej i ditlenku węgla. Następne etapy procesu wytwarzania to identyfikacja właściwości sorpcyjnych (porowatości, powierzchni sorpcyjnej) otrzymanych węgli aktywnych, a na tej podstawie przypisanie do odpowiedniego kierunku ich zastosowania tj. grupy węgla np. do adsorpcji z fazy ciekłej (np. oczyszczania wody, procesów odbarwiania), adsorpcji z fazy gazowej (np. oczyszczania powietrza z toksycznych substancji gazowych, oczyszczania gazów odlotowych czy spalin w tym do adsorpcji par rtęci i par innych metali ciężkich lub do masek p-gaz), w medycynie i farmacji czy jako nośniki katalizatorów w przemyśle chemicznym. Sorbenty węglowe produkowane metodą fizykochemiczną z zastosowaniem wyżej wymienionych komponentów (węgli kamiennych, brunatnych, torfów, biomasy drzewnej, biomasy odpadowej z przemysłu spożywczego oraz smół drzewnych), pod względem swoich zróżnicowanych właściwości sorpcyjnych są szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu, ale możliwość ich wytwarzania znacznie ogranicza brak dostępu do dodatku w postaci pogazowych smół drzewnych. Smoły pogazowe drzewne przydatne do produkcji sorbentów węglowych uzyskiwane są poprzez pirolizę (odgazowanie) drewna (głównie liściastego, takiego jak grab i brzoza). Produkcja smół dobrej jakości wymaga dostaw dużych ilości drewna do procesu pirolizy, a proces pirolizy należy prowadzić z pozyskaniem smół z kondensujących gazowych produktów pirolizy. Taka technologia przerobu drewna nie jest szeroko rozpowszechniona między innymi ze względu na wysokie nakłady energetycznych, co w sposób istotny wpływa na koszt wytwarzania tego produktu będącego ważnym składnikiem w technologii produkcji węgli aktywnych.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu otrzymywania sorbentów z wykorzystaniem produktów po krakowaniu odpadów poliolefinowych, w szczególności takich które nie są klasyfikowane jako niebezpieczne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania sorbentów węglowych (węgli aktywnych) z udziałem stałego produktu depolimeryzacji odpadów poliolefinowych. Sorbenty węglowe przeznaczone są do zastosowania w przemyśle spożywczym, chemicznym, farmaceutycznym i analityce do adsorpcji par organicznych, odzyskiwania wartościowych składników, rozdzielania mieszanin gazowych, ochrony dróg oddechowych przed substancjami toksycznymi, adsorpcji z fazy gazowej, adsorpcji z fazy ciekłej (np. do oczyszczania wody i ścieków), odbarwiania oraz jako porowate nośniki katalizatorów. Znajdują również zastosowanie w przemyśle, obiektach energetycznych i spalarniach odpadów do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych (w tym gazów pochodzących z procesów spalania - w tym usuwania par rtęci i par innych metali ciężkich).

W technologii otrzymywania sorbentów węglowych wykorzystuje się stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych np. odpadów folii z polietylenu, odpadowych wyrobów z polietylenu albo polipropylenu - produkt nie klasyfikowany jako niebezpieczny - gdyż posiada bardzo pożądane właściwości jako składnik dla wytwarzania różnej jakości sorbentów węglowych.

Właściwości fizykochemiczne depolimeru poliolefin				
Lp	Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
1.	wilgoć całkowita	W_t^r	%	<9,8
2.	wilgoć analityczna	W^a	%	<2,9
3.	części lotne	V^d	%	<86
4.	popiół	A_t	%	<8,9
5.	węgiel	C_t^a	%	<76
6.	wodór	H_t^a	%	<11
12.	gęstość nasypowa	d_N	kg/m ³	400-800

Stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych może być stosowany jako składnik wsadu surowcowego do produkcji gorszej jakości sorbentów węglowych tj. np.

koksów aktywnych, których powierzchnia wynosi ok. 200 – 400 m²/g, ale również sorbentów wysokiej jakości, charakteryzujących się rozwiniętą powierzchnią sorpcyjną wynoszącą powyżej 2000 m²/g sorbentu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych, korzystnie w mieszalniku poddaje się upłynnianiu w temperaturze 130°C -150°C korzystnie 140°C a następnie do produktu w ilości 30-80% dodaje się rozdrobnione do wielkości nie większej niż 0,5 mm - korzystnie pyłu - węgle kamienne spiekające i/lub węgle brunatne i/lub torfy i/lub karbonizaty torfowe i/lub toryfikaty torfowe i/lub karbonizaty w postaci półkoku i/lub koku i/lub toryfikaty biomasy drzewnej i/lub toryfikaty biomasy odpadowej z przemysłu spożywczego i/lub toryfikaty biomasy agro w ilości 20-70% i miesza. Mieszanie można prowadzić w granulatorze, korzystnie przeciwbieżnym lub peletyzatorze np. z matrycą płaską czy z matrycą pierścieniową. Mieszanie prowadzi się w temperaturze od 130°C -150°C, aż do powstania zgranulowania się masy, korzystnie w 142°C. Granule posiadają różny kształt może być sferyczny, zazwyczaj cylindryczny.

Granule następnie poddaje się procesowi suszenia w temperaturze 80-130°C aż do uzyskania gęstości 0,56-0,65 g/cm³, korzystnie 0,60 g/cm³.

Następnie granule poddaje się karbonizacji w temperaturze w temperaturze od 500 – 800°C z szybkością nagrzewania 100-300°C/h gdzie uzyskuje się karbonizat o wytrzymałości mechanicznej granul 93% do 98%, korzystnie 98%.

W procesie karbonizacji w uformowanej granuli np. kulistej lub walcowej masie tworzy się wstępna struktura porowata. Ze względu na niską wilgotność całkowitą depolimeru wynoszącą poniżej 9%, otrzymane granule charakteryzują się stosunkowo wysoką wytrzymałością mechaniczną 93 - 98%. Następnie, w celu uzyskania właściwej struktury porowatej z przewagą mikroporów świadczących o jakości sorbentów (efektywny promień 0,6 -1,6 nm), karbonizat poddaje się procesowi aktywacji. Proces aktywacji prowadzi się w temperaturze 900-1200°C, korzystnie 900-1100°C, w czasie przebywania w piecu 58-77 godzin, czynnikiem gazowym w postaci ditlenku węgla CO₂, pary wodnej lub ich mieszaniny w proporcjach 1:1 do 5:1, korzystnie 3:1.

Korzystne okazało się, że mieszanina stałego produktu depolimeryzacji odpadów poliolefinowych i innych wymienionych składników zgodnie z wynalazkiem zawiera niewielki udział wody co w sposób istotny wpłynie na wytrzymałość otrzymywanych granul oraz powoduje mniejsze zużycie energii w procesie suszenia. Podwyższony

parametr wytrzymałościowy granul przyczynia się do zminimalizowania strat materiałowych podczas procesu aktywacji.

Przykład I.

10 kg toryfikatu uzyskanego z drewna grabowego zmieszano z 5,5 kg upłynnionego w temperaturze 140°C depolimeru uzyskanego z odpadów poliolefinowych. Depolimer jest to stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych, w przykładzie wykonania z odpadów folii z polietylenu. Z wymieszanej plastycznej masy wykonano granule o średnicy 3 mm i długości 5 mm. Granule suszono w temperaturze 110°C, a następnie karbonizowano w temperaturze 800°C. Uzyskany karbonizat, w temperaturze 900°C aktywowano parą wodną i ditlenkiem węgla, gdzie stosunek pary wodnej do ditlenku węgla wynosił 3:1. Uzyskany sorbent osiągnął wytrzymałość wg MIS8 98,6% oraz osiągnął skuteczność usuwania WWA ze spalin porównywalną z handlowym sorbentem węglowym typu N przeznaczonym do adsorpcji par organicznych.

Przykład II.

Sposób otrzymywania sorbentów węglowych polega na tym, że stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych, poddaje się upłynnianiu w temperaturze 150°C. Depolimer jest to stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych, w przykładzie wykonania, z odpadów folii z polipropylenu. Upłynnianie polega na tym, że produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych jest podgrzewany do w/w temperatury, w której ulega stopieniu. Następnie do w/w produktu w ilości 40% dodaje się rozdrobnione do wielkości 0,4 mm węgle kamienne spiekające w postaci pyłu w ilości 60% i miesza w temperaturze 130°C aż do zgranulowania się masy. Następnie suszy w temperaturze 80°C aż do uzyskania gęstości 0,56 g/cm³ i poddaje karbonizacji w temperaturze 500°C z szybkością nagrzewania 100°C/h aż do uzyskania granul o wytrzymałości mechanicznej granul 93%. Następnie uzyskany karbonizat poddaje się procesowi aktywacji w temperaturze 900°C, w czasie przebywania w piecu 58 godzin, czynnikiem gazowym w postaci ditlenku węgla CO₂.

Przykład III.

Sposób otrzymywania sorbentów węglowych polega na tym, że stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych poddaje się upłynnianiu w temperaturze 140°C. Depolimer jest to stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych, przykładzie wykonania, z odpadowych wyrobów z polietylenu. Upłynnianie polega na tym, że produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych jest podgrzewany do w/w

temperatury, w której ulega stopieniu. Następnie do w/w produktu w ilości 50% dodaje się rozdrobnione do wielkości 0,4 mm węgle brunatne spiekające w ilości 50% i miesza w temperaturze 130°C aż do zgranulowania się masy. Następnie suszy w temperaturze 130°C aż do uzyskania gęstości 0,60 g/cm³ i poddaje karbonizacji w temperaturze w temperaturze 800°C z szybkością nagrzewania 300°C/h aż do uzyskania granul o wytrzymałości mechanicznej granul 95%. Następnie uzyskany karbonizat poddaje się procesowi aktywacji w temperaturze 1100°C, w czasie przebywania w piecu 70 godzin, czynnikiem gazowym w postaci ditlenku węgla CO₂ i pary wodnej w proporcji 3:1.

Przykład IV

Sposób otrzymywania sorbentów węglowych polega na tym, że stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych, poddaje się upłynnianiu w temperaturze 150°C. Upłynnianie polega na tym, że produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych jest podgrzewany do w/w temperatury, w której ulega stopieniu. Depolimer jest to stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych, w przykładzie wykonania, z odpadowych wyrobów z polietylenu i polipropylenu. Następnie do w/w produktu w ilości 60% dodaje się rozdrobniony do wielkości 0,3 mm torf w ilości 40% i miesza w temperaturze 1400°C aż do zgranulowania się masy. Następnie suszy w temperaturze 100°C aż do uzyskania gęstości 0,65 g/cm³ i poddaje karbonizacji w temperaturze w temperaturze 720°C z szybkością nagrzewania 200°C/h aż do uzyskania granul o wytrzymałości mechanicznej granul 96%. Następnie uzyskany karbonizat poddaje się procesowi aktywacji w temperaturze 1000°C, w czasie przebywania w piecu 77 godzin, czynnikiem gazowym w postaci pary wodnej.

Przykład V

Sposób otrzymywania sorbentów węglowych polega na tym, że stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych poddaje się upłynnianiu w temperaturze 145°C. Depolimer jest to stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych z odpadów folii z polietylenu. Upłynnianie polega na tym, że produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych jest podgrzewany do w/w temperatury, w której ulega stopieniu. Następnie do produktu w ilości 60% dodaje się rozdrobnione do wielkości 0,3 mm karbonizaty torfowe spiekające w ilości 40% i miesza w temperaturze 140°C aż do zgranulowania się masy. Następnie suszy w temperaturze 100°C aż do uzyskania gęstości 0,65 g/cm³ i poddaje karbonizacji w temperaturze w temperaturze 720°C z szybkością nagrzewania 200°C/h aż do uzyskania granul o wytrzymałości mechanicznej

granul 96%.

Przykład VI

Sposób otrzymywania sorbentów węglowych polega na tym, że produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych poddaje się upłynnianiu w temperaturze 143°C. Depolimer jest to stały produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych z odpadowych wyrobów z polipropylenu. Upłynnianie polega na tym, że produkt depolimeryzacji odpadów poliolefinowych jest podgrzewany do w/w temperatury, w której ulega stopieniu. Następnie do w/w produktu w ilości 70% dodaje się rozdrobnione do wielkości 0,45 mm toryfikaty torfowe w ilości 30% i miesza w temperaturze 135°C aż do zgranulowania się masy. Następnie suszy w temperaturze 135°C aż do uzyskania gęstości 0,59 g/cm³ i poddaje karbonizacji w temperaturze w temperaturze 780°C z szybkością nagrzewania 165°C/h aż do uzyskania granul o wytrzymałości mechanicznej granul 98%. Następnie uzyskany karbonizat poddaje się procesowi aktywacji w temperaturze 1150°C, w czasie przebywania w piecu 60 godzin, czynnikiem gazowym w postaci ditlenku węgla CO₂ i pary wodnej w proporcji 2:1.

Przykład VII.

Przykład VII różni się od VI tym, że zamiast toryfikatu torfowego dodaje się karbonizat w postaci koksu.

Przykład VIII

Przykład VIII różni się od VI tym, że zamiast toryfikatu torfowego dodaje się karbonizat w postaci półkoksu.

Przykład IX.

Przykład IX różni się od VI tym, że zamiast toryfikatu torfowego dodaje się toryfikaty biomasy drzewnej w postaci rozdrobnionej do wielkości ziaren 0,45 mm.

Przykład X.

Przykład X różni się od VI tym, że zamiast toryfikatu torfowego dodaje się węgle kamienne spiekające i węgle brunatne i torfy i karbonizaty torfowe i toryfikaty torfowe i karbonizaty w postaci koksu i toryfikaty biomasy drzewnej i toryfikaty biomasy odpadowej z przemysłu spożywczego i toryfikaty biomasy agro w ilości max. 70% masy całkowitej, w proporcjach 1:1 każdy.