

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245435 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439197**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.04.04 BUP 14/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.07.29 WUP 31/2024**

(51) MKP:

**C10L 5/04** (2006.01)

**C10L 5/14** (2006.01)

**C10L 5/48** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,  
Częstochowa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:  
**ADAM GNATOWSKI, Częstochowa, PL  
AGNIESZKA KIJO-KLECZKOWSKA,  
Częstochowa, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec,  
Częstochowa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania paliwa z poflotacyjnych odpadów węglowych w mieszaninie z polimerem pochodzącym z recyklingu**

**PL 245435 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania paliwa z poflotacyjnych odpadów węglowych w mieszaninie z polimerem pochodzącym z recyklingu, będącym odpadem przemysłowym, nie spełniającym warunków do recyklingu materiałowego, oraz jego termicznej utylizacji metodą spalania w paleniskach z cyrkulacyjną warstwą fluidalną.

Sposób utylizacji termicznej według wynalazku stanowi spalanie w palenisku fluidalnym materiału mułowo-polimerowego, dzięki wysokiej wartości opałowej jego składników, pozwalający na uzyskanie oszczędności paliw pierwotnych, utylizację odpadów (dzięki specyfice tej technologii spalania) oraz odzysk ciepła spalin.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL212399 sposób granulowania mułów węglowych, znamienny tym, że przeznaczony do granulowania muł transportuje się do mieszalnika, gdzie miesza się go z substancją wspomagającą proces granulacji, którą stanowi mieszanina polimerów stanowiąca od 5% do 35% masy mułów, złożona z poliolefin w ilości od 5% do 35% masy mułów oraz plastyfikatorów w ilości 0,1% do 8% polimeru, po czym – po zakończeniu procesu mieszania – wstępnie przygotowany muł przekazuje się do suszarki, w której korzystnie w temperaturze 100°C do 185°C w czasie od 1 do 30 min poddaje się go ogrzewaniu i aglomeracji w obecności pary wodnej.

Znany jest z polskiego zgłoszenia opisu patentowego nr PL423761 sposób granulowania mułów węglowych polegający na tym, że dla uzyskania gotowego aglomeratu, naturalnie wilgotny muł przeznaczony do aglomerowania, tj. zazwyczaj o wilgotności około 30% w ilości odpowiadającej od 80 do 150 części wagowych – transportuje się do suszarni, gdzie podgrzewa się go w czasie od 3 do 30 min w temperaturze od 50 do 300°C przez co obniża się jego wilgotność. Po uzyskaniu wymaganej wilgotności od 5% do 15% muł podaje się do reaktora i pod nieobecność plastyfikatora miesza się go z substancją wspomagającą proces aglomerowania, którą stanowi mieszanina polimerów w ilości od 15 do 50 części wagowych (obliczonych zgodnie z jednakowymi jednostkami części wagowych przyjętymi odpowiednio do obliczenia ilości części wagowych mułów odmierzanych na wstępnym etapie procesu). W reaktorze w temp. 185 – 350°C, w czasie 3 – 30 minut – zasadniczo bez dostępu powietrza – następuje termochemiczna reakcja inkrustowania (osadzenia) powstałych w wyniku depolimeryzacji monomerów na materiale mineralnym (muł węglowy), co prowadzi do aglomerowania mułu i poliolefin do postaci jednorodnych granul. Po zaglomerowaniu – produkt kieruje się na sita wibracyjne i po wstępnej segregacji gromadzi do dalszej obróbki np. brykietowania lub spalania.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL 226953 sposób otrzymywania granulatu opałowego z wykorzystaniem wstępnie odwodnionych odpadów powydobywczych z zakładów górniczych, z wykorzystaniem dodatku palonego wapna w ilości 4% w stosunku do masy produktu oraz 6% popiołu dennego, w którym odpady zawierające uwodniony muł węglowy poddaje się mieszanii i granulowaniu, znamienny tym, że odpady drobnoziarniste w postaci mułów węglowych, odpadów poflotacyjnych i/lub osadów z chodników wodnych o konsystencji placków mułowych, poddaje się granulacji w mieszalniku homogenizującym ciągłego działania, gdzie w pierwszym etapie rozluźnia się strukturę placków mułowych, po czym materiał o rozluźnionej strukturze kieruje się do mieszalnika intensywnego mieszania, w którym miesza się go ze spoiwem, którym jest wapno palone w postaci pylistej i/lub z dodatkiem popiołów dennych, natomiast w przypadku mieszaniny mułu węglowego z koncentratem flotacyjnym, do takiego składu dozjuje się podczas jego mieszania w mieszalniku homogenizującym 6% wapna palonego w postaci pylistej lub wysoko wapniowe popioły fluidalne w ilości 9% w stosunku do masy mieszaniny.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL 233844 sposób termicznej utylizacji odpadów komunalnych, przemysłowych lub szpitalnych, w którym odpady wprowadza się do obracanej z prędkością od 0,5 do 5 obr./min. komory obrotowej, gdzie przesypywane w czasie od 2 do 10 min. w kierunku okna wylotowego komory obrotowej poddawane są w atmosferze beztlenowej procesowi suszenia i pirolizy współprądowym strumieniem spalin o temperaturze z zakresu od 600 do 900°C, a powstały w komorze obrotowej karbonizat i popiół odprowadzany jest do utworzonego na spodzie, nad dnem dyszowym fluidalnej komory spalania, złoża fluidalnego, zaś powstały w komorze obrotowej gaz pirolityczny kierowany jest do fluidalnej komory spalania, w której ulega spaleniowi po wcześniejszym zmieszaniu z powietrzem wprowadzanym do fluidalnej komory spalania na dwóch poziomach jej osi pionowej, przy czym na poziomie niższym gaz pirolityczny mieszany jest z powietrzem pierwotnym, doprowadzonym w ilości od 30 do 50% ilości powietrza stechiometrycznego potrzebnego do spalania powstałych gazów pirolitycznych, a na poziomie wyższym z powietrzem wtórnym, doprowadzonym w ilości od

40 do 60% ilości powietrza stechiometrycznego potrzebnego do spalania wydzielonych gazów pirolitycznych, powstałe we fluidalnej komorze spalania spaliny kierowane są do komory separacji, a popiół z fluidalnej komory spalania odprowadza się do układu odprowadzania popiołu, charakteryzuje się tym, że powietrze pierwotne i powietrze wtórne, przed wprowadzeniem do fluidalnej komory spalania jest ogrzewane do temperatury w zakresie od 80 do 100°C poprzez przepuszczenie go przez kanał rekupeacyjny powietrza, utworzony wokół pobocznicy komory obrotowej, natomiast spaliny z fluidalnej komory spalania odprowadzane są do kotła odzysknicowego, a następnie do układu odpylania spalin. Przedmiotem wynalazku jest również instalacja do termicznej utylizacji odpadów komunalnych, przemysłowych lub szpitalnych.

Znany jest z europejskiego zgłoszenia opisu patentu nr EP0277017A3 sposób wytwarzania paliwa, do wykorzystania w celu spalania, np. w kotle w elektrowni, przez odpowiednie mieszanie cząstek polimerowych z ziarnami węgla do konsystencji ciastowatej. Paliwo może być następnie sproszkowane. Polimer jest usieciowanym, jonowym, syntetycznym materiałem.

Znany jest z niemieckiego zgłoszenia opisu patentu nr DE4301814A1 sposób spalania odpadów składających się głównie z tworzyw sztucznych, w szczególności odpadów PVC, znamienne tym, że odpady składające się głównie z tworzyw sztucznych są spalane w piecu obrotowym z dodatkiem co najmniej jednego mocno rozdrobnionego dodatku stałego, przy czym co najmniej jeden składnik ma, w porównaniu do temperatury topnienia tworzywa sztucznego, wyższą temperaturę topnienia.

Znany jest z europejskiego opisu patentu nr EP 3130849, który dotyczy tak zwanego paleniska z cyrkulującym złożem fluidalnym (CFBF – ang. Circulating Fluidized Bed Furnace) będącego częścią urządzenia z cyrkulującym złożem fluidalnym (CFBA – ang. Circulating Fluidized Bed Apparatus), którego główną częścią składową jest m.in. wspomniane palenisko CFBF, zwane również Reaktorem z Cyrkulującym Złożem Fluidalnym, zaprojektowane, jako zespół komory spalania, reaktor do spopielenia, kocioł, gazogenerator, generator pary, itp. jak ujawniono m.in. w opisie patentowym w US 6,802,890 B2. W typowym palenisku CFBF gaz (powietrze) przechodzi przez przepuszczalny podobny do rusztu obszar dolny paleniska (tak zwana komora wyrównawcza powietrza), który to ruszt (krata) podtrzymuje cyrkulujące złożo fluidalne z materiału sypkiego, tak zwany ładunek do spopielenia, przeważnie zawierający materiał podobny do paliwa, taki jak węgiel, piasek itp. W typowych zastosowaniach napowietrzanie odbywa się za pomocą odpowiednich dysz, zasilających powietrzem i/albo gazem.

Celem sposobu według wynalazku jest opracowanie wytworzenia materiału w postaci paliwa z mieszaniny mułu węglowego z polimerem, pochodzącym z recyklingu, w celu utylizacji termicznej metodą spalania w palenisku z cyrkulacyjną warstwą fluidalną.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania paliwa z poflotacyjnych odpadów węglowych w mieszaninie z polimerem pochodzącym z recyklingu charakteryzujący się tym, że sproszkowany poliamid 6 w ilości od 20% do 40% miesza z napełniaczem w postaci mułu węglowego w ilości od 60 do 80%, a następnie przesiewa i frakcje do 200  $\mu\text{m}$  miesza w mieszarce bębnowej w temperaturze od 240°C do 280°C i prasuje przy ciśnieniu od 35 MPa do 50 MPa aż do momentu uplastycznienia, i tak powstałe wypraski rozdrabnia się do wielkości ziaren nie większych niż 3 mm. Korzystnie stosuje się muł węglowy o wartości opałowej w stanie analitycznym co najmniej 15 MJ/kg, korzystnie w ilości 70%. Korzystnie prasowanie prowadzi się w czasie od 100 do 250 s korzystnie 180 s. Korzystnie rozdrabnianie prowadzi się w młynie wolnoobrotowym. Korzystnie napełniacz przed mieszaniem z poliamidem 6 jest mielony. Korzystnie sproszkowany poliamid 6 suszy się w temp. 80°C, mieszanie prowadzi się w temperaturze 260°C a prasowanie przy ciśnieniu 42 MPa. Otrzymane paliwo można spalać fluidalnie z wysokim zyskiem energetycznym.

Przykład. Sposób według wynalazku został wykorzystany do wytworzenia paliwa z wyprasek prasowniczych w celu spalania w palenisku z cyrkulacyjną warstwą fluidalną. Jako osnowy polimerowej do wytworzenia kompozytu użyto poprzemysłowego poliamidu-6 posiadającego temperaturę topnienia niższą od temperatury topnienia napełniacza. Jako napełniacz zastosowano wysuszony muł węglowy o wartości opałowej (w stanie analitycznym) 15 MJ/kg, zmielony w młynie wolnoobrotowym i przesiany na sitach z użyciem wytrząsarki oscylacyjnej do ziaren o frakcji poniżej 200  $\mu\text{m}$ . Muł węglowy miał skład (w stanie analitycznym): wilgoć (4,5%), części lotne (20,5%), popiół (39,4%), węgiel (40,1%), wodór (2,8%), azot (0,5%), siarka (0,7%). Uzyskany w ten sposób napełniacz w ilości 70% wag. zmieszano mechanicznie w mieszarce bębnowej z 30% wag. osnowy polimerowej w postaci proszku poliamidu-6 o frakcji ziaren do 200  $\mu\text{m}$ , i wartości opałowej (w stanie analitycznym) 28,6 MJ/kg. Uzyskaną w mieszarce bębnowej ujednorodnioną mieszaninę zasypiano do formy prasowniczej. W układzie formy ze

stemplem pod ciśnieniem 42 MPa z użyciem prasy nastąpiła homogenizacja składników w stanie plastyczno-płynnym osnowy polimerowej w temperaturze przetwórstwa poliamidu, poniżej wartości temperatury topnienia mułu węglowego. Układ grzejny formy ze względu na walcową konstrukcję sprzężony z układem pomiarowym zapewniał jednorodny rozkład temperatury o wartości 260°C. Paliwo kompozytowe uzyskano od momentu uplastycznienia materiału, do momentu otrzymania wypraski, w czasie 180 s. Następnie wypraski prasownicze rozdrobiono w młynie wolnoobrotowym do ziaren o frakcji do 3 mm. Gotowe paliwo w postaci ziaren z wyprasek prasowniczych mieszaniny mułu węglowego i poliamidu poddano spalaniu w laboratoryjnym stanowisku badawczym stanowiącym palenisko z warstwą fluidalną, w temperaturze 850°C, przy natężeniu strumienia sypkiego materiału warstwy fluidalnej, w postaci piasku kwarcowego, o uziarnieniu 100 – 160  $\mu\text{m}$ , wynoszącym 7  $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ . Specyfika spalania w palenisku z cyrkulacyjną warstwą fluidalną polega na unoszeniu paliwa w strumieniu materiału warstwy fluidalnej dzięki powietrzu napływającemu od dołu w komorze spalania, zderzeniach ziaren materiału warstwy fluidalnej z paliwem, a także ich cyrkulacji w konturze paleniska, co zapewnia wysoki stopień wypalenia paliwa. W sposobie spalania występują następujące po sobie etapy: nagrzewanie, wydzielanie wilgoci, odparowanie i spalanie części lotnych oraz wypalanie karbonizatu. Wysoka wartość opałowa składników wytworzonego paliwa w sposobie spalania sprawia, że ciepło odpadowe (ciepło spalin) może być odzyskane np. w celu wstępnego suszenia poliamidu i mułu węglowego dostarczonego bezpośrednio z kopalni.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania paliwa z poflotacyjnych odpadów węglowych w mieszaninie z polimerem pochodzącym z recyklingu, **znamienny tym**, że sproszkowany poliamid 6 poliamid 6 w ilości od 20% do 40% miesza się z napełniaczem w postaci mułu węglowego w ilości od 60 do 80%, a następnie przesiewa i frakcje do 200  $\mu\text{m}$  miesza w mieszarce bębnowej w temperaturze od 240°C do 280°C i prasuje przy ciśnieniu od 35 MPa do 50 MPa aż do momentu uplastycznienia, i tak powstałe wypraski rozdrabnia się do wielkości ziaren nie większych niż 3 mm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się muł węglowy o wartości opałowej w stanie analitycznym co najmniej 15 MJ/kg, korzystnie w ilości 70%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prasowanie prowadzi się w czasie od 100 do 250 s korzystnie 180 s.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdrabnianie prowadzi się w młynie wolnoobrotowym.
5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że napełniacz przed mieszaniem z poliamidem 6 jest mielony.
6. Sposób według zastrz. 1, lub 2 lub 5, **znamienny tym**, że sproszkowany poliamid 6 suszy się w temp. 80°C, mieszanie prowadzi się w temperaturze 260°C a prasowanie przy ciśnieniu 42 MPa.