

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243219 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434578**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.10 BUP 02/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.17 WUP 29/2023**

(51) MKP:

A62D 3/38 (2007.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/20 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

ANWIL SPÓŁKA AKCYJNA, Włocławek, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAREK KAŻMIERCZAK, Łódź, PL

ANDRZEJ ŁĄCZKOWSKI, Włocławek, PL

MAŁGORZATA SZYŃKOWSKA, Łódź, PL

ANDRZEJ ŻARCZYŃSKI, Justynów, PL

MARCIN ZABOROWSKI, Krzywiec, PL

RADOSŁAW CIESIELSKI, Grzybów, PL

ADAM KĘDZIORA, Sieradz, PL

(74) Pełnomocnik:

Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających organiczne związki chloru

PL 243219 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających organiczne związki chloru.

Stosowany obecnie w przemyśle sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających organiczne związki chloru polega na utlenieniu tych związków powietrzem bez użycia katalizatora w temperaturze około 1350°C, w piecach ogrzewanych najczęściej gazem ziemnym, w czasie minimum 2,5 s, przy stężeniu tlenu poniżej 6% i gwałtownym schłodzeniu produktów reakcji w celu uniemożliwienia ponownej syntezy dioksyn.

Z opisu patentowego PL 226189 jest znany sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających organiczne związki chloru, polegający na tym, że odpady w pierw utlenia się wstępnie tlenem lub powietrzem w temperaturze 200 – 1000°C w czasie 0,2 – 100 s, a następnie produkty wstępnego utlenienia poddaje się dalszemu utlenieniu w reaktorze kontaktowym w temperaturze 250 – 650°C w obecności katalizatora w czasie 0,1 – 2,5 s, zaś chlorowodór powstający w wyniku utlenienia organicznych związków chloru odzyskuje się. Stosuje się katalizator zawierający 0,05 do 5% wagowych platyny oraz ewentualnie dodatek co najmniej jednego innego składnika aktywnego, jak rod, pallad, kobalt, miedź, żelazo, chrom, mangan, w ilości 0,05 do 5% wagowych w stosunku do masy katalizatora w przypadku metali szlachetnych lub w ilości 0,5 – 70% wagowych w przypadku metali pospolitych, a także ewentualnie dodatek co najmniej jednego składnika nieaktywnego, jak glin, cyrkon, cer, w ilości 0,1 – 74% wagowych w stosunku do całkowitej masy katalizatora. Katalizator jest umieszczony na nośniku granulowanym lub monolitycznym i stanowi złożę stacjonarne, ruchome lub fluidalne.

W opisie patentowym PL 230240 ujawniono sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających organiczne związki chloru, w drodze utleniania powietrzem lub tlenem, który polega na wstępnym utlenieniu odpadów w temperaturze 250 – 1000°C, przy czym odpadów gazowych oraz ciekłych całkowicie odparowujących w czasie 0,2 – 100 s, zaś odpadów stałych i pozostałych ciekłych w czasie do 1 godziny, a następnie dalszym ich utlenieniu w temperaturze 250 – 700°C w czasie 0,1 – 5 s w obecności katalizatora stanowiącego złożę stacjonarne, ruchome lub fluidalne – katalizatora tlenkowego w postaci tlenku lub mieszaniny tlenków metali, jak kobalt, miedź, żelazo, chrom, wanad, wolfram, mangan, cynk, ewentualnie zawierającego dodatek co najmniej jednego składnika nieaktywnego, jak glin, cyrkon, krzem, węgiel, przy czym tlenki metali stosuje się w ilości 0,5 – 100% wagowych całkowitej masy katalizatora, zaś składniki nieaktywne w ilości do 99,5% wagowych całkowitej masy katalizatora.

Ciepło reakcji utleniania odzyskuje się i wykorzystuje na przykład do produkcji pary.

Z opisu zgłoszenia patentowego P. 417396 znany jest sposób termicznej utylizacji odpadów syntetycznych, w tym tworzyw sztucznych, zawierających znaczne ilości chloru – (powyżej 1%), który charakteryzuje się tym, że rozdrobnione do wymiarów poniżej 100 mm odpady wprowadza się do komory obrotowej, w której odchlorowuje się je w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 250 – 350°C.

Wydzielany z odpadów chlorowodorowy gaz pirolityczny wprowadza się do kanału wychładzania, w którym schładza się go do temperatury poniżej 100°C. Następnie schłodzony chlorowodorowy gaz pirolityczny kieruje się do komory adsorpcji chlorowodoru, w której rozpylany dyszami gazowymi natryskiwany jest wodnym roztworem chlorku lub węglanu wapnia, a adsorbujące chlorowodór kropelki natryskiwanego roztworu, odparowuje się. Powstała w komorze obrotowej wstępnego odgazowania fazę stałą odpadów transportuje się do komory obrotowej końcowego odgazowywania, w której prowadzi się proces ich pirolizy w temperaturze 800 – 900°C. Powstały w komorze obrotowej końcowego odgazowania gaz pirolityczny i popiół denny kieruje się do komory fluidalnej, w której spala się je, przy czym temperaturę spalania gazu pirolitycznego utrzymuje się w zakresie do 1250°C a wytworzone w komorze fluidalnej spaliny kieruje się do kotła odzysknicowego, w którym oddają ciepło znajdującym się w nim powierzchniom ogrzewalnym.

Sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających organiczne związki chloru, polegający na utlenieniu tych odpadów powietrzem lub tlenem, najpierw na utlenieniu wstępnym w temperaturze 160 – 1000°C, a następnie na dalszym ich utlenieniu w temperaturze 250 – 650°C w reaktorze kontaktowym w obecności katalizatora, **według wynalazku** polega na tym, że utlenienie wstępne odpadów prowadzi się w czasie 0,1 – 15 s, natomiast dalsze utlenienie w czasie 0,05 – 5 s w obecności katalizatora zawierającego warstwę czynną z tlenku glinu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z domieszką co najmniej jednego tlenku z grupy tlenków obejmującej tlenek cyrkonu ZrO_2 , tlenek wanadu V_2O_5 i tlenek żelaza Fe_2O_3 , przy czym tlenek cyrkonu ZrO_2 stosuje się w ilości do 50% wagowych masy tlenku glinu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zaś tlenki wanadu V_2O_5 i żelaza Fe_2O_3 w ilości do 20% wagowych masy katalizatora.

Sposób według wynalazku dzięki stosowaniu tlenków metali występujących w katalizatorach, a także skracaniu czasu wstępnego utleniania umożliwia przekształcenie organicznego odpadu zawierającego chlor w surowiec do syntez chemicznych, zwłaszcza w tlenek węgla i formaldehyd.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

Do reaktora wstępnego o temperaturze 160°C wprowadzono roztwór wodny wodzianu chloralu o stężeniu 50 g/l z natężeniem 28 g/h oraz powietrze z natężeniem 410 l/h. W czasie 0,15 s przebywania w nim mieszaniny miało miejsce odparowanie i wstępne utlenienie roztworu. Następnie mieszaninę gazową tłoczono do reaktora kontaktowego, w którym umieszczono monolityczny nośnik kordierytowy z warstwą aktywną zawierającą $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z domieszką ZrO_2 użytego w ilości 5% masy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Utlenianie w reaktorze prowadzono w temperaturze 475°C przy czasie kontaktu 0,36 s. Sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego w tlenek węgla i formaldehyd wynosił 59,3%, a sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji był równy 96,0%. Utlenienie w reaktorze kontaktowym w obecności tego samego katalizatora, ale w temperaturze 525°C pozwoliło uzyskać sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego 60,3% oraz sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji równy 100%.

Przykład 2

Do reaktora wstępnego o temperaturze 160°C wprowadzono roztwór wodny wodzianu chloralu o stężeniu 50 g/l z natężeniem 28 g/h oraz powietrze z natężeniem 280 l/h. W czasie 0,20 s przebywania w nim mieszaniny miało miejsce odparowanie i wstępne utlenienie roztworu. Następnie mieszaninę gazową tłoczono do reaktora kontaktowego, w którym umieszczono monolityczny nośnik kordierytowy z warstwą aktywną zawierającą $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z domieszką ZrO_2 użytego w ilości 5% masy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz domieszką Fe_2O_3 użytego w ilości 1% w stosunku do masy katalizatora. Utlenianie w reaktorze prowadzono w temperaturze 400°C przy czasie kontaktu 0,36 s. Sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego w tlenek węgla wynosił 52%, a sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji był równy 83,5%. Utlenienie w reaktorze kontaktowym w obecności tego samego katalizatora, ale w temperaturze 475°C pozwoliło uzyskać sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego w tlenek węgla 38% oraz sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji równy 97%. Utlenienie w reaktorze kontaktowym w obecności tego samego katalizatora, ale w temperaturze 550°C pozwoliło uzyskać sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego w tlenek węgla równy 45% oraz sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji równy 86,5%.

Przykład 3

Do reaktora wstępnego o temperaturze 160°C wprowadzono roztwór wodny chlorohydryny propylenowej o stężeniu 50 g/l z natężeniem 28 g/h oraz powietrze z natężeniem 280 l/h. W czasie 0,20 s przebywania w nim mieszaniny miało miejsce odparowanie i wstępne utlenienie roztworu. Następnie mieszaninę gazową tłoczono do reaktora kontaktowego, w którym umieszczono monolityczny nośnik kordierytowy z warstwą aktywną zawierającą $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z domieszką ZrO_2 użytego w ilości 5% masy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz domieszką Fe_2O_3 użytego w ilości 1% w stosunku do masy katalizatora. Utlenianie w reaktorze prowadzono w temperaturze 350°C przy czasie kontaktu 0,36 s. Sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego w tlenek węgla i formaldehyd wynosił 53%, a sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji był równy 95%. Utlenienie w reaktorze kontaktowym w obecności tego samego katalizatora, ale w temperaturze 550°C pozwoliło uzyskać sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego równy 76% oraz sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji równy 100%.

Przykład 4

Do reaktora wstępnego o temperaturze 160°C wprowadzono roztwór wodny chlorohydryny propylenowej o stężeniu 2,6 g/l z natężeniem 32,5 g/h oraz powietrze z natężeniem 200 l/h. W czasie 0,30 s przebywania w nim mieszaniny miało miejsce odparowanie i wstępne utlenienie roztworu. Następnie mieszaninę gazową tłoczono do reaktora kontaktowego, w którym umieszczono monolityczny nośnik kordierytowy z warstwą aktywną zawierającą $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z domieszką V_2O_5 użytego w ilości 5% masy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Utlenianie w reaktorze prowadzono w temperaturze 450°C przy czasie kontaktu 0,36 s. Sumaryczny stopień przemiany węgla organicznego w tlenek węgla i formaldehyd wynosił 94%, a sumaryczny stopień przemiany chloru organicznego w HCl i Cl_2 w produktach reakcji był równy 98%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających organiczne związki chloru, polegający na utlenieniu tych odpadów powietrzem lub tlenem, najpierw na utlenieniu wstępnym w temperaturze 160 – 1000°C, a następnie na dalszym ich utlenianiu w temperaturze 250 – 650°C w reaktorze kontaktowym w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że utlenienie wstępne odpadów prowadzi się w czasie 0,1 – 15 s, natomiast dalsze utlenienie w czasie 0,05 – 5 s w obecności katalizatora zawierającego warstwę czynną z tlenku glinu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z domieszką co najmniej jednego tlenku z grupy tlenków obejmującej tlenek cyrkonu ZrO_2 , tlenek wanadu V_2O_5 i tlenek żelaza Fe_2O_3 , przy czym tlenek cyrkonu ZrO_2 stosuje się w ilości do 50% wagowych masy tlenku glinu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zaś tlenki wanadu V_2O_5 i żelaza Fe_2O_3 w ilości do 20% wagowych masy katalizatora.