

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235360**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407985**

(51) Int.Cl.
B09B 3/00 (2006.01)
F23G 5/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **24.04.2014**

(54) **Sposób wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów
i układ do wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.05.2015 BUP 11/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2020 WUP 08/20

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
WŁODZIMIERZ SZCZEPANIAK,
Łazy Wielkie, PL
MONIKA ZABŁOCKA-MALICKA, Wrocław, PL
AMELIA ZIELIŃSKA, Legnica, PL

(74) Pełnomocnik:
rzec. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 235360 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ do wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów w szczególności zawierających frakcje organiczne, który znajduje zastosowanie przy przetwarzaniu odpadów luźnych, zespolonych lub ich mieszanin.

Procesy spalania, pirolizy, zgazowania różnych grup materiałów i odpadów, w atmosferach utleniających, obojętnych i redukcyjnych, także pod większymi od normalnego ciśnieniami, są ogólnie znane, powszechnie stosowane i systematycznie badane.

Charakterystyczną cechą przemian termicznych materiałów organicznych i zawierających fazy organiczne jest etapowość procesu, w którym po okresie pirolizy następuje zgazowanie nielotnej pozostałości. W trakcie etapu pirolitycznego z ziarna/elementu materiału (struktury zawierającej fazę organiczną) wydzielają się lotne, złożone produkty gazowe, ulegające następnie przemianom do produktów, grupowanych zwykle w kategorii smół, olejów, gazów i faz wodnych. W etapie pirolitycznym nie jest potrzebny reagent zewnętrzny, co więcej, trwająca emisja produktów gazowych uniemożliwiłaby jego przenikanie do ulegającego pirolizie elementu. Po etapie pirolizy pozostają stałe produkty węglowe, a do ich przeprowadzenia do fazy gazowej potrzebny jest reagent, którym zwykle jest: tlen, para wodna i/lub ditlenek węgla. Etap ten można nazwać aktywnym zgazowaniem (przeprowadzeniem do fazy gazowej pozostałości po pirolizie z wykorzystaniem reagenta zewnętrznego). Strumienie gazowe po obu etapach różnią się, najczęściej jednak wyprowadzane są z układu łącznie, dając charakterystyczne kondensaty (fazy ciekłe i stałe) i niekondensujące gazy, w różnych proporcjach i o różnych właściwościach, zależnie od zgazowywanego/pirolizowanego materiału i warunków prowadzenia procesu.

Uzyskanie niekondensującego strumienia gazowego o korzystnych właściwościach wymaga działania, które w maksymalnym stopniu wspomagać będzie zbliżanie się do stanu termodynamicznej równowagi w odpowiednio wysokich temperaturach. Oznacza to użycie katalizatora, dobranego z uwzględnieniem działania indywidualów chemicznych niesionych w tym strumieniu. Katalizatory wspomagające konwersję węglowodorów złożonych do form prostych są znane i stosowane, zarówno w odniesieniu do czystej biomasy jak i, na przykład, mieszaniny tworzyw sztucznych i biomasy. Problemem w tym przypadku jest obecność w gazach takich substancji jak chlorowodór, brom czy lotne formy niektórych metali mogące pojawiać się w dość dużych stężeniach. Te indywiduala chemiczne oraz produkty ich reakcji z materiałami katalitycznymi (na przykład jako stopione sole) wpływać będą na bieg transformacji złożonych połączeń organicznych w prostsze molekuly. Układy takie jak solne środowiska katalityczne są znane i badane (choć z wyraźnie mniejszą częstotliwością niż formy tradycyjne). Pozostałość mineralno/metaliczna, będąca drugim strumieniem produktowym procesu zgazowania, stanowić powinna dobrej jakości surowiec do odzysku (znanymi i powszechnie stosowanymi operacjami, głównie fizycznymi) frakcji metalicznych oraz frakcji umownie zwanych mineralnymi. Frakcje mineralne obejmują głównie fazy z układów $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (o zmiennym składzie, odpowiednio do przetwarzanych odpadów) oraz formy utlenione metali wraz z drobnymi elementami metalicznymi. Frakcje te, ze względu na znaczącą zawartość metali i niemetalicznych faz tlenkowych będą mogły być zagospodarowywane w procesach metalurgicznych, jako uzupełniające źródło metali i dodatków (topników).

Metoda wytwarzania bogatego w wodór gazu na drodze zgazowania parą wodną stałych materiałów organicznych znana jest z chińskiego opisu patentowego CN20131316605 A, w którym stały materiał organiczny ogrzewany jest w reaktorze pirolitycznym w celu pirolizy, następnie gazowe produkty pirolityczne i para wodna zgazowywane są w reaktorze ze złożem ruchomym w celu uzyskania bogatego w wodór gazu. Układ działa pod normalnym ciśnieniem i używany może być do zgazowania różnych materiałów organicznych z dużą zawartością lotnych składników, w tym materiałów wilgotnych, zawierających składniki mineralne i siarkę.

Przekształcanie i waloryzacja odpadów z wykorzystaniem fazy gazyfikacyjnej przy użyciu przegrzanej pary znane są z francuskiego opisu patentowego FR2863920 B1. Pierwszym etapem gazyfikacji jest piroliza, dostarczająca pirolitycznych i zwęglonych stałych substancji, po której następuje zgazowanie tych stałych materiałów i gazów pirolitycznych, z wytworzeniem oczyszczonego gazu przeznaczonego do wykorzystania energetycznego. Faza zgazowania rozdrobnionych zwęglonych materiałów i gazu pirolitycznego prowadzona jest w złożu pieca fluidalnego, a gazy pirolityczne są czynnikiem fluidyzującym, wprowadzanym dyszą z parą wodną.

Metoda odzysku materiałów z odpadów zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego z zastosowaniem zgazowania parą wodną w obecności soli alkalicznych znana jest z japońskiego opisu patentowego JP2012086118. Metale i włókno szklane odzyskiwane jest z części zawierających warstwy

tworzyw sztucznych z wbudowanymi płytami obwodów elektrycznych przez wprowadzenie przegrzanej pary wodnej w beztlenowych warunkach przy kontakcie elementów odpadów z solami alkalicznymi i zgazowaniem parą wodną tworzyw. Sole alkaliczne mogą być solami stałymi i posiadać temperatury topnienia wyższe niż temperatura reakcji gazyfikacji lub solami ciekłymi i posiadać temperatury topnienia niższe od temperatury gazyfikacji.

Z polskiego opisu patentowego nr PL 201 203 B1 znany jest sposób odzysku metalowych części z odpadowych produktów lub półproduktów przemysłu elektroenergetycznego i elektronicznego. Proces wykorzystuje pirolizę do termicznego rozpadu materiału termoutwardzalnego, składającego się z żywicy, utwardzacza, wypełniacza i ewentualnie dodatków w postaci plastyfikatora lub przyspieszacza i polega na tym, że w reaktorze pirolitycznym przeprowadza się proces pirolizy wsadu zawierającego odpadowe produkty lub półprodukty z elementami metalowymi zatopionymi w materiale termoutwardzalnym, podczas którego tworzy się faza lotna i stała reszta. Fazę lotną rozdziela się następnie na gaz pirolityczny i kondensat oleisty, zaś stałą resztę transportuje/przemieszcza do komory wypalania, usytuowanej w dolnej części reaktora pirolitycznego lub na zewnątrz niego. W komorze wypalania przeprowadza się proces zgazowania stałej reszty poprocesowej (bez wskazania czynnika zgazowującego), a uzyskaną stałą pozostałość wypala się następnie w celu usunięcia z niej pozostałości frakcji węglowej. Ostatecznie stałą pozostałość poddaje się mechanicznej separacji, podczas której rozdziela się części metalowe od wypełniacza materiału termoutwardzalnego.

Istota sposobu wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów polega na tym, że w pierwszym etapie umieszczone w strefie konwersji złożo katalityczne podgrzewa się do temperatury od 800 do 900°C, następnie do strefy wsadowej wprowadza się odpad, który ogrzewa się do temperatury od 500 do 900°C z szybkością nie większą niż zapewniającą 1,5-krotny ciągły nadmiar pary wodnej w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego konwersji gazów wydzielających się w wyniku tego ogrzewania, a w strefie waporyzacji wytwarza się parę wodną, po czym w drugim etapie w strefie wsadowej z odpadu usuwa się frakcje organiczne i ich zwęglone pozostałości i wyprowadza się stały produkt zawierający frakcje metaliczne i mineralne, a strumień gazowy kieruje się do strefy konwersji, następnie do strefy kondensacji układu, w której następuje kondensacja pary wodnej i rozdział użytecznych gazów niekondensujących od kondensatu, z którego w strefie waporyzacji wyodrębnia się frakcje mineralne, a strumień gazowy kieruje się, po uzupełnieniu ubytku wody do strefy wsadowej instalacji.

Korzystnie jako złożo katalityczne stosuje się złożo na nośniku z materiału glinokrzemianowego z substancją aktywną typu: dolomit, tlenek wapnia, tlenek żelaza.

Korzystnie reguluje się odczyn kondensatu.

Korzystnie ze strefy waporyzacji wyodrębnia się frakcje zawierające substancje nieorganiczne.

Układ do wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów zawiera strefę wsadową, połączoną ze strefą konwersji, zawierającą złożo katalityczne, następnie połączoną ze strefą kondensacyjną oraz strefą waporyzacji.

Sposób według wynalazku umożliwia efektywne przekształcenie odpadów złożonych w niekondensujący w warunkach normalnych strumień gazów istotnych wartościach energetycznych lub surowcowych oraz w pozostałość mineralno/metaliczną, która może być następnie przekształcana prostymi operacjami mechanicznymi we frakcje o zróżnicowanych walorach surowcowych.

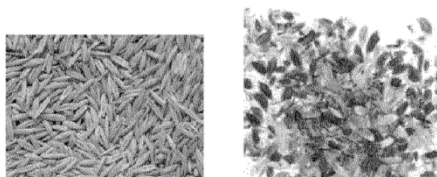
Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że odzysk z cyrkulacją wody/pary wodnej łączy w sobie właściwości chemiczne (zdolność do reakcji) z fizycznymi wody/pary wodnej (zdolność do transportu, kondensacji wyodrębnienia się ze strumienia gazowego wraz z mało lotnymi produktami gazowymi). Możliwe są dwa warianty procesu zgazowania z wykorzystaniem cyrkulacji wody/pary wodnej: praca periodyczna z okresowym ładowaniem i rozładowaniem strefy wsadowej odpadami poddawanych zgazowaniu oraz praca ciągła, w której odpady poddawane zgazowaniu wprowadzane są do pętli reakcyjnej w przeciwnym kierunku do strumienia pary wodnej w sposób ciągły. Wodna pętla cyrkulacji rozpoczyna się w strefie waporyzacji, para przepływa przez strefę wsadową ogrzewaną do temperatury właściwej dla zgazowywanego materiału, korzystnie wysokiej, dalej strumień gazowy wpływa do strefy konwersji instalacji korzystnie ogrzewanej do temperatury powyżej 800°C i wprowadzany jest do strefy kondensacji. W strefie tej następuje kondensacja pary wodnej oraz nielotnych w temperaturze kondensacji produktów zgazowania i oczyszczony w ten sposób gaz jest wyprowadzany. Kondensat zawracany jest do strefy waporyzacji zamykając pętlę. W trakcie odparowania wyodrębniane mogą być (o ile są obecne) nielotne substancje nieorganiczne. Ponieważ woda jest reagentem zużywanym w trakcie zgazowania, jej ubytki są uzupełniane, a wykorzystane w tym celu mogą być również wodne roztwory odpadowe.

Zaletą wynalazku jest również to, że proces pirolizy/zgazowania realizowany jest w jednej strefie reakcyjnej, do obniżenia zawartości składników ulegających zgazowaniu parą wodną do wymaganego poziomu (zawartości) oraz gazy ze strefy reakcyjnej pirolizy/zgazowania, kierowane są bez schłodzenia do strefy konwersji, zawierającej katalizator wspomagający konwersję.

Kondensat wodny po schłodzeniu gazów procesowych, w którym mogą być obecne formy organiczne (zarówno w postaci roztworu i/lub faz odrębnych), zawracany jest jako czynnik zgazowujący i uzupełniający proces zgazowania.

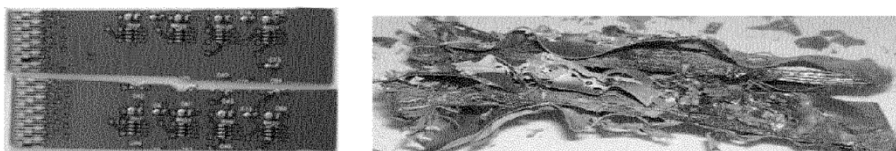
Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania oraz na rysunku, który przedstawia układ wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów.

P r z y k ł a d 1 – zgazowanie ziaren odpadów owsa



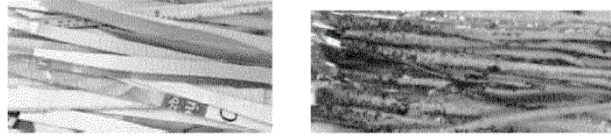
Odpad 5 w postaci ziaren owsa wprowadza się do strefy wsadowej 1. W strefie konwersji 2 umieszcza się złożo katalityczne 7 w postaci G-CaO, w której G oznacza glinę, które ogrzewa się do temperatury 900°C. Następnie podgrzewana jest strefa wsadowa 1 zawierająca ziarna owsa powyżej temperatury wrzenia wody i rozpoczyna się wytwarzanie pary w strefie waporyzacji instalacji 4. Z chwilą pojawienia się kondensatu w strefie kondensacji 3 rozpoczyna się ogrzewanie strefy wsadowej 1 z ziarnami owsa z szybkością około 1 stopnia/min. i zagwarantowaniem aby w strefie konwersji 2 był zawsze nadmiar pary w stosunku do przewidywanych potrzeb stechiometrycznych. Ogrzewanie jest kontynuowane, aż temperatura strefy wsadowej 1 osiągnie wartość 800°C. Z tą chwilą układ pętli rozpoczyna stabilną pracę i możliwe jest zasilanie strefy wsadowej 1 owsem oraz odbiór pozostałości po zgazowaniu 6 w wariantcie pracy ciągłej. Gaz 8 o temperaturze bliskiej temperatury otoczenia (zależnie od parametrów pracy strefy kondensacji 3), zawiera przede wszystkim wodór i tlenki węgla, i jest odpowiednio wykorzystany (w danym przykładzie spalany w niewielkiej pochodni). Stała pozostałość po zgazowaniu 6 na rys., stanowi 4–7% wag. wprowadzonego odpadu 5, dla czasu zgazowania w temperaturze 800°C wynoszącego od 100 do 150 minut. W trwającym łącznie około 5 godzin procesie nie wydzielono substancji nieorganicznych 9.

P r z y k ł a d 2 – zgazowanie płyt obwodów drukowanych



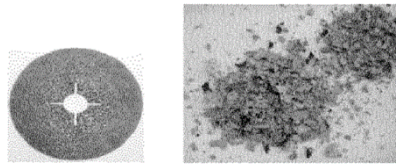
Sposób odzysku materiałów złożonych z odpadów przeprowadza się jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że odpadem 5 są fragmenty zużytych płyt obwodów drukowanych, których bazę stanowi laminat wielowarstwowy, nabudowany drobnymi elementami elektronicznymi (ilustracja powyżej) oraz że jako złożo katalityczne 7 stosuje się złożo w postaci G-FeO, w której G oznacza glinę. Ogrzewanie strefy wsadowej 1 prowadzi się, aż jej temperatura osiągnie wartość 760°C. Stała pozostałość po zgazowaniu 6, stanowi 67% wag. wprowadzonego odpadu 5, dla czasu zgazowania w temperaturze 760°C wynoszącego 120 minut. W procesie trwającym łącznie około 4 godzin stwierdzono obecność substancji nieorganicznych wymagających neutralizacji (halogenów), w ilości równoważnej około 0,15% wag. odpadu.

Przykład 3 – zgazowanie opakowań wielowarstwowych (tetrapaki)



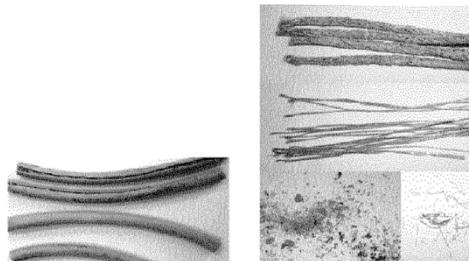
Sposób odzysku materiałów złożonych z odpadów przeprowadza się jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że odpadem 5 są fragmenty opakowań wielowarstwowych – tetrapaków (ilustracja powyżej). Ogrzewanie strefy wsadowej 1 prowadzi się, aż jego temperatura osiągnie wartość 560°C. Stała pozostałość po zgazowaniu 6 (folie aluminiowe częściowo pokryte nalotem materiału mineralnego), stanowi 16% wag. wprowadzonego odpadu 5, dla czasu zgazowania w temperaturze 560°C wynoszącego 180 minut. W trwającym łącznie około 3 godzin procesie nie wydzielono substancji nieorganicznych 9.

Przykład 4 – zgazowanie materiału ściernego



Sposób odzysku materiałów złożonych z odpadów przeprowadza się jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że odpadem 5 są fragmenty tarczy ścierniej. Ogrzewanie strefy wsadowej 1 prowadzi się, aż jej temperatura osiągnie wartość 780°C. Stała pozostałość po zgazowaniu 6 (ilustracja powyżej), stanowi 38% wag. wprowadzonego odpadu 5, dla czasu zgazowania w temperaturze 780°C wynoszącego 120 minut. Z pozostałości 6 na drodze separacji mechanicznej wydzielane są oryginalne struktury ściernie.

Przykład 5 – zgazowanie kabli



Sposób odzysku materiałów złożonych z odpadów przeprowadza się jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że odpadem 5 są elementy kabla wielożyłowego (ilustracja powyżej). Ogrzewanie strefy wsadowej 1 prowadzi się, aż jej temperatura osiągnie wartość 600°C. Stała pozostałość po zgazowaniu 6 stanowi 60,5% wag. wprowadzonego odpadu 5, dla czasu zgazowania w temperaturze 600°C wynoszącego 120 minut. Z pozostałości 6 na drodze separacji mechanicznej wydzielane są elementy miedziane w ilości równej 78% wag. pozostałości po zgazowaniu. W procesie trwającym łącznie około 5 godzin stwierdzono obecność substancji nieorganicznych 9 wymagających neutralizacji (chloru w postaci chłorowodoru), w ilości Cl równoważnej około 6,5% wag. odpadu.

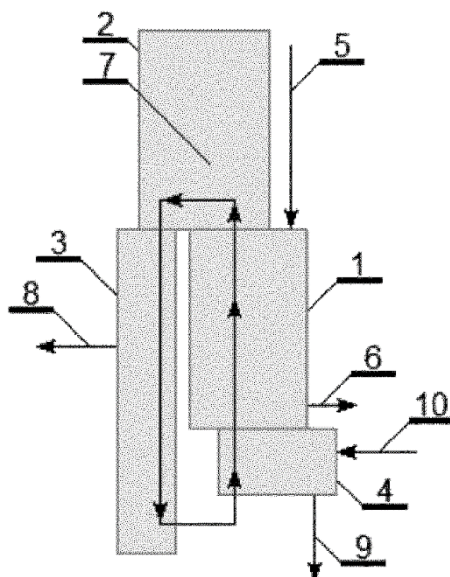
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie umieszczone w strefie konwersji (2) złożone katalityczne (7) podgrzewa się do temperatury od 800 do 900°C, następnie do strefy wsadowej (1) wprowadza się odpad (5), który ogrzewa się do temperatury od 500 do 900°C z szybkością nie większą niż zapewniającą 1,5-krotny ciągły nadmiar pary wodnej w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego.

metrycznego konwersji gazów wydzielających się w wyniku tego ogrzewania, a w strefie waporyzacji (4) wytwarza się parę wodną, po czym w drugim etapie w strefie wsadowej (1) z odpadu (5) usuwa się frakcje organiczne i ich zwęglone pozostałości i wyprowadza się stały produkt (6) zawierający frakcje metaliczne i mineralne, a strumień gazowy kieruje się do strefy konwersji (2), następnie do strefy kondensacji (3), w której następuje kondensacja pary wodnej i rozdział użytecznych gazów niekondensujących (8) od kondensatu, z którego w strefie waporyzacji (4) wyodrębnia się frakcje mineralne (9), a strumień gazowy kieruje się, po uzupełnieniu ubytku wody (10) do strefy wsadowej (1).

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako złoża katalityczne (7) stosuje się złoża na nośniku z materiału glinokrzemianowego z substancją aktywną typu: dolomit, tlenek wapnia, tlenek żelaza.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie waporyzacji (4) reguluje się odczyn kondensatu w taki sposób aby pH kondensatu wynosiło 6–7.
4. Układ wysokotemperaturowego odzysku materiałów złożonych z odpadów, **znamienny tym**, że zawiera strefę wsadową (1), połączoną ze strefą konwersji (2), zawierającą złoża katalityczne (7), następnie połączoną ze strefą kondensacyjną (3) oraz strefą waporyzacji (4), przy czym wszystkie strefy układu stanowią obiekt zamknięty.

Rysunek



Rys.