

Sposób termicznego unieszkodliwiania odpadów palnych, zwłaszcza paliwa z odpadów komunalnych (RDF), z wykorzystaniem złoża fluidalnego

Wynalazek dotyczy obszaru spalania odpadów, a zwłaszcza paliwa z odpadów komunalnych (Refuse Derived Fuel – RDF), w reaktorze ze złożem fluidalnym.

Termiczne przekształcanie odpadów pozwala na skuteczne zmniejszenie ilości odpadów poddawanych składowaniu. Dodatkową zaletą takiego rozwiązania jest możliwość wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej. O wysokiej kaloryczności paliwa pochodzenia odpadowego, w tym paliwa z odpadów komunalnych RDF decyduje głównie niska zawartość wilgoci oraz dominujące w jego składzie składniki charakteryzujące się wysoką wartością opałową: odpady tworzyw sztucznych, papier i karton, tekstylia. Spalanie odpadów prowadzi się najczęściej w technologii rusztowej, rzadziej w technologii fluidalnej. W piecach cementowych spalane są wyłącznie odpady o wysokiej wartości opałowej, w tym RDF.

Najpoważniejszym ograniczeniem szerokiego wykorzystania technologii fluidalnej do spalania odpadów jest znaczna różnica pomiędzy gęstością pozorną złoża fluidalnego (zazwyczaj na poziomie $1,4 \text{ kg/dm}^3$) a gęstością spalanego odpadu (poniżej $1,2 \text{ kg/dm}^3$), co sprawia, że odpad spala się na powierzchni, a nie wewnątrz złoża.

Aby ominąć ten problem, wprowadza się paliwo bezpośrednio do złoża fluidalnego, jak np. opisano w patencie US 5388537. Rozwiązanie takie niesie jednak za sobą szereg problemów eksploatacyjnych, takich jak piroliza odpadu w podajniku czy też zatykanie się dysz dozujących.

W publikacji J. Baron, E. M. Bulewicz, S. Kandefer, M. Pilawska, W. Żukowski, and A. N. Hayhurst, "The combustion of polymer pellets in a bubbling fluidised bed," *Fuel*, vol. 85, no. 17, pp. 2494–2508, 2006 opisano, że w instalacjach laboratoryjnych, aby spowodować przebieg procesu wewnątrz złoża fluidalnego, stosowano sztywne zamocowanie utylizowanego polimeru na termoparze. Natomiast wg publikacji A. Menon, N. Waller, W. Hu, A. N. Hayhurst, J. F. Davidson, and S. A. Scott, "The combustion of solid paraffin wax and of liquid glycerol in a fluidised bed," *Fuel*, vol. 199, pp. 447–455, 2017, stosowano w tym celu specjalne kapsuły na stalowych łańcuchach.

Biorąc pod uwagę obostrzenia norm środowiskowych dotyczących emisji spalin, technologia fluidalna spalania odpadów palnych zdaje się być najkorzystniejszym rozwiązaniem, bowiem pozwala na znaczne obniżenie temperatury procesu termicznej dekompozycji materiału, a tym samym zmniejszenie emisji zanieczyszczeń tj. NO_x . Burzliwy przepływ powietrza w złożu fluidalnym wpływa również korzystnie na proces spalania paliwa, obniżając zawartość niedopalonego węgla w popiele.

We fluidalnej technologii spalania degradowany materiał wprowadza się do pseudo-ciekłej przestrzeni reakcyjnej zwanej złożem fluidalnym. Osiągnięcie pseudo-ciekłego stanu, zwanego również emulsją fluidalną, otrzymuje się dzięki zawieszeniu cząstek ciała stałego w strumieniu czynnika fluidyzującego (w przypadku spalania jest to powietrze, lub mieszanina powietrza z innymi składnikami, takimi jak propan-butan, metan lub spaliny zawracane z procesu). Zawieszona w strumieniu gazu warstwa ziaren, z których zbudowane jest złożo fluidalne zyskuje właściwości typowe dla cieczy, które z technologicznego punktu widzenia są bardzo korzystne. W konsekwencji intensywnego mieszania ziaren materiału tworzącego złożo otrzymuje się strefę reakcyjną wolną od miejscowych przegrzań. Bardzo dobremu wyrównaniu temperatury towarzyszy bardzo dobra wymiana masy i ciepła. Dodatkowo wprowadzony w stan fluidalny układ charakteryzuje stały spadek ciśnienia pomimo wzrostu prędkości czynnika fluidyzującego. Właściwości te są bardzo ważne dla prowadzenia procesu.

Przemysłowe instalacje fluidalne wykorzystywane są głównie do spalania węgla. Większość instalacji do spalania osadów ściekowych również wykorzystuje tę technikę.

Odpady komunalne oraz RDF spalane są głównie w piecach rusztowych, zaś odpady niebezpieczne i medyczne w piecach obrotowych. Ograniczeniem dla rozwoju technologii fluidalnej spalania odpadów komunalnych oraz RDF jest niekorzystna różnica w gęstościach złoża oraz spalanego materiału.

Część z instalacji fluidalnych pracuje na złożu pęcherzowym, inne z cyrkulacją materiału. Wszystkie jednak do spalania w złożu fluidalnym jako materiał tworzący złożo wykorzystują piasek. Piasek jest szeroko stosowany nie tylko względu na odporność termiczną, chemiczną i mechaniczną, ale także ze względu na niską cenę i szeroką dostępność. W konsekwencji spalanie paliwa o małej gęstości pozornej odbywa się w znacznym stopniu nad złożem, co prowadzi do słabego wymieszania organicznych produktów rozkładu paliwa z utleniaczem, a w konsekwencji do wzrostu zawartości składników organicznych w spalinach, a nawet powstawania sadzy.

Istota wynalazku polega na zastąpieniu w reaktorze fluidalnym konwencjonalnego złoża piaskowego, złożem o niskiej gęstości pozornej do 1 g/cm^3 .

Dzięki zastosowaniu materiału o takiej gęstości pozornej do wytworzenia złoża fluidalnego, możliwe jest uzyskanie emulsji fluidalnej, charakteryzującej się gęstością porównywaną lub mniejszą niż gęstość degradowanych termicznie odpadów. W konsekwencji wprowadzony do takiego złoża fluidalnego odpad, np. polimerowy swobodnie zatapia się w nim, co zapobiega niekontrolowanemu spalaniu materiału w przestrzeni nad złożem.

Zgodnie z wynalazkiem, złożo fluidalne składa się z materiału o gęstości pozornej do 1 g/cm^3 , o frakcji ziarnowej od 0,1 do 0,5 mm dla materiału cenoferowego, 0,5 do 0,8 mm dla perlitu i 0,1 do 0,5 mm dla keramzytu. Materiał tworzący złożo stanowi korzystnie materiał cenofery, wyodrębniony z popiołów lotnych lub syntetyczny, perlit ekspandowany, keramzyt wulkaniczny. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie emulsji fluidalnej o gęstości pozornej niższej niż gęstość spalanego odpadu. Dodatkową korzyścią wynikającą z zastosowania materiału o niskiej gęstości pozornej jest fakt, że można go wprowadzić go w stabilny stan fluidalny przy niższym przepływie czynnika fluidyzującego niż w przypadku złoża utworzonego z piasku.

Proces termicznego unieszkodliwiania odpadów palnych prowadzi się w złożu o stosunku średnicy do wysokości od 2/1 do 1/8, utrzymując temperaturę procesu w zakresie temperatur w złożu od 400°C do 1000°C . W zależności od rozmiaru ziaren złoża oraz od temperatury procesu spalania, prędkość gazu utrzymującego stabilny stan fluidalny waha się w granicach od $0,1 \text{ cm/s}$ do 221 cm/s . Jako czynnik fluidyzujący stosuje się powietrze lub powietrze wstępnie wymieszane ze składnikami takimi jak: propan-butan, metan lub spaliny zawracane z procesu.

W sposobie według wynalazku odpad palny dozuje się do przestrzeni nad złożem. Tak wprowadzony materiał odpadowy zanurza się w złożu i podlega fizycznym (stapiania, odparowanie) i chemicznym przemianom (odgazowanie, zgazowanie, spalanie). Dzięki temu możliwe jest pełne wykorzystanie właściwości złoża, tj. intensywne mieszanie, wyrównanie temperatury w złożu, transfer masy i ciepła oraz czas przebywania reagentów wystarczający do pełnego ich przereagowania.

Materiałem wsadowym unieszkodliwianym zgodnie z wynalazkiem są odpady palne, ze szczególnym uwzględnieniem paliwa RDF lub preRDF. Ilości spalanych w złożu materiałów stanowi 0,01-10% mas. złoża.

Cechą charakterystyczną złoża fluidalnego z materiału o niskiej gęstości pozornej są niskie prędkości przepływu czynnika fluidyzującego, co bezpośrednio przekłada się na wydłużenie czasu przebywania produktów odgazowania w złożu, który to czas można regulować poprzez zmianę wysokości (masy) złoża. Zmiana wysokości złoża nie wpływa na wydatek objętościowy gazu wprowadzającego układ w stan fluidalny, jednak zwiększa spadek ciśnienia.

Wynalazek w kilku praktycznych przykładach realizacji przedstawiono poniżej.

Przykład 1

Wykorzystując fakt, że nieuszkodzone cenosfery unoszą się na powierzchni wody, za pomocą techniki gotowania w wodzie, z odpadowego materiału cenosferowego pochodzącego z elektrowni wyodrębniono frakcję cenosfer o nienaruszonych, nieperforowanych ściankach. Uzyskany materiał przesiano przez układ sit i odseparowano frakcję sfer o wielkości ziaren 0,25-0,30 mm. 300 g wyizolowanych cenosfer umieszczono w przepływowym reaktorze rurowym o średnicy 96 mm. Taką ilość materiału cenosferowego wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza płynącego od dołu reaktora o natężeniu 30 dm³/min. Uzyskane złożo fluidalne podgrzano do temperatury 650°C. Wolną przestrzenią u wylotu reaktora, wprowadzono kawałki PE o masie łącznie 294 mg. Wprowadzone kawałki polimeru zatopiły się w złożu. W ciągu kilku sekund próbka uległa całkowitemu wypaleniu. 90% mas. węgla zawartego w próbce uległo spalaniu do CO₂. Po 5% mas. pozostałego węgla uległo konwersji do CO i związków organicznych. W organicznych produktach procesu zaobserwowano głównie etylen (37% mas.) i związki aromatyczne (29% mas.).

Przykład 2

Do fluidalnego złoża cenosferowego uzyskanego jak w przykładzie 1, wprowadzono jak w przykładzie 1 kawałki polietylenu HDPE o łącznej masie 191 mg. 86% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu spalaniu do CO₂. Pozostały C uległ konwersji do CO (6% mas.) i zw. organicznych (8% mas.). 53% mas. frakcji organicznej stanowiły węglowodory C1-C3.

Przykład 3

Do fluidalnego złoża cenosferowego uzyskanego jak w przykładzie 1, wprowadzono jak w przykładzie 1, kawałki polietylenu LLDPE o łącznej masie 303 mg. 91% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu spalaniu do CO₂. Pozostałe 9% mas. C uległo konwersji do CO (4% mas.) i zw. organicznych (5% mas.).

Przykład 4.

Do fluidalnego złoża cenosferowego uzyskanego jak w przykładzie 1, wprowadzono jak w przykładzie 1, kawałki polipropylenu o łącznej masie 203 mg. 83% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu spalaniu do CO₂. Z pozostałych 17% mas., 7% mas. C uległo konwersji do CO a 10% mas. do zw. organicznych. Węglowodory alifatyczne C1-C3 stanowiły 46% mas. frakcji organicznej.

Przykład 5

Złoże fluidalne cenosfer uzyskane jak w przykładzie 1 podgrzano do temperatury 550°C. Do złoża wprowadzono jak w przykładzie 1, kawałki polietylenu o łącznej masie 502 mg. Po całkowitej degradacji próbki stwierdzono, że zwarty w niej węgiel w 68% mas. uległ całkowitemu utlenieniu do CO₂. Stopień konwersji węgla zawartego w próbce do CO i zw. organicznych wynosił odpowiednio 9 mas. i 23% mas.

Przykład 6

Złoże fluidalne cenosfer uzyskane jak w przykładzie 1 podgrzano do temperatury 450°C. Wolną przestrzeń od góry reaktora wprowadzono ścinki papieru ksero o masie 204 mg. 75% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu spalaniu do CO₂. Do CO i zw. organicznych uległo przekształceniu odpowiednio 12% mas. i 13% mas. węgla degradowanego materiału. Frakcja związków organicznych zawierała głównie formaldehyd (38% mas.) i związki aromatyczne (22% mas.).

Przykład 7

Złoże cenosferowe uzyskane jak w przykładzie 1, wprowadzono w stabilny stan fluidalny za pomocą strumienia powietrza o wydatku objętościowym równym 20 dm³/min i podgrzano do temperatury 470°C. Do tak utworzonego złoża wprowadzono jak w przykładzie 1, kawałki polietylenu o łącznej masie 495 mg. Po całkowitym rozpadzie

próbki stwierdzono, że węgiel zawarty w próbce w 71% mas. przereagował do CO₂. Konwersja węgla do CO i zw. organicznych wynosiła odpowiednio 18% mas. i 11% mas.. Największy udział frakcji organicznej obejmował etylen (22% mas.) i zw. aromatyczne (38% mas.).

Przykład 8

Złoże fluidalne uzyskano jak w przykładzie 7. Do tak utworzonego złoża o temp. 470°C wprowadzono jak w przykładzie 1, kawałki polipropylenu o łącznej masie 207 mg. Po całkowitym rozpadzie próbek stwierdzono, że węgiel zawarty w próbkach w 55% mas. przereagował do CO₂. Konwersja węgla do CO i zw. organicznych wynosiła odpowiednio 10% mas. i 35% mas.

Przykład 9

Perlit ekspandowany pokruszono a następnie przesiano przez układ sit. 65 g materiału perlitowego o uziarnieniu w granicach 0,5-0,8 mm umieszczono w przepływowym reaktorze rurowym o średnicy 96 mm. Materiał wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza płynącego od dołu reaktora o natężeniu 60 dm³/min. Uzyskane złoże fluidalne podgrzano do temperatury 700°C. Wolną przestrzeń u wylotu reaktora, wprowadzono kawałki PE o masie łącznej 283 mg. Wprowadzone kawałki polimeru zatopiły się w złożu. W ciągu kilku sekund próbka uległa całkowitemu wypaleniu. 94% mas. węgla zawartego w próbce uległo spalaniu do CO₂. Po 5% mas. węgla uległo konwersji do CO, pozostałe 1% mas. do związków organicznych.

Przykład 10

Do sfluidyzowanego jak w przykładzie 9 złoża perlitowego o temperaturze 700°C wolną przestrzeń od góry reaktora wrzucono próbkę bawełny o masie 243 mg. 92% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu wypaleniu do CO₂. Pozostałe 8% mas. węgla przereagowały do CO (7% mas.) i zw. organicznych (1% mas.).

Przykład 11

Keramzyt powulkaniczny pokruszono, a następnie przesiano przez układ sit wyodrębniając frakcję o wielkości ziaren 0,1-0,5 mm. 230 g wydzielonego materiału keramzytowego umieszczono w rurowym reaktorze przepływowym o średnicy 96 mm i doprowadzono do

stanu stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza o natężeniu $60 \text{ dm}^3/\text{min}$. Sfluidyzowane złożo ogrzano do temperatury 700°C . Wolną przestrzeń u wylotu reaktora wrzucono kawałki LLDPE o łącznej masie 301 mg. Stwierdzono, że 91% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu wypaleniu do CO_2 . Odpowiednio 7% mas. i 1% mas. węgla uległo konwersji co CO i zw. organicznych.

Przykład 12

Do sfluidyzowanego jak w przykładzie 11 złoża keramzytowego ogrzanego do temperatury 700°C wprowadzono jak w przykładzie 11, ścinki papieru o łącznej masie 239 mg. 96% mas. węgla uległo wypaleniu do CO_2 , pozostałe 4% mas do CO.

RZECZNIK PATENTÓWY
2391-
A. Stachowski
mgr inż. Andrzej Stachowski