

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **181993**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **314027**

(22) Data zgłoszenia: **26.04.1996**

(51) IntCl⁷
C10M 175/02
F23G 7/05

(54)

Sposób degradacji termicznej i utylizacji odpadów porafinacyjnych

CZYTELNI
OGÓLNA

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.10.1997 BUP 22/97

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2001 WUP 10/01

(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL
Rafineria TRZEBINIA Spółka Akcyjna,
Trzebinia, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Andrzej W. Walewski, Sosnowiec, PL
Kazimierz Janik, Alwernia, PL
Edward Skinderowicz, Trzebinia, PL
Zbigniew L. Rataj, Zabrze, PL
Wacław B. Wojnar, Zabrze, PL
Andrzej Mączyński, Gliwice, PL
Roman Olejniczak, Chrzanów, PL
Krzysztof Rusak, Chrzanów, PL

(74) Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula

(57)

1. Sposób degradacji termicznej i utylizacji odpadów porafinacyjnych, **znamienny tym**, że w pierwszej kolejności miesza się alkaliczne związki wapnia w ilości od 12 do 20 części wagowych, korzystnie wapno palone CaO, ze stałymi pozostałościami ze spalania węgla w ilości od 30 do 38 części wagowych o zawartości C od 2 do 40%, granulacji od 0.1 do 10 mm i wilgotności w stanie roboczym < 2%, aż do uzyskania jednorodnej masy, a następnie wprowadza się ciągle mieszając odrębnie upłynnione przez podgrzanie do temperatury od 40 do 150°C odpady porafinacyjne w ilości 40 do 60 części wagowych, a otrzymaną suchą mieszaninę stanowiącą granulowane paliwo stałe o granulacji od 1 do 20 mm i wartości opałowej od 12 do 19 MJ/kg miesza się z węglem energetycznym w stosunku wagowym 1 część granulowanego paliwa stałego na od 3 do 8 części węgla energetycznego, po czym tę mieszaninę paliw stałych wprowadza się do kotła, gdzie dodatkowo doprowadza się wstępnie podgrzane powietrze wtórne w ilości do 20% całkowitego strumienia powietrza do spalania, przy czym utrzymuje się współczynnik nadmiaru powietrza w komorze paleniskowej od 1.2 do 1.65.

PL 181993 B1

Sposób degradacji termicznej i utylizacji odpadów porafinacyjnych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób degradacji termicznej i utylizacji odpadów porafinacyjnych, **znamienny tym**, że w pierwszej kolejności miesza się alkaliczne związki wapnia w ilości od 12 do 20 części wagowych, korzystnie wapno palone CaO, ze stałymi pozostałościami ze spalania węgla w ilości od 30 do 38 części wagowych o zawartości C od 2 do 40%, granulacji od 0,1 do 10 mm i wilgotności w stanie roboczym < 2%, aż do uzyskania jednorodnej masy, a następnie wprowadza się ciągle mieszając odrębnie upłynnione przez podgrzanie do temperatury od 40 do 150°C odpady porafinacyjne w ilości 40 do 60 części wagowych, a otrzymaną suchą mieszaninę stanowiącą granulowane paliwo stałe o granulacji od 1 do 20 mm i wartości opałowej od 12 do 19 MJ/kg miesza się z węglem energetycznym w stosunku wagowym 1 część granulowanego paliwa stałego na od 3 do 8 części węgla energetycznego, po czym tę mieszaninę paliw stałych wprowadza się do kotła, gdzie dodatkowo doprowadza się wstępnie podgrzane powietrze wtórne w ilości do 20% całkowitego strumienia powietrza do spalania, przy czym utrzymuje się współczynnik nadmiaru powietrza w komorze paleniskowej od 1,2 do 1,65.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stałą pozostałością ze spalania węgla jest koksik lotny o zawartości C od 5 do 40% i granulacji od 0,1 do 1 mm.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stałą pozostałością ze spalania węgla jest żużel o zawartości C od 2 do 20% i granulacji od 2 do 10 mm.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stałą pozostałością ze spalania węgla jest mieszanka koksiku lotnego i żużla.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób degradacji termicznej i utylizacji odpadów porafinacyjnych powstałych w procesie rafinacji olejów. Odpady te zawierają ciężkie smoły porafinacyjne, chemicznie związane z pochodnymi kwasu siarkowego.

Odpady deponowane obecnie w zbiornikach ziemnych otwartych stwarzają zagrożenie ekologiczne z uwagi na przenikanie do wód gruntowych i emisję trujących oparów do atmosfery, a stawy z odpadami zajmują ponadto znaczne obszary terenów zakładów przeróbki ropy naftowej. W trakcie deponowania dochodzi do częściowej mineralizacji odpadów, nasiąkania warstw gruntu oraz wysokiego ich uwodnienia ze względu na składowanie w otwartych zbiornikach ziemnych. Długotrwałe składowanie powoduje znaczne zróżnicowanie składu elementarnego, pod względem cech fizycznych i chemicznych, w poszczególnych strefach i warstwach w zbiornikach.

Obecnie odpady porafinacyjne degradowane są częściowo przez ich spalanie w otwartych pochodniach bez możliwości wykorzystania energii cieplnej lub utylizowane, przykładowo jak w polskich opisach patentowych nr nr 154405, 168187, P-304548, przez spalanie w zamkniętych komorach spalania kotłów. W tym celu podgrzewa się porcjowo odpady dla nadania im odpowiedniej niskiej lepkości umożliwiającej transport hydrauliczny w rurociągach magistralnych i umożliwiającej rozpylanie w palnikach. Odpady neutralizuje się alkaliami ze względu na wymóg zabezpieczenia instalacji przygotowania paliwa i instalacji kotłowych przed niskotemperaturową korozją siarkową, a także w celu ograniczenia emisji tlenków siarki do atmosfery. Tak przygotowane odpady mają bardzo zmienną wartość opałową, lepkość i dużą wilgotność, które to własności nie zapewniają stabilnego procesu spalania w palenisku kotłowym. Z tego względu znane sposoby utylizacji termicznej wymagają dostarczania szlachetnego paliwa energetycznego, głównie lekkich olejów opałowych, w ilości od 10 do 40% w celu ustabilizowania parametrów paliwa otrzymywanego ze smół porafinacyjnych oraz paliwa dodatkowego gazu lub oleju opałowego do podtrzymania spalania.

W eksploatowanych systemach degradacji termicznej w kotłach z paleniskiem palnikowym wymagana jest skomplikowana, odrębna instalacja przygotowania odpadów do spalania. Do zamkniętych zbiorników magazynowych odpadów pozyskanych ze zbiorników ziemnych, które muszą być podgrzewane, izolowane i wyposażone w urządzenia ciągłego mieszania trzeba dozować dodatki zapewniające uzyskanie wymaganej lepkości dla poprawnej pracy pomp i palników, a także dodatki przeciwdziałające rozwarstwianiu się poszczególnych frakcji odpadów i wody. Trwałość uzyskanego tym sposobem paliwa płynnego jest ograniczona od kilku godzin do kilkunastu dni, co przykładowo utrudnia przygotowanie większego zapasu paliwa w okresie letnim na okres szczytu energetycznego przypadający na okres zimowy.

Znany proces utylizacji poprzez spalanie wysokotemperaturowe w kotłach wyposażonych w palniki nie może być zastosowany dla dużej części odpadów porafinacyjnych. gęstych smół oraz odpadów zawierających wtrącenia mineralne jak np. warstwy nasączonego gruntu. Frakcje te, nawet po wysokim podgrzaniu nie upłynniają się do stopnia zapewniającego pewny transport hydrauliczny rurociągami przesyłowymi, nawet ciągle podgrzewanymi. Przy każdym zakłóceniu procesu powstają zestalone korki w rurociągach, wymagające pracochłonnego oczyszczania całej instalacji, z wymianą całych zatkanych odcinków. W eksploatowanych instalacjach znanym sposobem upłynnia się i spala jedynie warstwy górne zdeponowanych w zbiornikach odpadów porafinacyjnych.

Próby zestalania odpadów porafinacyjnych przez mieszanie pozostałości dennej z paliwem w postaci węgla kamiennego i brunatnego, miału energetycznego, trocin lub mieszania z warstwą inertną w postaci piasku, żwiru czy kształtek ceramicznych i spalania tych mieszanin w przemysłowych kotłowniach z kotłami z paleniskiem rusztowym, znane z polskich opisów patentowych nr 153413, 153414, nie przyniosły zamierzonych efektów. Mieszaniny te szybko się rozwarstwiają, frakcje smołowe spływają z frakcji stałych. Tak przygotowane paliwo nie może być składowane dłużej niż kilka godzin, w operacji spalania zatykają się zbiorniki przykotłowe i przewody paliwowe oraz niewłaściwa jest praca rusztu.

Sposób degradacji termicznej i utylizacji odpadów porafinacyjnych według wynalazku polega na tym, że w pierwszej kolejności miesza się alkaliczne związki wapnia w ilości 12 do 20 części wagowych, korzystnie wapno palone CaO ze stałymi pozostałościami ze spalania węgla w ilości 30 do 38 części wagowych o zawartości pierwiastka węgla C od 2 do 40%, o granulacji od 0.1 do 10 mm i wilgotności w stanie roboczym < 2% aż do uzyskania jednolitej suchej masy. Następnie do suchej masy wprowadza się, ciągle mieszając, odrębnie upłynnione przez podgrzanie do temperatury od 40 do 150°C odpady porafinacyjne w ilości od 40 do 60 części wagowych, uzyskując suchą mieszaninę będącą granulowanym paliwem stałym o granulacji od 1 do 20 mm i wartości opałowej od 12 do 19 MJ/kg. Granulowane paliwo stale miesza się z węglem energetycznym o granulacji MIIA wg klasyfikacji węgla w proporcji wagowej: 1 część paliwa do 3 do 8 części węgla energetycznego a następnie tę mieszaninę paliw stałych wprowadza się do kotła. Podczas spalania mieszaniny paliw stałych w kotle do komory paleniskowej doprowadza się podgrzane powietrze wtórne w ilości do 20% całkowitego strumienia powietrza do spalania oraz utrzymuje się w komorze paleniskowej kotła współczynnik nadmiaru powietrza od 1.2 do 1.65.

Jako stałe pozostałości ze spalania węgla korzystnie stosuje się koksik lotny o zawartości C od 5 do 40% i granulacji od 0.1 do 1 mm, żużel o zawartości C od 2 do 20%, i granulacji od 2 do 10 mm lub mieszaninę koksiku lotnego i żużla.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się możliwością właściwego wymieszania odpadów porafinacyjnych z nośnikiem w postaci uwapnionego granulatu koksiku i/lub żużla, który również jest paliwem.

Nieoczekiwanym efektem wynalazku jest to, że uzyskana mieszanina składników o podanych proporcjach, granulacji i innych parametrach termodynamicznych charakteryzuje się wysokim stopniem stabilizacji. Stwierdzono, że mieszanina nie rozwarstwia się, nie poci się nawet po kilku miesiącach składowania.

Spalanie mieszaniny paliw stałych z granulowanym paliwem stałym nie utrudnia gospodarki energetycznej w kotłowni spalającej tę mieszaninę.

Uzyskane sposobem według wynalazku paliwo ma odpowiednią wartość opałową, pozwalającą na efektywną utylizację ciepłą w kotle z paleniskiem wyposażonym w ruszt.

Odzysk ciepła ze spalania przy spalaniu mieszanki paliw stałych pozwala na oszczędność paliwa podstawowego - węgla energetycznego w gospodarce energetycznej kotłowni

Odpad popaleniowski w postaci normalnego popiołu i żużla nie wprowadza do środowiska nowych jakościowo ani zwiększonych ilości odpadów stałych. Odpad ten wychwycony w urządzeniach odpylających, korzystnie odpylaczach elektrostatycznych oraz w żużlu może być wykorzystany do celów gospodarczych lub składowany na użytkowanych składowiskach. Zmniejsza się także w emitowanych do atmosfery spalinach zawartość tlenków siarki

P r z y k ł a d I

15 kg wapna palonego CaO miesza się, do uzyskania jednorodnej suchej masy z 35 kg koksiku lotnego o zawartości C 25%, granulacji około 0.5 mm i wilgotności 1.5%. Następnie wprowadza się, ciągle mieszając, 50 kg odpadu porafinacyjnego podgrzanego do 95°C, zawierającego części mineralne. Otrzymaną mieszaninę stanowiącą 100 kg porcję granulowanego paliwa miesza się z 400 kg węgla energetycznego. Otrzymaną mieszankę paliw stałych transportuje się bez zakłóceń i spala całkowicie i zupełnie w kotle rusztowym z paleniskiem warstwowym z nadmiarem powietrza 1.4

P r z y k ł a d II

12 kg wapna palonego miesza się, do uzyskania jednolitej masy z 35 kg żużla o zawartości C 8%, o granulacji około 6 mm i wilgotności 1.9%. Następnie wprowadza się ciągle mieszając 53 kg odpadu porafinacyjnego podgrzanego do 90°C. Otrzymaną mieszaninę stanowiącą granulowane paliwo stałe miesza się z 600 kg węgla energetycznego. Otrzymaną mieszankę paliw stałych spala się bez zakłóceń w kotle z paleniskiem fluidalnym z nadmiarem powietrza 1.2.

P r z y k ł a d III

18 kg wapna palonego miesza się, do uzyskania jednorodnej masy z 36 kg mieszaniny koksiku i żużla o zawartości C 14%, granulacji 1 ÷ 10 mm i wilgotności 1.6%. Następnie wprowadza się ciągle mieszając 48 kg odpadu porafinacyjnego podgrzanego do 85°C, zawierającego części mineralne. Otrzymaną mieszaninę stanowiącą granulowane paliwo stałe miesza się z 500 kg węgla energetycznego. Otrzymaną mieszankę paliw stałych spala się prawidłowo w kotle rusztowym z paleniskiem narzutowym z nadmiarem powietrza 1.5.