(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 245233 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441759**
(22) Data zgłoszenia: **2022.07.18**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.22 BUP 04/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.03 WUP 23/2024**

(51) MKP:
B09B 3/00 *(2022.01)*
C08K 3/013 *(2018.01)*
C08K 3/04 *(2006.01)*
C08J 3/20 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
RE-SOLVE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Malbork, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MATEUSZ CYMAŃSKI, Gościszewo, PL
MAŁGORZATA OLEJARCZYK, Świerzno, PL
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Janina Majchrzak, Poznań, PL

(54) Tytuł:
Napełniacz, zwłaszcza do termoplastycznych tworzyw sztucznych i sposób jego otrzymywania

PL 245233 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy otrzymywania napełniaczy, w szczególności do polimerów termoplastycznych, z popiołów lotnych powstających w zakładach energetycznych podczas spalania produktów ropopochodnych, szczególnie ciężkiego oleju opałowego, czy pozostałości po destylacji ropy, poprzez usunięcie/odmycie składników rozpuszczalnych w środowisku kwaśnym.

Napełnianie materiałów polimerowych napełniaczami mineralnymi wpływa korzystnie na właściwości wyrobów, przede wszystkim ogranicza ujemny wpływ skurczu termicznego, poreakcyjnego lub pokrystalizacyjnego wyrobów podczas ich otrzymywania przy stosowaniu różnych technik przetwórczych jak również obniża cenę wyrobów z tworzyw sztucznych. Zasady gospodarki o obiegu zamkniętym, a także względy ekonomiczne powodują, że interesującym materiałem są popioły lotne powstające podczas spalania węgla kamiennego i brunatnego. Popioły takie charakteryzują się bardzo wysoką zawartością krzemu, glinu a także żelaza i wapnia. Ponadto w stosunkowo niewielkich ilościach występują także takie metale Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb [K. Galos, A. Uliasz-Bocheńczyk, „Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgli w Polsce" Gospodarka Surowcami Mineralnymi Tom 21 2005 Zeszyt 1, 23–42; T. Ratajczak, i inni „Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgli kamiennych i brunatnych", Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne Zeszyt 13, 1999]. Zastosowanie tego typu popiołów lotnych w kompozytach jest znane [D. Czarnecka-Komorowska, M. Szostak, N. Kujawa *Popioły lotne są znane jako napełniacze tworzyw sztucznych* Inż. Ap. Chem. 2010, 49, 5, 31–32; zgłoszenie patentowe WO2012083972A1 *Composite of polymeric material with mineral fillers*; polskie zgłoszenie patentowe P.398503, *Sposób otrzymywania masy tworzywa kompozytowego z termoplastycznych tworzyw sztucznych i popiołów lotnych, powstałych w wyniku spalania węgli w jednostkach energetycznych*].

W przeciwieństwie do popiołów lotnych z węgla, popiół lotny ze spalania ciężkich frakcji ropy naftowej, w tym ciężkiego oleju opałowego (mazutu), określany często jako HOFA (ang. heavy oil fly ash), cieszy się znacznie mniejszym zainteresowaniem. Ilości powstającego popiołu są także znacznie mniejsze niż w przypadku popiołów ze spalania węgla. Przyjmuje się, że spalanie 1 m^3 oleju opałowego generuje około 2,5 kg popiołu lotnego, a głównym składnikiem jest niespalony węgiel – od 30% do ponad 90% oraz składniki nieorganiczne, takie jak SiO_2, Fe_2O_3, glinokrzemiany i siarka, a także metale ciężkie, głównie wanad i nikiel [P. Kwolek, K. Czubajewski, M. Wojnicki, *Separation and immobilization of vanadium from industrial fly ash as an insoluble inorganic pigment*, Arch. Metall. Mater. 65 (2020), 2, 901–909, DOI: 10.24425/amm.2020.132837].

Ze względu na wysoką zawartość węgla, HOFA (ang. heavy oil fly ash) stosowano jako dodatek do produkcji cementu portlandzkiego czy geopolimerów [M. Alshaaer et al., *Production of Heavy Fuel Oil Fly Ash (HFO)-based Geopolymers for Passive Cooling Systems*, International Journal of Applied Engineering Research, vol. 13 (1) 2018, pp. 137–143], oraz jako pigment do betonów. W tym przypadku znajdujące się w HOFA zanieczyszczenia metaliczne są immobilizowane w matrycy betonowej [Woo-Teck Kwon, Dong-Hyun Kim and Yung-Phil Kim *Characterization of Heavy Oil Fly Ash Generated from a Power Plant* „Advances in Technology of Materials and Materials Processing", 6[2] (2004) 260–263. DOI: 10.2240/azojomo0135].

W przypadku matryc organicznych znane jest zastosowanie popiołów lotnych ze spalania ciężkich olejów opałowych jako napełniacza w masach asfaltowych [zgłoszenie patentowe WO 2012/061371 A1, *Utilization of heavy oil fly ash to improve asphalt binder and asphalt concrete performance*], z tym że do tego celu wykorzystuje się popioły zawierające powyżej 90% węgla, a tym samym niewielki udział składników rozpuszczalnych w wodzie lub kwasach.

Istotą wynalazku jest napełniacz, zwłaszcza do termoplastycznych tworzyw sztucznych, zawierający węgiel, w postaci czarnego proszku składającego się z kulistych, porowatych cząstek o uziarnieniu od 10 do 120 µm, głównie 30–80 µm, zawierających od 50 do 80% węgla, najczęściej powyżej 70–75%, przy czym pozostałe składniki to głównie związki krzemu, żelaza, glinu i siarki, i powierzchni właściwej 6–15 m^2/g, otrzymany z popiołów lotnych ze spalania ciężkich frakcji produktów z ropy naftowej po wydzieleniu z nich związków metali i siarki rozpuszczalnych w kwasach.

Istotą wynalazku jest także sposób otrzymywania napełniacza, zwłaszcza do termoplastycznych tworzyw sztucznych, zawierającego węgiel, który polega na tym, że popiół lotny ze spalania ciężkich frakcji ropy naftowej, zalewa się wodą w stosunku 1 : 3 – 1 : 5 i w temperaturze od 15°C do 80°C, korzystnie 20°C do 40°C, miesza się do uzyskania silnie kwaśnego roztworu o pH poniżej 2, korzystnie 0,5 do 1,5, ewentualnie dodając roztworu kwasu siarkowego (VI) lub kwasu siarkowego (IV), po czym

otrzymany roztwór oddziela się od nierozpuszczonego osadu w znany sposób, korzystnie za pomocą filtracji lub wirowania. Uzyskany osad przemywa się wodą, aż do uzyskania przewodności elektrolitycznej przesączu poniżej 1 mS/cm i następnie osad osusza się do stałej postaci.

Nieoczekiwanie okazało się, że popioły lotne powstające po spalaniu produktów ropopochodnych w postaci ciężkich frakcji ropy naftowej, szczególnie ciężkiego oleju opałowego, czy pozostałości po destylacji ropy, w których straty przy prażeniu wynoszą od około 40% do ponad 90%, a składniki mineralne to głównie związki krzemu, żelaza, glinu, siarki oraz metali ciężkich – głównie wanadu, niklu, molibdenu czy cynku, po odmyciu rozpuszczalnych w kwasach związków metali ciężkich, mogą być wykorzystane jako napełniacze i pigmenty do kompozytów na bazie termoplastycznych tworzyw poliolefinowych, takich jak polietylen, polipropylen i ich recyklaty.

Metale ciężkie z HOFA są odmywane głównie za pomocą wody, która ze związkami siarki, głównie SO_2, tworzy silnie kwaśny roztwór (pH poniżej 1). W tych warunkach, poprzez wielokrotne płukanie, wszystkie rozpuszczalne w kwasach składniki są usuwane. Analiza elementarna wykazała, że pozostałość po wymywaniu stanowiąca napełniacz wg wynalazku, składa się głównie z węgla – powyżej 70–75%, a analiza XRF wykazała także obecność krzemu, żelaza i glinu. Otrzymany osad, w odróżnieniu od napełniaczy węglowych typu sadzy, wykazuje właściwości hydrofitowe.

Badania wykazały, że otrzymany materiał wykazuje bardzo dobre właściwości jako aktywny napełniacz wzmacniający w kompozytach z poliolefinami. Charakteryzuje się także bardzo dobrymi właściwościami barwiącymi jako czarny pigment. Już przy zawartości 1% w kompozycie, intensywność czarnego zabarwienia jest porównywalna do barwy kompozytu zawierającego 30% tego napełniacza i to niezależnie czy został użyty czysty polimer czy barwny recyklat.

Sposób według wynalazku ilustrują przykłady.

P r z y k ł a d I

100 g świeżego popiołu lotnego ze spalania ciężkich frakcji ropy naftowej, o ciężarze nasypowym około 0,36 kg/dcm^3, który wykazuje straty przy prażeniu powyżej 60% i zawartość 5% wanadu, 4% niklu oraz 12% żelaza, zalano 350 ml wody demineralizowanej i intensywnie mieszano przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Znaczna część popiołu (powyżej 40%) rozpuściła się, a odczyn powstałej mieszaniny ustalił się na wartości 0,8 pH. Następnie mieszaninę przesączono a pozostały osad przemywano wodą, aż do uzyskania przewodności elektrolitycznej przesączu poniżej 1 mS/cm. Przepłukany osad wysuszono do stałej masy. Otrzymany sypki, czarny proszek, składający się z kulistych, porowatych cząstek o uziarnieniu ok. od 10 do 120 µm, głównie 30–80 µm i powierzchni właściwej 6–15 m^2/g, poddano analizie fizyko-chemicznej. Analiza elementarna wykazała, że proszek składa się głównie z węgla – powyżej 70–75%, a analiza XRF wykazała także obecność krzemu, żelaza, glinu i siarki. Otrzymany materiał wykazywał właściwości hydrofitowe.

P r z y k ł a d II

100 g popiołu lotnego ze spalania ciężkich frakcji ropy naftowej, o ciężarze nasypowym ok. 0,45 kg/dcm^3, zawierającego około 10% wanadu, 4% niklu, 6% żelaza, 13% siarki oraz niewielkie ilości glinu, magnezu i cynku, zalano 350 ml wody demineralizowanej i intensywnie mieszano przez 1 godzinę w temperaturze około 60°C. Znaczna część popiołu (około 60%) rozpuściła się, a odczyn powstałej mieszaniny ustalił się na wartości około 3,5 pH, który obniżono do pH 1,5 poprzez dodanie roztworu kwasu siarkowego (VI) lub kwasu siarkowego (IV). Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I otrzymując materiał o właściwościach analogicznych jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d III

Osad z przykładu I suszono przez 12 godzin w temp. 80°C, a następnie wymieszano w różnych proporcjach z granulatami poliolefinowych polimerów termoplastycznych: polipropylen Tatren HT3 06 firmy Slovnaft, polietylen Malen E FABS 23-D022 firmy Basell Orlen Polyolefins oraz recyklat polietylenu. Oznaczenia i charakterystykę otrzymanych kompozytów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka analizowanych układów

Oznaczenie	Opis – zawartość napełniacza
Kompozyty polipropylenu Tatren HT 3 06	
PP_1C	1% napełniacza węglowego
PP_20C	20% napełniacza węglowego
PP_30C	30% napełniacza węglowego
Kompozyty polietylenu Malen	
PE	Próba kontrolna
PE_30C	30% napełniacza węglowego
Kompozyty recyklatu polietylenu	
R	Próba kontrolna
R_30C	30% napełniacza węglowego

Przykład IV

Otrzymane w przykładzie III mieszanki umieszczono w leju zasypowym wtryskarki ENGELES 80/20 HLS i poddano procesowi wtryskiwania w następujących warunkach: prędkość wtrysku: 30 mm/s, czas chłodzenia: 35 s, ciśnienie docisku: 30 MPa, czas docisku: 7 s, temperatura dyszy: 220°C, temperatura formy: 35°C. Z granulatów wykonano wypraski, zgodnie z normą PN-68/C-89034, w formie wioseł ek, które poddano badaniom mechanicznym: statycznej próbie rozciągania (zgodnie z normą PN-EN ISO 527:2012) oraz próbie udarności według Charpy'ego dla próbek z karbem (zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010). Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Wyniki badań wytrzymałościowych

Próbka	Moduł Younga [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Udarność wg Charpy'ego [kJ/m^2]
PP	1640	35,6	7,38	4,1
PP_1C	1680	35,5	7,0	3,9
PP_20C	2230	35,5	4,6	5,3
PP_30C	2450	36,1	4,1	3,9
PE	233	8,75	46,7	11,6
PE_30C	499	13,8	18,42	14,1
R	334	10,6	81,8	93,5
R_30C	697	16,3	16,9	63,5

Porównano intensywność czarnego zabarwienia otrzymanych kompozytów. Już przy zawartości 1% napełniacz z przykładu III w kompozycie, intensywność czarnego zabarwienia jest porównywalna do barwy kompozytu zawierającego 30% napełniacza i to niezależnie czy został użyty czysty polimer czy barwny recyklat.

Zastrzeżenia patentowe

1. Napełniacz, zwłaszcza do termoplastycznych tworzyw sztucznych, zawierający węgiel, **znamienny tym**, że stanowi go czarny proszek składający się z kulistych, porowatych cząstek o uziarnieniu od 10 do 120 µm, głównie 30–80 µm, zawierających od 50 do 80% węgla, najczęściej powyżej 70–75%, a pozostałe składniki to głównie związki krzemu, żelaza, glinu i siarki, i powierzchni właściwej 6–15 m^2/g, otrzymany z popiołów lotnych ze spalania ciężkich frakcji produktów z ropy naftowej po wydzieleniu z nich związków metali i siarki rozpuszczalnych w kwasach.
2. Sposób otrzymywania napełniacza określonego w zastrz. 1, zwłaszcza do termoplastycznych tworzyw sztucznych, zawierającego węgiel, **znamienny tym**, że popiół lotny ze spalania ciężkich frakcji ropy naftowej, zalewa się wodą w stosunku 1 : 3 – 1 : 5 i w temperaturze od 15°C do 80°C, korzystnie 20°C do 40°C, miesza się do uzyskania silnie kwaśnego roztworu o pH poniżej 2, korzystnie 0,5 do 1,5, ewentualnie dodając roztworu kwasu siarkowego (VI) lub kwasu siarkowego (IV), po czym otrzymany roztwór oddziela się od nierozpuszczonego osadu w znany sposób, korzystnie za pomocą filtracji lub wirowania, po czym uzyskany osad przemywa się wodą, aż do uzyskania przewodności elektrolitycznej przesączu poniżej 1 mS/cm i następnie osad osusza się do stałej postaci.