

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237743**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426648**

(51) Int.Cl.
C10B 49/16 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.08.2018**

(54)

Sposób termicznej utylizacji odpadów ciekłych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.02.2020 BUP 05/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.05.2021 WUP 10/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

WITOLD ŻUKOWSKI, Kraków, PL
ZBIGNIEW WZOREK, Niepołomice, PL
GABRIELA BERKOWICZ, Kraków, PL
PRZEMYSŁAW MIGAS, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Andrzej Stachowski

PL 237743 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób termicznej utylizacji odpadów ciekłych, a zwłaszcza produktów ropopochodnych i odpadowej gliceryny z procesu wytwarzania biopaliw, na drodze ich spalania w reaktorze ze złożem fluidalnym.

Problem utylizacji palnych odpadów ciekłych dotyczy całego świata. Jedną z najbardziej rozpo-
wszechnionych, a jednocześnie najbardziej niebezpiecznych dla środowiska cieczy odpadowych, sta-
nowi grupa olejów przepracowanych, obejmujących oleje silnikowe, przekładniowe, transformato-
rowe, itp.

Niewłaściwe postępowanie z olejami może spowodować skażenie gleby, a także zatrucie wód
gruntowych i powierzchniowych. Szacuje się, że 1 kg zużytego oleju czyni 5 mln litrów wody niezdatną
do picia.

Wykorzystanie oleju przepracowanego jako paliwa jest najtańszą metodą jego utylizacji. Wiąże
się jednak z emisją zanieczyszczeń takich jak tlenek węgla (CO), tlenki siarki (SO_x), tlenki azotu (NO_x),
cząstki stałe (PM), związki organiczne czy gazy cieplarniane.

Z praktyki przemysłowej wiadomo, że spalanie cieczy odpadowych odbywa się zwykle w piecach
obrotowych, często w wyniku współspalania z innymi odpadami przemysłowymi. Powszechne jest rów-
nież spalanie olejów odpadowych w piecach cementowych.

Aby zapewnić wydajne i czyste spalanie konieczne jest jednak odpowiednie rozpylenie oleju.
W celu obniżenia jego lepkości zakłady utylizujące zużyty olej stosują często wstępne podgrzewanie
oleju. W niektórych technologiach obniżenie lepkości frakcji ciekłej uzyskuje się na drodze mieszania
z innymi cieczami palnymi, np. rozpuszczalnikami.

Większość znanych z literatury patentowej rozwiązań dotyczących spalania ciekłego paliwa jakim
jest odpadowy olej (m.in. opisy US 5058512, US 9033698) dotyczy konstrukcji palników, dysz rozpyla-
jących z zewnętrznym i wewnętrznym mieszaniem, systemów zawracania ciepła do ogrzewania odpa-
dowej cieczy.

Jednakże, podgrzewanie przepracowanego oleju prowadzi zwykle do powstawania osadów wtór-
nych, osadzających się na powierzchniach wymienników ciepła. Zdarza się również, że wytrącony osad
zacierza elementy instalacji, takie np. jak: dysze palnika, dysze rozpylające, komorę spalania.

Za równie trudny do zagospodarowania jak oleje przepracowane odpad ciekły należy uznać gli-
cerynę techniczną, pochodzącą głównie z produkcji biopaliw, tzw. biodiesla.

Problem z zagospodarowaniem odpadowej gliceryny narasta, w związku z rozwojem technologii
produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) na drodze transestryfikacji olejów roślin-
nych tzw. biodiesla (na 1 t wyprodukowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymuje się
około 200 kg tzw. frakcji glicerynowej, w której 80–110 kg stanowi surowa gliceryna).

Wysoka wartość opałowa odpadowej gliceryny (ponad 16,5 MJ/kg) sprawia, że jej spalanie może
być pożądaną formą utylizacji tego odpadu, tym bardziej, że koszty oczyszczania odpadowej gliceryny
są wysokie.

Problem stanowi jednak stosunkowo wysoka temperatura zapłonu gliceryny (rzędu 178°C dla
gliceryny technicznej) oraz wysoka lepkość (1,5 Pa·s w 20°C), co powoduje, że spalanie gliceryny
w znanych instalacjach przemysłowych jest znacznie utrudnione.

Znane ze zgłoszenia patentowego US 20080305445 rozwiązanie dotyczące spalania gliceryny
rozwiązuje problem wysokiej temperatury zapłonu gliceryny przez wcześniejsze ogrzewanie urządzenia
do spalania do temp. przynajmniej 370°C. Przestrzeń komory palnikowej podgrzewa się za pomocą
grzałki elektrycznej lub z wykorzystaniem paliw klasycznych, np. gaz ziemny czy oleje opałowe. Obni-
żenie lepkości gliceryny uzyskuje się na drodze jej wcześniejszego podgrzewania. Gorącą glicerynę
rozpyla się za pomocą systemu dysz.

Dodatkowym problemem, pojawiającym się przy spalaniu gliceryny, jest prędkość powietrza spa-
lania wytwarzana przez konwencjonalne palniki, która przekracza prędkość propagacji płomienia mie-
szaniny powietrze-gliceryna. W celu zwiększenia prędkości propagacji płomienia, glicerynę można mie-
szać z alkoholem, jednak koszt alkoholu powoduje, że cały proces staje się wtedy nieopłacalny. Z opisu
US 20080305445 znane jest też zastosowanie palników wirowych i cyklonowych komór spalania. Stwo-
rzenie złożonych wirowych warunków przepływu powietrza i termicznego sprzężenia zwrotnego w urzą-
dzeniu do spalania rozwiązuje problem odpowiedniego czasu przebywania reagentów, zapewniającego
całkowite spalanie ciekłego paliwa.

Obok typowych zagrożeń emisyjnych, dodatkowo ważną kwestią dotyczącą termicznej degradacji gliceryny w płomieniu jest możliwość powstawania akroleiny, która jest toksyczna nawet przy niewielkich stężeniach (rzędu 2 ppm).

Według aktualnego stanu techniki, spalanie cieczy odpadowych wymaga rozwiązania szeregu problemów technicznych, związanych z ich rozpyleniem oraz z przewyciężeniem problemów środowiskowych, związanych z emisją gazów cieplarnianych, NO_x i produktów niepełnego spalania.

Rozwiązanie będące przedmiotem niniejszego wynalazku, całkowicie omija problemy właściwego rozpylania spalanej cieczy, bazując na przeprowadzaniu termicznej degradacji cieczy w pseudociekłej przestrzeni reakcyjnej zwanej złożem fluidalnym, z wykorzystaniem złoża o niskiej gęstości pozornej. Proces intensywnego mieszania zachodzący wewnątrz złoża fluidalnego może zapewnić obok wyrównania temperatury procesu spalania i równomiernego dostępu do czynnika utleniającego, wystarczające rozbitcie płynnej masy spalanej cieczy.

Jednak w klasycznych systemach fluidalnych, ciecze są współspalane z materiałem stałym lub gazowym. Proces spalania fluidalnego samej cieczy nie został jak dotąd opracowany na skalę przemysłową, a większość eksperymentów dotyczących spalania cieczy w złożu fluidalnym uznano za nieudane.

Kiedy ciecz dozowano bezpośrednio do złoża obserwowano ogrzewanie linii transportowej, a w konsekwencji zatykanie dyszy podającej karbonizatem. Obserwowano również efekt aglomeracji złoża.

Z kolei, podczas dozowania cieczy w przestrzeń nad złożem, obserwowano głównie zjawisko spalania nadzłożowego, charakteryzującego się niejednorodną temperaturą, słabym wymieszaniem z czynnikiem utleniającym, a w konsekwencji powstawaniem znacznej ilości produktów niepełnego spalania.

Okazało się, że ograniczenie zjawiska spalania nadzłożowego cieczy możliwe jest poprzez znalezienie właściwego materiału tworzącego złożo fluidalne a także parametrów procesu dla takiego złoża.

Wiadomo, że zazwyczaj jako materiał tworzący złożo stosowane są piasek, tlenki glinu lub wapień (gęstość jaka pozorna na poziomie $1,4 \text{ kg/dm}^3$). Materiały te posiadają wymagane wytrzymałości termiczne i mechaniczne, lecz jednak nawet przy burzliwej fluidyzacji, żaden z tych materiałów nie jest w stanie stworzyć złoża o gęstości mniejszej lub porównywalnej z gęstością olejów czy gliceryny.

W konsekwencji ciecze wprowadzone od góry złoża, zatrzymują się na powierzchni emulsji fluidalnej, na której zachodzi ich termiczny rozkład.

Niedogodność powyższą eliminuje sposób według wynalazku, w którym do spalania ciekłych materiałów palnych w złożu fluidalnym jako materiał tworzący złożo w reaktorze fluidalnym stosuje się materiał o niskiej gęstości pozornej, poniżej $1,0 \text{ kg/dm}^3$, taki jak cenosfery.

Cenosfery są materiałem odpadowym powstającym m.in. podczas spalania węgla. Cenofery to sfery glinokrzemianowe wypełniona gazami. Najważniejsze z cech cenosfer to: niska gęstość pozorna, wysoka wytrzymałość termiczna i mechaniczna. Chemiczne właściwości cenosfer sprawiają, że są objęte chemicznie.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób termicznej utylizacji odpadów ciekłych w złożu fluidalnym, z użyciem powietrza jako gazu fluidyzującego i dozowaniem odpadów ciekłych w przestrzeń nad złożem, charakteryzuje się tym, że jako złożo stosuje się materiał cenosferowy o gęstości pozornej do 1 g/cm^3 , o nienaruszonych, niepołamanych, nieperforowanych ściankach i wielkości ziaren od 0,10 do 0,80 mm, korzystnie od 0,25 do 0,30 mm. Jako złożo stosuje się cenosferowy materiał z energetyki przemysłowej lub cenosferowy materiał syntetyczny. Podczas procesu utylizacji utrzymuje się temperaturę w złożu w przedziale 400 do 1000°C , a korzystnie 600 do 800°C . Korzystnie, jako złożo stosuje się cenosferowy materiał z energetyki przemysłowej lub syntetyczny, o ziarnach z naniesioną warstwową katalityczną, korzystnie tlenku żelaza, o wielkości ziaren od 0,10 do 0,50 mm, przy czym podczas procesu temperaturę w złożu utrzymuje się w granicach od 400 do 700°C .

Podstawową zaletą sposobu według wynalazku, jest to, że krople ciekłego odpadu palnego, wprowadzone do przestrzeni nad złożem fluidalnym, całkowicie zanurzają się w złożu, przez co spalanie zachodzi w złożu w warunkach optymalnych, w pęcherzach, w wyniku samoistnego zapłonu lub propagacji płomienia między pęcherzami.

Ponadto, czas przebywania reagentów w złożu fluidalnym może być łatwo kontrolowany poprzez regulację wysokości złoża oraz natężenie przepływu czynnika fluidalnego. Izotermiczność złoża fluidalnego pozwala na prowadzenie procesu spalania w stosunkowo niskiej temperaturze, co przy nadmiarze powietrza ogranicza powstawanie tlenków azotu oraz CO.

Wynalazek w kilku przykładach realizacji objaśniono poniżej.

P r z y k ł a d 1

Złoże o niskiej gęstości pozornej w postaci nieuszkodzonych cenosfer wydzielono z materiału cenosferowego za pomocą techniki gotowania w wodzie.

Wydzielony materiał, charakteryzujący się gęstością mniejszą od gęstości wody, suszono przez 2 h w 105°C, a następnie przesiano przez układ sit wydzielając frakcję sfer o wielkości ziaren; 0,25–0,30 mm. 300 g wyizolowanych cenosfer umieszczono w przepływowym reaktorze rurowym o średnicy 96 mm. Materiał cenosferowy wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza o natężeniu 30 L/min, płynącego od dołu reaktora. Uzyskane złoże fluidalne podgrzano do temperatury 700°C. Wolną przestrzeń u wylotu reaktora, wprowadzono kroplami próbkę 351 mg gliceryny. Stwierdzono, że 88% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu spalaniu. Pozostały węgiel uległ konwersji do CO i związków organicznych, w ilościach odpowiednio 6% mas. i 6% mas.

P r z y k ł a d 2

Fluidalne złoże cenosferowe, jak w przykładzie 1, ogrzano do temperatury 600°C. Do złoża wprowadzono kroplami próbkę ciekłej parafiny o masie 245 mg. Stwierdzono, że zawarty w próbce węgiel w 71% mas. uległ spalaniu do CO₂. Pozostały węgiel uległ konwersji do CO i zw. organicznych w ilościach odpowiednio 11 i 10% mas. węgla zawartego w próbce.

P r z y k ł a d 3

Do fluidalnego złoża cenosferowego, jak w przykładzie 1, ogrzanego do 700°C, wprowadzono kroplami próbkę odpadowego oleju maszynowego o masie 141 mg. Odpowiednio 84% mas. i 10% mas. zawartego w próbce węgla uległo spalaniu do CO₂, CO. Pozostałe 6% mas. węgla zostało w organicznych produktach procesu.

P r z y k ł a d 4

300 g cenosfer, wyodrębnionych z materiału cenosferowego przesianego przez układ sit, jak w przykładzie 1, umieszczono w rurowym reaktorze przepływowym osadzonym na trójszyjnej kolbie okrągłodennej. Jednym z tubusów bocznych kolby wprowadzano do układu CO₂. Przepływ CO₂ ustawiono tak aby zapewnić stabilną fluidyzację umieszczonych w reaktorze cenosfer. Sfluidyzowane cenofery ogrzano do temperatury 180°C. Drugim tubusem bocznym wprowadzono do kolby okrągłodennej 78,5 cm³ pentakarbonylku żelaza. Powstałe opary karbonylku porywane przez strumień CO₂ kierowane były na gorące złoże, gdzie momentalnie ulegały rozkładowi. Fluidyzacja zapewniła równomierne nałożenie żelaza. Osiągnięto 99% wydajność nakładania żelaza na cenofery uzyskując materiał cenosferowy zawierający 10% masowo Fe. Pokryte żelazem cenofery wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza i ogrzano do temperatury 600°C. Po kilku minutach nastąpiło całkowite utlenienie żelaza do Fe₂O₃.

300 g cenosfer pokrytych Fe₂O₃ (12,5% mas.) o uziarnieniu 0,25–0,3 mm umieszczono w rurowym reaktorze przepływowym o średnicy 96 mm. Materiał wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza płynącego od dołu reaktora o natężeniu 30 L/min. Uzyskane złoże fluidalne podgrzano do temperatury 500°C. Wolną przestrzeń u wylotu reaktora, wprowadzono kroplami próbkę gliceryny o masie 274 mg. W ciągu kilku sekund próbka uległa całkowitemu wypaleniu. 92% mas. węgla zawartego w próbce uległo spalaniu do CO₂. Po 4% mas. węgla uległo konwersji zarówno do CO jak i do zw. organicznych.

P r z y k ł a d 5

Fluidalne katalityczne złoże cenosferowe, jak w przykładzie 4, ogrzano do temperatury 400°C. Wolną przestrzeń od góry reaktora wkroplono próbkę parafiny ciekłej o masie 227 mg. Stwierdzono że 80% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu spalaniu. Odpowiednio 9% mas. i 11% mas. węgla uległo konwersji do CO i zw. organicznych.

P r z y k ł a d 6

Fluidalne katalityczne złoże cenosferowe, jak w przykładzie 4, ogrzano do temperatury 700°C. Wolną przestrzeń od góry reaktora wkroplono próbkę odpadowego oleju maszynowego o masie 201 mg. Stwierdzono że 95% mas. węgla zawartego w próbce uległo spalaniu do CO₂. W CO i zw. organicznych pozostało odpowiednio 4% mas. i 1% mas.

W złożu fluidalnym utworzonym z cenosfer pokrytych warstwą katalityczną zaobserwowano spadek zawartości produktów niepełnego spalania w gazach odlotowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób termicznej utylizacji odpadów ciekłych w złożu fluidalnym, z użyciem powietrza jako gazu fluidyzującego i dozowaniem odpadów ciekłych w przestrzeń nad złożem, **znamienny tym**, że jako złożo stosuje się materiał cenosferowy o gęstości pozornej do 1 g/cm^3 , o nienaruszonych, niepołamanych, nieperforowanych ściankach i wielkości ziaren od 0,10 do 0,80 mm, korzystnie od 0,25 do 0,30 mm, przy czym podczas procesu utylizacji utrzymuje się temperaturę, w złożu w przedziale 400 do 1000°C , a korzystnie 600 do 800°C .
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako złożo stosuje się cenosferowy materiał z energetyki przemysłowej.
3. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako złożo stosuje się cenosferowy materiał syntetyczny.
4. Sposób wg zastrz. 1 albo 2 albo 3, że jako złożo stosuje się materiał cenosferowy o ziarnach z naniesioną warstwową katalityczną, korzystnie tlenku żelaza, o wielkości ziaren od 0,10 do 0,50 mm, przy czym podczas procesu temperaturę w złożu utrzymuje się w granicach od 400 do 700°C .