

## Sposób termicznej utylizacji odpadów palnych, zwłaszcza paliwa z odpadów komunalnych (RDF), z wykorzystaniem złoża fluidalnego

Wynalazek dotyczy obszaru termicznej utylizacji odpadów, 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 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, zaś odpady niebezpieczne i medyczne w piecach obrotowych. Znane są też metody energetycznego zagospodarowania RDF, jako alternatywnego paliwa do zasilania pieców obrotowych w cementowniach.

Alternatywą dla wspomnianych rozwiązań jest reaktor ze złożem fluidalnym, pozwala bowiem na znaczne obniżenie temperatury procesu termicznego przekształcania materiału, a tym samym zmniejszenie emisji zanieczyszczeń, w szczególności  $\text{NO}_x$ . 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.

Do utworzenia złoża fluidalnego używa się taniego i szeroko dostępnego piasku. Dodatkową zaletą piasku jest jego odporność termiczna, chemiczna i mechaniczna. 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 spalinach, a nawet powstawania sadzy. 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  $1,2 \text{ kg/dm}^3$ ).

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. Kandfer, 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.

Istota wynalazku polega na zastąpieniu w reaktorze fluidalnym, konwencjonalnego złoża piaskowego złożem cenosferowym, o gęstości pozornej do  $1 \text{ g/cm}^3$ , pokrytego warstwą katalityczną z tlenku żelaza. 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.

Złoże fluidalne składa się z materiału cenosferowego o niskiej gęstości pozornej do  $1 \text{ g/cm}^3$ , o frakcji ziarnowej 0,1-0,8 mm, korzystnie od 0,1 do 0,5 mm, pokrytego warstwą katalityczną tlenku żelaza w ilości 8-12% mas. w przeliczeniu na żelazo elementarne.

Dzięki naniesieniu na cząstki złoża fluidalnego warstwy o właściwościach katalitycznych w postaci tlenków żelaza, uzyskuje się wzrost stopnia konwersji produktów niepełnego spalania lotnych związków organicznych (LZO) i CO do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  w porównaniu do typowego złoża.

Proces unieszkodliwiania odpadów prowadzi się w złożu o stosunku średnicy do wysokości od 2/1 do 1/8, utrzymując temperaturę złoża w zakresie temperatur w złożu od  $300^\circ\text{C}$  do  $900^\circ\text{C}$ , korzystnie  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ . Jako czynnik fluidyzujący stosuje się powietrze lub mieszaninę powietrza ze składnikami takimi jak propan-butan, metan lub spaliny zawracane z procesu.

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

Wynalazek w kilku praktycznych przykładach realizacji przedstawiono poniżej.

#### Przykład 1

Z odpadowego materiału cenosferowego pochodzącego elektrowni, wydzielono nieuszkodzone cenosfery o pełnych nieperforowanych ściankach za pomocą techniki gotowania w wodzie. Uzyskany materiał o gęstością mniejszą od gęstości wody, suszono przez 2 h w  $105^\circ\text{C}$ , a następnie przesiano przez układ sit wydzielając frakcję sfer o wielkości ziaren 0,25-0,33 mm. 300 g wyizolowanych cenosfer umieszczono w przepływowym reaktorze rurowym o średnicy 60 mm. Rurowy reaktor przepływowy osadzono na trójszyjnej kolbie okrągłodennej. Jednym z tubusów bocznych kolby wprowadzano do układu  $\text{CO}_2$  ( $4,5 \text{ dm}^3/\text{min}$ ). Przepływ  $\text{CO}_2$  ustawiono tak aby zapewnić stabilną fluidyzację umieszczonych w reaktorze cenosfer. Sfluidyzowane cenosfery ogrzano do temperatury  $180^\circ\text{C}$ . Drugim tubusem bocznym wprowadzono do kolby okrągłodennej  $78,5 \text{ cm}^3$  pentakarbonylku żelaza. Powstałe opary karbonylku porywane przez strumień  $\text{CO}_2$  kierowane były na gorące złożo gdzie ulegały błyskawicznemu rozkładowi. Fluidyzacja zapewniła równomierne nałożenie żelaza. Osiągnięto 99% mas.

wydajność nakładania żelaza na cenosfery, uzyskując materiał cenosferowy zawierający 10% masowo Fe.

Pokryte żelazem cenosfery wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza i ogrzano do temperatury 600°C. Po kilku minutach nastąpiło całkowite utlenienie żelaza do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzyskany w powyższy sposób katalizator typu *core-shell* zawierał 12,5% mas. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Katalityczny materiał cenosferowy o masie 350 g umieszczono w rurowym reaktorze przepływowym o średnicy 96 mm i wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza o natężeniu 50 dm<sup>3</sup>/min, płynącego od dołu reaktora. Uzyskane złożo fluidalne podgrzano do temperatury 470°C. Wolną przestrzeń u wylotu reaktora, wprowadzono kawałki PE o łącznej masie 495 g. Stwierdzono, że 95% mas. węgla zawartego w próbce uległo całkowitemu spalaniu. Pozostały węgiel uległ konwersji do CO i związków organicznych, w ilościach odpowiednio 2 mas. i 3% mas.

Dla porównania w reaktorze rurowym umieszczono materiał cenosferowy o takim samym uziarnieniu bez naniesionej warstwy katalitycznej, a następnie wprowadzono w stan stabilnej fluidyzacji za pomocą strumienia powietrza o natężeniu 20 dm<sup>3</sup>/min. Do tak utworzonego złoża, ogrzanego do temperatury 147°C wprowadzono jak wyżej kawałki polietylenu o łącznej masie 495 mg. Po całkowitym rozpadzie próbki stwierdzono, że węgiel zawarty w próbce w 71% mas. przereagował do CO<sub>2</sub>. Konwersja węgla do CO i zw. organicznych wynosiła odpowiednio 18 mas. i 11% mas.

#### Przykład 2.

Do otrzymanego jak w przykładzie 1 fluidalnego katalitycznego złoża cenosferowego o temp. 470°C wprowadzono jak w przykładzie 1, kawałki HDPE o łącznej masie 195 mg. Stwierdzono, że zawarty w próbce węgiel w 94% mas. uległ spalaniu do CO<sub>2</sub>. Pozostały węgiel uległ konwersji do CO i zw. organicznych w ilościach odpowiednio 2% mas. i 4 % mas. węgla zwartego w próbce.

#### Przykład 3

Do otrzymanego jak w przykładzie 1 fluidalnego katalitycznego złoża cenosferowego o temp. 470°C, wprowadzono jak w przykładzie 1 kawałki PP o łącznej masie 202 mg. Stwierdzono, że zawarty w próbce węgiel w 93% mas. uległ spalaniu do CO<sub>2</sub>. Pozostały

węgiel uległ konwersji do CO i zw. organicznych w ilościach odpowiednio 1% mas. i 5% mas. węgla zwartego w próbce.

#### Przykład 4

Do otrzymanego jak w przykładzie 1 fluidalnego katalitycznego złoża cenosferowego o temp. 470°C, wprowadzono jak w przykładzie 1, kawałki PE o łącznej masie 200 mg. Zawarty w próbkach węgiel w 97% mas. przereagował do CO<sub>2</sub>.

#### Przykład 5

Do katalitycznego złoża cenosferowego jak w przykładzie 1 wprowadzono kawałki PP o łącznej masie 195 mg. Określono, że zawarty w próbce węgiel w 94% mas. utlenił się całkowicie do CO<sub>2</sub>. Udział konwersji C zawartego w próbce do CO i związków organicznych wynosił odpowiednio 1% mas. i 5% mas.

#### Przykład 6

Do katalitycznego złoża cenosferowego jak w przykładzie 1 wprowadzono kawałki PET o łącznej masie 200 mg. Po całkowitym przereagowaniu próbki stwierdzono, że zawarty w próbce C w 97% mas. całkowicie utlenił się do CO<sub>2</sub>. Udział konwersji C zwartego w próbce do CO i związków organicznych wynosił odpowiednio 1% mas. i 2 % mas.

#### Przykład 7

Do katalitycznego złoża cenosferowego jak w przykładzie 4 wprowadzono kawałki ABS o łącznej masie 194 mg. Łączna emisja produktów niepełnego spalania nie przekraczała 5% mas.

#### Przykład 8

Do katalitycznego złoża cenosferowego przygotowanego jak w przykładzie 1 wprowadzono kawałki poliamidu PA6 o łącznej masie 206 mg. Całkowita konwersja materiału do CO<sub>2</sub> osiągnęła 97% mas.

RZECZNIK PATENTOWY

*A. Stachowski*  
mgr inż. Andrzej Stachowski