

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **214925**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **393095**

(51) Int.Cl.
B03D 1/004 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **30.11.2010**

(54) **Sposób wykorzystania olejów po pirolizie odpadów organicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.06.2012 BUP 12/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.09.2013 WUP 09/13

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARBARA TORA, Kraków, PL
STANISŁAW BUDZYŃ, Kraków, PL
WIESŁAW ŻMUDA, Kraków, PL
PETER FECKO, Ostrava, CZ
VLASTIMIL KRIZ, Praga, CZ**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 214925 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykorzystania olejów po pirolizie odpadów organicznych takich jak biomasa pochodzenia roślinnego: liście zbóż, łupiny orzecha włoskiego, łupiny z cebuli, łupiny z fasoli, pestki z fasoli, makowiny, liście jabłoni.

Piroliza to rozkład biomasy lub innego paliwa stałego (drewna, węgla, odpadów organicznych) pod wpływem dostarczonego ciepła w atmosferze nieutleniającej. Produktami pirolizy są:

- frakcja gazowa, której podstawowymi składnikami są: H_2 , CH_4 , C_nH_m , CO_2 , CO ,
- frakcja ciekła, składająca się z wody, oleju i smoły,
- frakcja stała, karbonizat.

Na skład poszczególnych frakcji produktów pirolizy, jak również na ich uzysk wpływają takie czynniki jak czas i temperatura pirolizy, budowa reaktora, sposób przygotowania i podawania surowca, jego skład granulometryczny. Niższe temperatury procesu pirolizy oraz dłuższe czasy przebywania surowca w niskiej temperaturze sprzyjają powstawaniu większej ilości karbonizatu. Przy długich czasach pirolizy, powstające ciekłe produkty pirolizy ulegają karbonizacji wewnątrz materiału, zanim zdążą przejść do gazowej. Z kolei wysokie temperatury i krótsze czasy, w których przebywają produkty pirolizy sprzyjają uzyskiwaniu produktów ciekłych. Tym samym, regulując temperaturę i czas pirolizy można wpływać na ilość uzyskiwanych produktów ciekłych, jak również ich właściwości.

Jednym ze sposobów wzbogacania węgla kamiennego o drobnym uziarnieniu jest flotacja, czyli proces w którym wykorzystuje się właściwości hydrofobowe powierzchni wzbogacanego materiału. W celu zwiększenia hydrofobowości stosuje się odczynniki adsorbujące się na powierzchni ziarna węglowego. Substancje takie nazywane zbieraczami lub kolektorami są najczęściej substancjami węglowodorowymi np. ropa naftowa.

Z polskiego opisu patentowego 168996 znany jest środek do flotacji węgla, który składa się z 90-99% wagowych mieszaniny alkoholi dioksanowych i ich formali, zawierającej 1-8% wagowych, 1,3-dioksan-5-olu, 30-45% wagowych 1,4-dioksan-2-olu, 5-20% wagowych 1,4-dioksan-3-olu, 7-20% wagowych formalu, 1,4-dioksan-2-olu, 25-40% wagowych formali innych alkoholi dioksanowych, 2-10% wagowych mieszaniny alkoholu piranowego, metylobutanodiolu i dimetylodioksanu i stymulatora zawierającego 0,5-7% wagowych soli sodowej sulfobursztynianu 2-etyloheksylowego i/lub 0,5-4% wagowych alkoholu 2-etyloheksylowego.

Inny środek zawiera 0,5-3% wagowych estryfikowanego alkoholem n-butylovym bezwodnika maleinowego zamiast 0,5-4% wagowych alkoholu 2-etyloheksylowego.

Z innego polskiego opisu patentowego 172831 znany jest sposób selektywnej flotacji węgla, węgla półbitumicznego lub utlenionego węgla bitumicznego, zawartego w zawiesinie węglowej i złożu obejmuje etapy: dyspergowania środka powierzchniowo-czynnego w zawiesinie, pierwszego równowagowania zawiesiny tak, aby powierzchnie cząstek węgla zostały selektywnie otoczone środkiem powierzchniowo czynnym, tworząc aktywne cząstki węgla, dyspergowania oleju w zawiesinie, drugiego równowagowania zawiesiny tak, aby powierzchnie aktywnych cząstek węgla zostały selektywnie otoczone olejem tworząc zolejone cząstki węgla i flotację zolejonych cząstek węgla na powierzchnię zawiesiny, w celu oddzielenia ich od zawiesiny i złoża.

Kompozycja do flotacji węgla znana z polskiego opisu patentowego 176087 składa się z 53 do 97% masowych produktów naftowych wrzących w granicach temperatur 150 do 430°C, 1 do 15% masowych alkoholi alifatycznych zawierających 6 do 10 atomów węgla w cząsteczce, 1 do 20% masowych estrów kwasu ftalowego i alkoholi alifatycznych, zawierających 2 do 10 atomów węgla w cząsteczce i 1 do 12% masowych produktu etoksylacji parcjalnie hydrolizowanego oleju roślinnego o ilości grup etoksylovych od 12 do 20.

Sposób otrzymania kolektora do flotacji węgla znany z opisu 190492 polega na wycięciu w procesie rektyfikacji ropy naftowej o zawartości siarki od 0,51% do 2,0%) masowych: pierwszej frakcji o zakresie temperatur wrzenia od 170°C do 370°C i lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C od 2 do 6 mm²/s i zawartości siarki do 0,6% masowych oraz drugiej frakcji o zakresie temperatur wrzenia od 210°C do 480°C, lepkości kinematycznej w temperaturze 50°C nie niższej niż 5,5 mm²/s, zawartości siarki nie niższej niż 0,9% masowych i temperaturze krzepnięcia wyższej od 9°C. Drugą frakcję poddaje się procesowi odparafinowania niskotemperaturowego, w wyniku którego otrzymuje się filtrat o temperaturze krzepnięcia nie wyższej od 0°, lepkości kinematycznej w 50°C nie niższej niż 6 mm²/s i zawartości siarki nie niższej niż 0,9% masowych. Otrzymany filtrat miesza się w temperaturze

nie niższej niż 40°C w stosunku od 1:4 do 1:10 z pierwszą frakcją pochodzącą z destylacji atmosferycznej, po czym dodaje się depresatorów.

Znany z polskiego zgłoszenia P380796 środek do flotacji węgla składa się z 30 do 75 części masowych rafinowanego oleju naftowego o temperaturze wrzenia w granicach 180-390°C, 15 do 55 części masowych estrów metylowych i/lub etylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych, korzystnie kwasów oleju rzepakowego, oleju sojowego, oleju słonecznikowego, oleju gorczycznego, 5 do 20 części masowych alkoholu 2-etyloheksylowego i 0 do 10 części masowych substancji powierzchniowo czynnych stymulujących proces flotacji. Jako substancje stymulujące stosuje się etoksylované kwasy tłuszczowe roślinne i/lub tłuszcze roślinne i/lub alkohole tłuszczowe pochodzące z uwodornienia kwasów tłuszczowych roślinnych o liczbie HLB w granicach 7 do 15.

Z opisu patentowego 168945 znany jest środek do flotacji na bazie olejów z przeróbki ropy naftowej i węglowodorów alkiloaromatycznych, który zawiera 15 do 60 części masowych frakcji z destylacji ropy naftowej wrzącej w granicach 160°-360°C, 20 do 75 części masowych ekstraktu aromatycznego zawierającego powyżej 55% masowych węglowodorów aromatycznych o współczynniku załamania światła powyżej 1,53 i 2 do 40 części masowych pozostałości poddestylacyjnej po oddestylowaniu monoalkilobenzenu z produkcji alkilacji benzenu etylenem i/lub/ propylenem o temperaturze wrzenia powyżej 170°C.

Istota wynalazku polega na tym, że powstałe w trakcie pirolitycznego rozkładu odpadów organicznych oleje popirolityczne wprowadza się do zawiesiny węgla kamiennego w wodzie, jako odczynnik zbierający w procesie flotacji węgla, ilości d 50 g do 1000 g na tonę suchego węgla poddawanego flotacji.

Flotacja jest jedną z metod wzbogacania stosowaną do rozdziału bardzo drobnych ziarn mineralnych. Proces flotacji przeprowadza się w zawieszynie wodnej drobno zmielonego surowca mineralnego i polega na selektywnym przyczepianiu się rozpraszanych w tej zawieszynie pęcherzyków powietrza do wybranych ziarn mineralnych. Powstający agregat pęcherzyków powietrza - ziarno jest lżejszy od wody i wypływa na powierzchnię zawiesziny skąd może być zebrany w postaci piany. Olej popirolityczny spełnia funkcję kolektora. Odczynniki zbierające (zbieracze, kolektory po wprowadzeniu do zawiesziny flotacyjnej adsorbują się wybiórczo (selektywnie) na powierzchni ziaren tylko wybranych minerałów, hydrofobizując ich powierzchnię i w efekcie umożliwiają ich skuteczne wyniesienie do piany (wyflotowanie). Olej popirolityczny jest odczynnikiem niejonowym (apolarnym). W próbkach olejów popirolitycznych stwierdza się obecność wiązań nasyconych C-H. Stwierdza się również obecność grup C=O oraz związków aromatycznych.

Oleje popirolityczne są produktami odpadowymi pirolizy, ich zastosowanie do flotacji jest jedną z metod ich utylizacji.

P r z y k ł a d 1

Pirolizie poddano odpady organiczne, w skład których wchodziły łupiny z orzecha włoskiego, łupiny z fasoli. Szybkość ogrzewania odpadów wynosiła 5 K/min. Proces prowadzono przez 30 minut, a temperatura końcowa pirolizy wynosiła 900°C. Otrzymany olej popirolityczny wprowadzono, jako kolektor (zbieracz) do zawiesziny węgla kamiennego w wodzie w ilości 500 g na tonę suchej masy węgla. Flotację prowadzono w następujących warunkach:

- gęstość mętów 150 g/dm³, czas flotacji 5 minut, czas mieszania z odczynnikiem 1 minuta.

Zbieracz	Produkt flotacji	Wychód [%]	Zawartość popiołu [%]
Olej po pirolizie łupin z orzecha włoskiego	Koncentrat	19,17	8,7
	Odpady	80,83	13,12
	Nadawa	100	12,27
Olej po pirolizie pestek ze śliwek	Koncentrat	28,04	8,17
	Odpady	71,96	11,43
	Nadawa	100	10,52
Olej po pirolizie łusek z cebuli	Koncentrat	14,22	9,7
	Odpady	85,78	9,36
	Nadawa	100	9,41

Przykład 2

Pirolizie poddano makówki, łupiny cebuli, liście jabłoni. Uzyskany olej wykorzystano do flotacji węgla jako zbieracz, stosując go w mieszaninie z odczynnikiem flotacyjnym składającym się z oleju napędowego i di-2-etyloheksyleteru w stosunku masowym 9:1 (Montanol 551), w proporcji 1 :1. Flotacji poddano próbkę węgla kamiennego, ilość zastosowanego odczynnika zbierającego 450 g/Mg suchej masy węgla.

Flotację prowadzono w następujących warunkach: gęstość mętów 150 g/dm³, czas flotacji 5 minut, czas mieszania z odczynnikiem 1 minuta. Otrzymano następujące wyniki:

Zbieracz	Produkt flotacji	Wychód	Zawartość popiołu
Olej po pirolizie + Montanol 551 1:1	Koncentrat	95,85	10,53
	Odpady	4,15	78,32
	Nadawa	100	13,34
Olej po pirolizie + Montanol 551 1:1	Koncentrat	93,7	9,35
	Odpady	6,3	79,37
	Nadawa	100	13,76
Olej po pirolizie + Montanol 551 1:1	Koncentrat	92,01	10,91
	Odpady	7,99	55,57
	Nadawa	100	14,48

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wykorzystania olejów po pirolizie odpadów organicznych, **znamienny tym**, że powstałe w trakcie pirolitycznego rozkładu odpadów organicznych oleje popirolityczne wprowadza się do zawiesiny węgla kamiennego w wodzie, jako odczynnik zbierający w procesie flotacji węgla, ilości od 50 g do 1000 g na tonę suchego węgla poddawanego flotacji.