

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235208**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410551**

(22) Data zgłoszenia: **15.12.2014**

(51) Int.Cl.

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

(54) **Sposób oczyszczania gazów procesowych pochodzących z pirolizy zużytych opon**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

28.09.2015 BUP 20/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MIECZYŚŁAW GOSTOMCZYK, Wrocław, PL

MARIA JĘDRUSIK, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Halina Winohradnik

PL 235208 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów procesowych, pochodzących z pirolizy zużytych opon, emitowanych w procesie spalania frakcji gazowej.

Zużyte opony pojazdów i inne materiały gumowe w ostatnich latach stały się głównym problemem środowiskowym, ponieważ zmniejsza się dostępna powierzchnia do składowania i przechowywania odpadów, a materiał ten nie podlega łatwej biodegradacji. Wyrzucanie opon samochodowych na wysypiska śmieci uznaje się powszechnie za znaczące marnotrawienie nadającego się do powtórnego przetworzenia surowca. Spalanie materiału do popiołu w specjalnych instalacjach do spalania wytwarza niebezpieczne dla środowiska substancje, takie jak zawierające siarkę kwasy i inne gazy o zapachu paliwa. Od wielu lat opracowywane są sposoby powtórnego przetwarzania opon samochodowych, polegające na pirolizie czyli termicznej destylacji lub rozkładzie substancji, zwłaszcza zawierających węglowodory, która prowadzona jest bez dostępu tlenu w temperaturze pomiędzy 500°C i 800°C, w wielkim reaktorze w postaci pieca do zgazowywania. Powstające w wyżej wymienionych procesach gazy, zawierające oprócz SO₂ i NO_x węglowodory i metale ciężkie w formie drobnych pyłów lub par, najczęściej spala się bez wykorzystania energii i niestety związkami toksycznymi, emitowanymi w spalinach, zanieczyszcza się atmosferę. Stosowanie filtrów wypełnionych węglem aktywnym, do usuwania węglowodorów i metali ciężkich, jest wprawdzie skutecznym sposobem usuwania zanieczyszczeń, ale koszt węgla aktywnego jest wysoki. Dodatkowym utrudnieniem jest to, że zdolność adsorpcyjna kolumny z węglem aktywnym dość często ulega wyczerpaniu lub zablokowaniu pyłem, skutkując wzrostem emisji zanieczyszczeń.

Jedną z przyczyn ograniczających stosowanie pirolizy do recyklingu opon gumowych są wysokie koszty budowy instalacji oczyszczających gazy, a ceny produktów, odzyskiwanych ze zużytych opon nie rekompensują poniesionych wydatków. Produkt powstały z wtórnego przerobu opon poprzez pirolizę zawiera 20% oleju, 25% gazu, około 15% stali i innych materiałów, wraz z około 40% węgla. Ponadto trudne do przyjęcia z ekologicznego punktu widzenia jest niewykorzystanie odpadowego gazu palnego. Znane są rozwiązania, w których gazem tym napędzono silniki, połączone z generatorem do wytwarzania energii elektrycznej, ale po uwzględnieniu sprawności konwersji, strat ciepła z ogrzanego silnika oraz konieczności jego chłodzenia zysk okazał się niewielki.

Stosowane są też rozwiązania, w których ogrzewa się odpady opon recykulowanym gazem pirolitycznym, który po ogrzaniu kieruje się przez odpady, po czym skrapla się czynniki podlegające kondensacji i usuwa z gazu płynną frakcję.

Zgodnie ze sposobem odzyskiwania węgla i mieszaniny węglowodorów ze zużytych opon znanym z patentu PL 195 737, rozdrobniony materiał poddawany pirolizie w reaktorze, ogrzewa się do temperatury pirolizy przez recyrkulację uprzednio wytworzonego i ogrzanego gazu pirolitycznego, który przeprowadza się przez materiał, a otrzymany na tej drodze gaz pirolityczny poddaje się kondensacji w kondensatorze połączonym z reaktorem. Natomiast część gazu pirolitycznego, który nie ulega kondensacji w kondensatorze, ogrzewa się do uprzednio zadanej temperatury i kieruje się do recyrkulacji w obwodzie przez reaktor w celu ogrzania umieszczonego w nim materiału odpadowego.

Sposób recyklingu opon samochodowych według patentu PL 217 003 polega na tym, że do zamkniętego hermetycznego aparatu wprowadza się opony samochodowe, które ogrzewa się przy pomocy przepływającego wymiennika ciepła do temperatury 450–600°C. Ogrzane opony samochodowe zwęglają się i oddziela uzyskany aktywny węgiel od elementów metalowych. Powstające w wyniku pirolizy gazowe węglowodory chłodzi się chłodnicami wodnymi umieszczonymi wewnątrz hermetycznego aparatu. Uzyskane ciekłe węglowodory w postaci frakcji olejowych poprzez zamknięcie hydrauliczne odprowadza się do zbiorników olejowych. Nieskroplone gazowe węglowodory jako gaz palny przy pomocy sprężarki poprzez zaniknięcie hydrauliczne kieruje się do pieca, z którego uzyskane gorące spaliny kieruje się do wymiennika ciepła. Proces pirolizy daje lotny gaz, znany jako gaz pirolityczny, który oprócz pary wodnej, zawiera również tlenek węgla, dwutlenek węgla, parafiny, olefiny i inne węglowodory, z której do pirolizy mogą być odzyskane olej gazowy i gaz. Frakcje oleju, które uległy skropleniu kieruje się do dalszego przechowywania w specjalnych zbiornikach, podczas gdy pozostały, nie skondensowany gaz pirolityczny może być wykorzystany jako paliwo w instalacji recyklingu.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr US 3962045 znana jest instalacja do obróbki pirolitycznej odpadów w postaci tworzyw sztucznych i kauczuków, w której stosuje się zawracany ogrzany gaz pirolityczny do ogrzewania odpadów. W instalacji cyrkulujący gaz pirolityczny kieruje się przez strefę reaktorową, w której kontaktowany jest ze strumieniem odpadów przechodzących przez tą

strefę. Ze strefy reaktorowej część utworzonego gazu pirolitycznego zawraca się do chłodnicy, do skroplenia do płynnej fazy, podczas gdy inną część gazu pirolitycznego kieruje się do wymiennika ciepła, w celu ponownego ogrzania i zawrócenia do strefy reaktorowej. Optymalnie 60% frakcji gazowej wykorzystuje się w procesie pirolizy do utrzymywania temperatury w reaktorach, a pozostałe 40% ewentualnie wykorzystuje się do wytwarzania energii cieplnej lub elektrycznej.

W gazie pirolitycznym emitowanym do atmosfery z zakładu pirolizy opon znajduje się: miedź, cynk, selen, arsen, ołów, rtęć, kadm, antymon, oraz metan, wodór, CO, H₂S i inne węglowodory, wprowadzie strumienie tych gazów spalinowych są niewielkie 3–12 m³/s ale ich emisja punktowa jest wysoka.

Sposób oczyszczania gazów pochodzących z pirolizy zużytych opon, emitowanych w procesie spalania frakcji gazowej, obejmujący schłodzenie gazów i oddzielenie kondensatu od gazów oraz usuwanie ze schłodzonych gazów SO₂, NO_x i pozostałych zanieczyszczeń, polega na tym, że schłodzone do temperatury 50–70°C gazy procesowe zrasza się rozpylonym na drobne cząstki, o wielkości 5–50 pm sorbentem, zawierającym amoniak lub węglan amonu lub kwaśny węglan amonu, których stężenie wynosi od 20 do 70%, oraz utleniacz, taki jak woda utleniona (H₂O₂) lub ozon (O₃), stosowany korzystnie w proporcji 1,2 : 1, w stosunku do zawartości usuwanego tlenu azotu w oczyszczanym gazie. Absorpcję i utlenianie zanieczyszczeń prowadzi się w reaktorze rurowym, roztworem sorbentu do którego utleniacz dozowany jest w postaci 3–80% wodnego roztworu wody utlenionej (H₂O₂) albo w postaci gazowego ozonu aplikowanego z generatora, w stężeniu od 3–12% (O₃) w strumieniu.

Korzystnie powstałe w wyniku sorpcji sole (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, Hg(NO₃)₂ i MeNO₃ innych metali, obecne w roztworze posorpcyjnym, poddaje się reakcji z siarczkami amonu lub siarczkami sodu lub siarczkami potasu, wytrącone trudno rozpuszczalne siarczki rtęci i metali, usuwa się, a roztwór posorpcyjny, zawierający (NH₄)₂SO₄ i NH₄NO₃ przerabia się na nawóz sztuczny.

Zgodnie ze sposobem gazy procesowe o temperaturze 600–800°C wprowadza się do przeponowego wymiennika, korzystnie płaszczowo rurowego, w którym medium chodzącym jest woda, powietrze lub olej, podczas wychładzania gazu do temperatury 50–70°C skrapla się zawarte w nim czynniki podlegające kondensacji, takie jak para wodna, pary węglowodorów i pary metali oraz ich związki. Kondensat, który absorbuje z gazów część kwaśnych zanieczyszczeń, takich jak SO₂, HCl, HF, NO₂ oraz cząsteczki sadzy i pyłów, usuwa się z gazów, a ochłodzony gaz, pozbawiony frakcji ciekłej zrasza się sorbentem cyrkulującym w obiegu zamkniętym, podawanym z kilku lub kilkunastu dysz rozpyłowych. Ponadto kondensat oddzielony od wychłodzonego gazu, kieruje się przez zamknięcie hydrauliczne do filtracji, korzystnie na filtrze tkaninowym, podczas której oddziela się zanieczyszczenia stałe, a klarowną ciecz zawierającą kwaśną wodę i węglowodory, odprowadzaną do zbiornika cieczy okresowo, oczyszcza się i utylizuje.

Korzystnie podgrzane medium chłodzące, odebrane z wymiennika przeponowego wykorzystuje się do podgrzewania, wody, pomieszczeń lub ogrzewania szklarni.

Zaletą sposobu wielostopniowego zraszania reaktora sorbentem, jest umożliwienie prawie całkowitego usunięcia zanieczyszczeń z gazów procesowych.

Wykorzystanie energii cieplnej gazów procesowych w chłodni przeponowej, z której pobraną przez medium chłodzące energię cieplną ogrzewane są woda, pomieszczenia i szklarnie, znacznie obniża koszty procesu oczyszczania.

Zaletą jest również to, że frakcje ciekłe, oddzielone w procesie, w postaci kondensatu po zneutralizowaniu wraz z roztworem posorpcyjnym po filtracji, wykorzystuje się do nawożenia upraw.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania, uwidoczniiony jest na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia schemat układu do realizacji sposobu oczyszczania gazów z procesu spalania frakcji gazowej pirolizy opon.

P r z y k ł a d I

Strumień gazów 6,3 m³_n/s z procesu spalania frakcji gazowej pirolizy opon, w których stężenie zanieczyszczeń wynosi SO₂ – 567 mg/m³_n, HCl – 36 mg/m³_n, HF – 5 mg/m³_n, NO₂ – 318 mg/m³_n, pył + sadza – 37 mg/m³_n, o temperaturze 800°C wprowadza się do przeponowego rurowego wymiennika ciepła 1, schładzanego wodą, płynącą płaszczem, która ogrzewa się, ciepłem pobranym od gazów, przepływających wewnętrzną rurą 2 wymiennika ciepła 1. Podgrzane do temperatury 100°C medium wykorzystuje się do ogrzewania szklarni. Z płynących wewnętrzną rurą 2 gazów po ochłodzeniu, wykrapla się 30% wody, węglowodory, oraz pary rtęci, miedzi, cynku, selenu, arsenu, ołowiu, i ich związków. Zanieczyszczony kondensat odprowadza się z wewnętrznej rury 2 przez zamknięcie hydrauliczne 3 do wymiennego filtra tkaninowego 4, na którym oddziela się zanieczyszczenia stałe. Klarowną ciecz zawierającą kwaśną wodę i węglowodory z filtra 4 kieruje się do wymiennego zbiornika 5 i okresowo

oczyszcza się i utylizuje. Ochłodzony gaz poprzez kolektor 6 wprowadza się do reaktora 7, w którym gazy procesowe zrasza się rozpylonym przez trzy dysze rozpyłowe 8 na cząstki o średnicy 50 μm sorbentem, zawierającym wodny roztwór, w którym stężenie amoniaku wynosi 70%, oraz utleniacz, w postaci 6% ozonu w strumieniu aplikowanego z generatora gazu, którego ilość wynosi 120% w stosunku do zawartości tlenu azotu (NO) w oczyszczanym gazie.

W procesie sorpcji usuwa się z gazu SO_2 , HCl, HF, NO_2 oraz cząstki pyłów i sadzy, a ciecz sorpcyjną kieruje się po pochylej rurze reaktora przez zaniknięcie hydrauliczne 9 do wymiennego filtra 10 gdzie usuwa się zawiesiny sadzy i pyłu. Powstałe w wyniku sorpcji sole $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ i innych metali w formie MeNO_3 obecne w roztworze posorpcyjnym poddaje się reakcji z $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ w nadmiarze wynoszącym 105% w stosunku do ilości, zawartych w roztworze metali. Powstałe trudno rozpuszczalne siarczki rtęci i innych metali, usuwa się, w filtrze 10. Pozbawiony rtęci i metali roztwór posorpcyjny zawierający $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i NH_4NO_3 przerabia się na nawóz sztuczny.

Przefiltrowany roztwór posorpcyjny kieruje się do zbiornika 11 skąd pompą 12 tłoczony jest do trzech dysz reaktora 7. Oczyszczony roztwór posorpcyjny, recykulowany jest w obiegu zamkniętym, aż do wyczerpania zdolności sorpcyjnej, charakteryzowanej poziomem pH, która dla zużytego roztworu wynosi 6,5. Poziom cieczy i pH w zbiorniku 11, kontroluje się okresowo. Po wyczerpaniu zdolności sorpcyjnej recykulowany roztwór sorpcyjny odprowadza się rurociągiem 13 do układu utylizacji, a do zbiornika 11 wprowadza się świeży roztwór sorpcyjny z magazynu 14. Oczyszczone spaliny kieruje się przez odkraplacz 15 do komory mieszania 16, w której bezprzeponowo podgrzewa się spaliny gorącym powietrzem lub niewielką ilością nie oczyszczonych spalin o temp. 800°C, wprowadzanych przewodem 17. Oczyszczony gaz o temperaturze około 100°C, w którym stężenie zanieczyszczeń zredukowano do: SO_2 – 23 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$, HCl – 2 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$, HF – 0 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$, NO_2 – 47 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$, pył + sadza – 3 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$ zasysa się wentylatorem 18 i emituje przez komin 19.

Przykład II

Sposób jak w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że gazy procesowe z procesu spalania frakcji gazowej pirolizy opon wprowadzane do przeponowego rurowego wymiennika ciepła mające temperaturę 600°C, po wychłodzeniu zrasza się rozpylonym przez jedną dyszę rozpyłową 8 na cząstki o średnicy 20 μm sorbentem, zawierającym wodny roztwór, w którym stężenie węglanu amonu – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ wynosi 20%, a stężenie wody utlenionej (H_2O_2), wynosi 80%.

Przykład III

Sposób jak w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że gazy procesowe zrasza się rozpylonym przez dwie dysze rozpyłowe 8 na cząstki o średnicy 5 μm sorbentem, zawierającym kwaśny węglan amonu w stężeniu 40%, oraz wodę utlenioną, w postaci 3% roztworu H_2O_2 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania gazów procesowych, pochodzących z pirolizy zużytych opon, emitowanych w procesie spalania frakcji gazowej, obejmujący schłodzenie gazu, oddzielenie kondensatu oraz usunięcie zanieczyszczeń z gazu, **znamienny tym**, że gaz procesowy o temperaturze 600–800°C wychładza się w przeponowym wymienniku ciepła (2) do temperatury 50–70°C, uzyskany kondensat, zawierający skroploną parę wodną, pary węglowodorów i metali, usuwa z gazów część kwaśnych zanieczyszczeń, poprzez absorpcję, a ochłodzony gaz w reaktorze rurowym (7), zrasza się wodnym roztworem sorbentów i utleniaczy, rozpylonym przez dysze rozpyłowe (8) na cząstki o wielkości 5–50 μm , przy czym jako sorbent stosuje się 20–70% roztwór wodny amoniaku lub węglanu amonu lub kwaśnego węglanu amonu, a jako utleniacz szkodliwych związków azotu, wodę utlenioną (H_2O_2) lub ozon (O_3), oddzieloną ciecz sorpcyjną poddaje się ewentualnie utylizacji, a oczyszczony gazy emituje się do atmosfery.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie szkodliwych związków azotu oraz absorpcję zanieczyszczeń z gazu, prowadzi się w reaktorze rurowym (7), rozpylanym sorbentem, do którego utleniacz dozowany jest w postaci 3–80% roztworu wody utlenionej (H_2O_2), albo w postaci gazowego ozonu aplikowanego z generatora, w stężeniu od 3–12% (O_3).
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kilka lub kilkanaście dysz rozpyłowych (8) zasila się sorbentem cyrkulującym w obiegu zamkniętym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór posorpcyjny, zawierający sole $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ i MeNO_3 innych metali, poddaje się działaniu siarczków amonu lub siarczków sodu lub siarczków potasu, tworzących trudno rozpuszczalne siarczki rtęci i innych metali, po usunięciu których roztwór posorpcyjny, przerabia się na nawóz sztuczny.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podgrzane medium chłodzące, odebrane z wymiennika przeponowego (1) wykorzystuje się do podgrzewania, wody, pomieszczeń lub ogrzewania szklarni.

Wykaz oznaczeń na rysunku

1. wymiennik ciepła
2. rura gazu
3. zamknięcie hydrauliczne kondensatu
4. filtr kondensatu
5. zbiornik kondensatu
6. kolektor
7. reaktor
8. dysze rozpyłowe
9. zamknięcie hydrauliczne
10. filtr roztworu po sorpcyjnego
11. zbiornik roztworu posorpcyjnego
12. pompa tłoczna sorbentu
13. rurociąg
14. magazyn
15. odkraplacz
16. komora mieszania
17. przewód
18. wentylator
19. komin

Rysunek

