

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **216234**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **391008**

(51) Int.Cl.
C10B 57/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **19.04.2010**

(54) **Sposób otrzymywania koksu o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.10.2011 BUP 22/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2014 WUP 03/14

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA,
Zabrze, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BOGUSŁAW TKACZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
ANDRZEJ KRUEGER, Kędzierzyn-Koźle, PL
BOGUMIŁA FILIPIAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
RYSZARD WASIELEWSKI, Tarnowskie Góry, PL
ALEKSANDER SOBOLEWSKI, Zabrze, PL
LUDWIK KOSYRCZYK, Siemianowice Śląskie, PL
ALEKSANDER KARCZ, Kraków, PL
ANDRZEJ MIANOWSKI, Gliwice, PL
STANISŁAW CHURAS, Tworóg, PL
RYSZARD ZIOBER, Bytom, PL**

PL 216234 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania koksu z mieszanek węglowych zawierających zużyte polimery funkcyjne metodą wysokotemperaturowego koksowania. Polimerami funkcyjnymi są żywice jonowymienne, żywice chelatujące jak również sorbenty polimerowe.

W skali przemysłowej najczęściej stosowane są żywice jonowymienne, głównie w energetyce do uzdatniania wody, w przemyśle cukrowniczym, spożywczym, farmaceutycznym, metalowym i chemicznym. Cechą charakterystyczną polimerów funkcyjnych jest obecność grup aktywnych generujących specyficzne właściwości tych produktów. Najczęściej występującymi grupami funkcyjnymi są grupy sulfonowe, karboksylowe, aminowe, amidowe, tiolowe, hydroksylowe lub iminodiocjanowe.

Na ogół polimery funkcyjne stosowane są do oczyszczania wody lub ścieków a także w licznych procesach chemicznych jako katalizatory reakcji. Szczególnie cenną cechą polimerów funkcyjnych jest katalizowanie reakcji chemicznych w tym również procesów destrukcyjnych polegających na rozkładzie substancji organicznych w podwyższonej temperaturze.

Zużyte polimery funkcyjne stanowią bezużyteczny, uciążliwy odpad najczęściej utylizowany przez spalanie lub składowanie. Dotychczasowe próby zagospodarowania tego typu odpadów nie dały pozytywnych rezultatów.

Stosowanie dodatków do mieszanki węglowej w procesie koksowania znane jest z opisów patentowych i publikacji. Proces koksowania węgla, w którym modyfikacja polegała na dodawaniu drobnoziarnistego materiału zawierającego mangan (Mn) znany jest z polskiego opisu patentowego nr 152101. Sposób otrzymywania koksu do wielkopieczowego wytopu żelazomanganu według opisu patentowego nr 152101 polega na dodawaniu do wsadu węglowego przed fazą koksowania drobnoziarnistego nośnika manganu w ilości od 1 do 15% m/m wsadu koksowniczego, korzystnie 4 do 5% m/m. W opisie zaleca się stosowanie odpadowych surowców manganonośnych głównie pyłu wielkopieczowego powstającego podczas wytopu żelazomanganu.

Znane są również inne dodatki do wsadu węglowego w procesie koksowania jak pył koksowy, pozostałości podestylacyjne z atmosferycznej destylacji olejów ciężkich, smoła koksownicza, asfalteny lub sole balastowe i ich roztwory. Osobną grupę dodatków do mieszanek węglowych stanowią tworzywa sztuczne. Z polskiego opisu patentowego nr 170472 znane jest dodawanie odpadów z tworzyw sztucznych do wsadu węglowego przed procesem koksowania w ilości do 10% m/m. Proces może być zrealizowany w różnych wariantach. Zgodnie z opisem rozdrobnione odpady miesza się bezpośrednio z wsadem węglowym lub odpady polimerowe rozpuszcza się i poddaje karbonizacji a następnie powstały materiał dodaje się w postaci płynnej lub stałej do wsadu węglowego. Innym wariantem opisanej metody jest rozpuszczanie odpadów polimerowych i karbonizacja w paku węglowym.

Większość metod znanych z publikacji i opisów patentowych preferuje wstępną obróbkę termiczną odpadów polimerowych. Różnice między poszczególnymi metodami polegają na sposobie przygotowania odpadu oraz na rozkładzie temperatury karbonizacji na etapie obróbki termicznej. Wstępna obróbka termiczna odpadowych polimerów ułatwia ich rozdrobnienie i dostosowanie granulacji do uziarnienia mieszanki węglowej.

Podstawowym czynnikiem ograniczającym zastosowanie dodatków polimerowych do mieszanki węglowej jest ich uziarnienie oraz gęstość, często uniemożliwiające wymieszanie z rozdrobnionym węglem i uzyskanie jednorodnego wsadu. W procesie koksowania węgla substancje dodawane do wsadu węglowego nie powinny wpływać na pogorszenie parametrów użytkowych wytwarzanego koksu a ponadto, w istniejących warunkach aparaturowych zakładów koksowniczych nie mogą utrudniać procesu koksowania. Powyższe czynniki wymuszają odpowiednie przygotowanie dodatku do mieszanki węglowej.

W zgłoszeniu patentowym P-321124 opisano skład mieszaniny wsadowej do koksowania zawierającej produkt termolizy mieszaniny rozdrobnionych tworzyw sztucznych i substancji bitumicznych pochodzenia naftowego. W innym polskim opisie patentowym nr 173397 sposób przygotowania odpadów z tworzyw polega na wstępnym rozdrobnieniu przez łamanie, cięcie lub zmielenie do wielkości ziarna 1 do 10 mm a następnie wymieszaniu z pakiem węglowym w stosunku wagowym 1:10 do 5:1 i ogrzaniu do temperatury 150÷450°C. Lotne produkty pirolizy oddziela się od ciekłych, nielotnych produktów, które po wychłodzeniu poddaje się granulacji. Karbonizat może być stosowany do produkcji koksu pakowego lub wielkopieczowego i odlewniczego w mieszankach z węglem kamiennym.

Podobne rozwiązanie w zakresie przygotowania mieszanki wsadowej zawierającej niskiej jakości węgiel i materiał organiczny opisano w patencie WO 03/025093. Składniki mieszanki wsadowej

rozdrabnia się a następnie miesza z dodatkiem smoły koksowniczej i brykietuje. Procesowi pirolizy poddaje się otrzymane w pierwszym etapie brykiety, natomiast gazowe produkty karbonizacji rozdziela się i zawraca do ponownego wykorzystania. Zaletą powyższego rozwiązania jest zagospodarowanie produktów ubocznych procesu koksowania do produkcji koksu z niskiej jakości węgla kamiennego. Interesującą metodę utylizacji związków organicznych zawierających atomy chloru opisano w patencie WO 00/06668 firmy Nippon Steel Corporation. Metoda polega na rozdrobnieniu materiału organicznego w temperaturze do 120°C do wielkości ziarna poniżej 10 mm a następnie wymieszaniu z mieszkanką węglową stosowaną w procesie koksowania. Proces koksowania przebiega w identycznych warunkach termicznych w porównaniu do karbonizacji mieszanki węglowej wolnej od dodatków. Istotą metody utylizacji związków chlorowych jest reakcja chlorowodoru z amoniakiem powstających w procesie współkoksowania z mieszkanką węglową. W znanych opisach patentowych przedstawione metody dotyczą modyfikowania wsadu węglowego różnymi dodatkami. Celem tych działań jest na ogół utylizacja uciążliwych substancji organicznych. Termiczny rozkład substancji węglowej jest procesem predysponowanym do współkoksowania z dodatkiem polimerów, żywic, smoły naftowej i innych tego typu substancji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dodatek odpowiedniej kompozycji zużytych polimerów funkcyjnych do mieszanki węglowej w procesie koksowania korzystnie wpływa na parametry charakteryzujące właściwości mechaniczne koksu.

Sposób otrzymywania koksu o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych według niniejszego wynalazku polega na współkoksowaniu mieszanki węglowej z polimerami funkcyjnymi w temperaturze co najmniej 1000°C. Rozdrobnione, wymieszane polimery funkcyjne zawierające wodę i substancje organiczne z grupami funkcyjnymi w postaci grup sulfonowych, karboksylowych, hydroksylowych, aminowych i/lub tiolowych, przy czym część grup sulfonowych i/lub karboksylowych jest podstawionych jonami sodu i potasu (N+K) a stosunek molowy grup podstawionych do niepodstawionych jest nie większy niż 0,2 mol/mol miesza się z mieszkanką węglową o zdolności do spiekania oznaczonej metodą Rogi nie niższą niż 70. Mieszanie komponentów prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 50°C do momentu uzyskania jednorodnej masy, po czym masę wsadową do koksowania w komorach koksowniczych zagęszcza się do gęstości nie niższej niż 840 kg/m³. Karbonizację mieszaniny wsadowej zawierającej dodatki polimerów funkcyjnych według wynalazku prowadzi się w atmosferze beztlenowej w strumieniu gazu zawierającego produkty chemicznej przemiany masy węglowej i substancji organicznych składników polimerów funkcyjnych.

W sposobie według niniejszego wynalazku polimery funkcyjne z częściowo podstawionymi grupami sulfonowymi i/lub karboksylowymi jonami sodu i potasu dodaje się do mieszanki węglowej w ilości nie większej niż 5% m/m, korzystnie od 0,1 do 2% m/m.

W sposobie według wynalazku w mieszaninie polimerów funkcyjnych stosunek molowy sumy grup kwasowych; sulfonowych i karboksylowych do sumy grup zasadowych jest nie większy niż 10:1, natomiast zawartość sumaryczna metali ciężkich takich jak: żelazo, mangan, cynk, chrom, miedź i rtęć jest nie większa niż 2,0% m/m.

W sposobie według wynalazku polimery funkcyjne zawierają nie więcej niż 30% m/m substancji organicznych o temperaturze wrzenia poniżej 300°C.

Korzyści wynikające ze stosowania niniejszego wynalazku w produkcji koksu zilustrowano przykładami.

Wyniki badań właściwości mechanicznych koksu otrzymanego wskutek koksowania mieszanki węglowej z dodatkiem zużytych polimerów funkcyjnych porównano z parametrami koksu uzyskanego w efekcie karbonizacji mieszanki węglowej nie zawierającej dodatków. Wyniki zamieszczono w tab. 4. Sposób otrzymywania koksu według niniejszego wynalazku objaśniono w poniżej zamieszczonych przykładach.

P r z y k ł a d y

W doświadczeniach wykorzystano dwie różne koksownicze mieszanki węglowe stosowane w warunkach przemysłowych oraz dwa rodzaje zużytych polimerów funkcyjnych. Charakterystyki mieszanek węglowych i zużytych polimerów funkcyjnych zastosowanych w procesie koksowania zestawiono w tab. 1, 2.

T a b e l a 1. Charakterystyka mieszanek węglowych A i B stosowanych w doświadczeniach.

Lp.	Parametr	Jednostka miary	Wartość parametru	
			mieszanka A	mieszanka B
1	Przeziół	mm	90% < 3,0	90% < 2,0
2	Zawartość wilgoci całkowitej	% m/m	7,5	7,2
3	Zawartość siarki	% m/m	0,50	0,48
4	Zawartość popiołu	% m/m	7,2	6,3
5	Zdolność do spiekania metodą Rogi (RI)	-	74	77

T a b e l a 2. Charakterystyka odpadowych polimerów funkcyjnych.

Lp.	Parametr	Jednostka miary	Wartość parametru	
			odpad polimerowy 1	odpad polimerowy 2
1	Granulacja	mm	max 1,0	max 1,0
2	Zawartość wody	% m/m	48,9	32,7
3	Zawartość lotnych substancji organicznych (300°C)	% m/m	15,3	26,9
4	Sumaryczna zawartość grup kwasowych (-SO ₃ H, -COOH)	mol/dm ³	0,92	1,68
5	Zawartość grup zasadowych (-NR _x)	mol/dm ³	0,12	0,35
6	Zawartość metali ciężkich (Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Hg)	% m/m	0,17	0,08
7	Stosunek molowy grup kwasowych podstawionych jonami Na i K do grup niepodstawionych	mol/dm ³	0,08	0,18

Zużyte polimery funkcyjne wymieszano w temperaturze 35°C z mieszankami węglowymi w mieszalniku do mieszania ciał stałych z mieszadłem obrotowym. Mieszanie stałych składników masy wsadowej do procesu koksowania prowadzono do momentu uzyskania jednorodnej masy. Składy mieszanek wsadowych do koksowania zestawiono w tab. 3.

T a b e l a 3. Składy mieszanek wsadowych do koksowania.

Lp.	Symbol mieszanki wsadowej	Skład mieszanki wsadowej [% m/m]			
		mieszanka węglowa		odpady polimerów funkcyjnych	
		A	B	1	2
1	A	100	-	-	-
2	B	-	100	-	-
3	A11	99	-	1	-
4	A13	97	-	3	-
5	A21	99	-	-	1
6	A23	97	-	-	3
7	B11	-	99	1	-
8	B13	-	97	3	-
9	B21	-	99	-	1
10	B23	-	97	-	3

Mieszanę wsadową do koksowania poddano następnie ubijaniu. Zagęszczenie wsadu wykonano w skrzyni testowej umieszczonej następnie w komorze koksowniczej. Stopień zagęszczenia wsadu był jednakowy dla wszystkich prób koksowania i wynosił 890 kg/m^3 . Koksowanie mieszanek węglowych z dodatkiem zużytych polimerów funkcyjnych przeprowadzono metodą skrzynkową z wykorzystaniem pojedynczej komory baterii koksowniczej. Czas koksowania wsadów wynosił 24 godziny. Maksymalna temperatura koksowania wynosiła 1100°C . Rozkład substancji organicznych przebiegał w atmosferze beztlenowej (bez dostępu powietrza) w strumieniu gazowych produktów koksowania z wytworzeniem koksu oraz surowego gazu koksowniczego.

Koks otrzymany w poszczególnych doświadczeniach poddano badaniom. Wyniki oznaczeń charakteryzujących własności mechaniczne koksu zestawiono w tab. 4. Badania własności mechanicznych wykonano metodą Micum zgodnie z normą PN-C-04305.

T a b e l a 4. Wyniki badania własności mechanicznych kokсів otrzymanych w wyniku karbonizacji mieszanek węglowych z dodatkiem zużytych polimerów funkcyjnych.

Lp.	Symbol mieszanki wsadowej	Wskaźniki Micum [%]		
		M80	M40	M10
1	A	20,0	80,4	5,2
2	B	23,5	82,5	6,0
3	A11	40,2	89,2	7,1
4	A13	58,1	83,7	9,6
5	A21	35,1	82,6	5,5
6	A23	47,5	89,0	7,1
7	B11	52,3	90,3	6,5
8	B13	62,5	88,0	8,3
9	B21	60,5	90,7	7,5
10	B23	65,9	89,2	7,8

Efekty współkoksowania zużytych polimerów funkcyjnych i mieszanki węglowej dobrze ilustrują wyniki badań zamieszczone w powyższej tabeli.

Metodą według niniejszego wynalazku można otrzymać koks o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych (wskaźniki M80 i M40) przy jednocześnie minimalnie podwyższonej ścieralności (wskaźnik M10).

Koks otrzymany metodą według wynalazku spełnia wymagania jakościowe dla produktów stosowanych w hutnictwie metali lub odlewnictwie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania koksu o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych z mieszanek węgla kamiennego z dodatkiem zużytych polimerów funkcyjnych metodą wysokotemperaturowego koksowania z odgazowaniem w temperaturze nie niższej niż 800°C , **znamienny tym**, że rozdrobnione, wymieszane, zawierające wodę i substancje organiczne polimery funkcyjne z hydroksylowymi, aminowymi i/lub tiolowymi grupami aktywnymi oraz z częściowo podstawionymi jonami metali grupami sulfonowymi i/lub karboksylowymi, przy czym stosunek molowy podstawionych grup sulfonowych i/lub karboksylowych jonami sodu i potasu ($\text{Na} + \text{K}$) do grup niepodstawionych jest nie większy niż 0,2 mieszana z mieszaną węglową o zdolności do spiekania, oznaczonej metodą Rogi, nie niższą niż 70 w temperaturze nie wyższej niż 50°C do momentu uzyskania jednorodnej masy a następnie tak otrzymaną mieszaninę ubija się do gęstości nie niższej niż 840 kg/m^3 i ogrzewa się w temperaturze co najmniej 1000°C , korzystnie $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ w atmosferze beztlenowej w strumieniu gazu zawierającego produkty chemicznej przemiany substancji organicznych, składników wyjściowej mieszaniny polimerów funkcyjnych i mieszanki węglowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimery funkcyjne z częściowo podstawionymi grupami sulfonowymi i/lub karboksylowymi jonami sodu i potasu dodaje się do mieszanki węglowej w ilości nie większej niż 5% m/m, korzystnie od 0,1 do 2% m/m.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimery funkcyjne dodawane do mieszanki węglowej zawierają nie więcej niż 30% m/m lotnych substancji organicznych o temperaturze wrzenia poniżej 300°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w mieszaninie polimerów funkcyjnych stosunek molowy sumy grup kwasowych; sulfonowych i karboksylowych do sumy grup zasadowych; aminowych I, II i III - rzędowych jest nie większy niż 10:1.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w mieszaninie polimerów funkcyjnych z grupami sulfonowymi i/lub karboksylowymi częściowo podstawionymi jonami metali zawartość (sumaryczna) metali ciężkich takich jak: żelazo (Fe), mangan (Mn), cynk (Zn), chrom (Cr), miedź (Cu), rtęć (Hg) jest nie większa niż 2,0% m/m