



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00021**

(22) Data de depozit: **14/01/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/05/2021** BOPI nr. **5/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/10/2015** BOPI nr. **10/2015**

(73) Titular:  
• **BABA RĂZVAN BOGDAN, STR. NOUA  
NR. 39, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:  
• **BABA RĂZVAN BOGDAN, STR. NOUA  
NR. 39, TIMIȘOARA, TM, RO**

(74) Mandatar:  
**WEIZMANN ARIANA & PARTNERS  
AGENȚIE DE PROPRIETATE  
INTELECTUALĂ S.R.L., STR.11 IUNIE  
NR.51, SC.A, ET.1, AP.4, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**M. ROFIQUL ISLAM Ș.A., "INNOVATION IN  
PYROLYSIS TECHNOLOGY FOR  
MANAGEMENT OF SCRAP TIRE: A  
SOLUTION OF ENERGY AND  
ENVIRONMENT", INTERNATIONAL  
JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE  
AND DEVELOPMENT", NO. 1, VOL. 1,  
2010; MAREK A. WOJTOWICZ, MICHAEL  
A. SERIO, "PYROLYSIS OF SCRAP  
TIRES: CAN IT BE PROFITABLE?",  
CHEMTECH, 1996**

(54) **PROCEDEU DE DEGRADARE TERMICĂ A DEȘEURILOR  
DE CAUCIUC ȘI PRODUS OBȚINUT PRIN ACEST  
PROCEDEU**



# RO 130620 B1

1 Depozitarea deșeurilor la rampă reprezintă o pierdere uriașă de materiale prețioase  
și de a reduce impactul deșeurilor asupra sănătății umane. În contextul actual este necesar  
3 să găsim modalități de a îmbunătăți gestionarea deșeurilor reducând în același timp  
presiunea asupra resurselor naturale.

5 Prezentă invenție face referire la o tehnologie de prelucrare prin piroliză, tratare și  
valorificare a deșeurilor din cauciuc, colectate de la diverși generatori și/sau operatori de  
7 salubritate și la produsul obținut conform acestui procedeu.

9 Principalul scop al prezentei invenții constă în protejarea mediului înconjurător prin  
reciclarea materialelor uzate utilizând o tehnologie adecvată, respectiv un procedeu de  
piroliză a anvelopelor scoase din uz. Tehnologia utilizată permite funcționarea în regim auto-  
11 mat și automatizat a procesului tehnologic, oferind un înalt grad de protecție a personalului  
de operare și a mediului înconjurător.

13 În vederea valorificării deșeurilor de cauciuc și obținerea unor produse lichide cu con-  
ținut ridicat de hidrocarburi aromatice și de gaze combustibile sunt cunoscute procese de  
15 descompunere termică a deșeurilor de cauciuc la temperaturi de peste 600°C până la 850°C,  
care implică consumuri energetice mari, compoziția uleiurilor obținute fiind destul de  
17 eterogenă.

Din documentul **RO 96604** este cunoscut un procedeu de recuperare a anvelopelor  
19 uzate, care constă în încălzirea acestora la temperaturi de 180-200°C, împreună cu un plasti-  
fiant care conține hidrocarburi aromatice, naftenice și parafinice, timp de 26-36 h, urmată de  
21 o presare la 2,6 kN/cm<sup>2</sup>, produsul obținut fiind o pastă vâscoasă care poate fi reintrodu-să  
în compoziția de bandă de rulare.

23 Pentru recuperarea: deșeurilor de cauciuc polibutadienstirenici, sunt cunoscute  
procedee de gonflare și cracare termică cu convertirea acestora în combustibili gazoși și  
25 lichizi (**RO 78651**) sau gonflarea materialului de recuperat în stiren prin pulverizare, cu o can-  
titate pentru a se ajunge la saturare și polimerizarea stirenului aflat în cauciuc prin încălzire  
27 la temperaturi de peste 100°C (**EP 0007167**) sau transformarea deșeurilor în pudră prin  
măcinare în condiții de temperatură diferite (**RO 96995**).

29 Din documentul **RO 108567** este cunoscut procedeu de recuperare a deșeurilor din  
cauciuc, care constă în îmbibarea în stiren a produselor, zdrobirea și rafinarea pe un valț  
31 rece, până se obține un granulat de elastomer care este încorporat într-o matrice de cauciuc  
proaspăt, urmată de încălzirea compoziției la 100°C, pentru legarea chimică a stirenului de  
33 elastomerul regenerat.

Tot în stadiul tehnicii, articolul de **M. Rofiqul Islam ș.a., Innovation in Pyrolysis  
35 Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment,  
International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 1, No. 1, April  
37 2010**, dezvăluie procesul de piroliză aplicat deșeurilor de cauciuc în scopul recuperării  
produsului lichid pirolitic, iar **Marek A. Wojtowicz, Michael A. Serio, în Pyrolysis of scrap  
39 tires: Can it be profitable?, Chemtech October 1996**, prezintă studii asupra posibilității  
recuperării subproduselor obținute prin piroliza cauciucurilor uzate, (gaz pirolitic, lichid pirolit-  
41 tic și negru de fum), cu concentrarea, în acest caz, pe obținerea negrului de fum.

Dezavantajele acestor procedee cunoscute constau în obținerea unor produse lichide  
43 cu conținut bogat în sulf, pe baza unor tehnologii poluante, cu consumuri mari de energie.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în valorificarea mate-  
45 rială și energetică a deșeurilor de cauciuc, fără probleme ecologice asupra mediului.

Procedeu de degradare termică a deșeurilor din cauciuc ce constă din colectarea  
47 deșeurilor din cauciuc, stocarea lor și descompunere termică, urmată de separarea  
produselor rezultate, conform invenției constă în: deșeurile din cauciuc după încărcarea lor  
49 în reactor sunt supuse unei operații de degradare termică într-un reactor, la o temperatură

# RO 130620 B1

de reacție de circa 250-500°C, temperatura optimă fiind de 360°C, și o presiune de 0,001 bari, temperatura obținută prin arderea GPL și a gazelor necondensabile recuperate din procesul tehnologic, descompunerea deșeurilor realizându-se pe o perioadă de 12-15 h și în urma căreia rezulta gaze de reacție cu un debit de 18 mc/h ce sunt evacuate din reactor împreună cu un produs degradat termic din cauciuc, care este un amestec/o mixtură de proporții variabile cu conținut de hidrocarburi de diferite tipuri, și a cărui compoziție depinde de sursa de deșeuri din materiale uzate de cauciuc din care a fost produs, produsele rezultante sunt apoi introduse în camera catalitică în care are loc o scădere a punctului de condensare iar produsul degradat termic din cauciuc, ce se prezintă ca un reziduu lichid, părăsește camera catalitică și este introdus într-un separator apă-reziduu, unde apa este separată de hidrocarburi și este colectată pentru a fi reintrodusă în procesul tehnologic, iar produsul degradat termic colectat atât din separator cât și cel care rezultă din condensatoare este colectat în rezervoare metalice orizontale, componenta gazoasă fiind reintrodusă în procesul tehnologic la focarele reactorului.

Produsul degradat termic din cauciuc conform invenției, este un amestec de până la 5% hexan, până la 5% benzen, până la 5% octan, 50-85% elastomeri cu grad  $n = 5 \dots 100$ , 1-5% impurități: compuși oxigenați și compuși cu sulf, are aspectul unui semisolid, cu densitate relativă de 0,9081 g/m<sup>3</sup> la temperatură de 20°C, temperatură de curgere de -4°C, temperatură de inflamabilitate de +42°C, vâscozitate de 4,16 cSt măsurată la temperatura de +40°C, conținut de apă de 0,5% masă și conținut de sulf de 0,425% masă.

Avantajele procedurii constau în:

- recuperarea și valorificarea în totalitate a deșeurilor;
- reducerea factorului de poluare pentru climat;
- eficiență din punct de vedere al costurilor.

În cele ce urmează este prezentat un exemplu de realizare al procedurii de prelucrare prin piroliză, valorificare și reciclare a deșeurilor de cauciuc.

Procesul de prelucrare prin piroliză a deșeurilor de cauciuc conform invenției, presupune ca într-o primă fază deșeurile de cauciuc să fie colectate și să se stocheze ținând cont de compatibilitățile chimice și condițiile impuse de fișele tehnice de securitate ale substanțelor.

Amplasarea deșeurilor se va realiza astfel încât, să fie asigurată stabilitatea acestora și pentru a permite gestionarea acestora în baza principiului "primul intrat - primul ieșit".

După încărcarea treptată a deșeurilor în reactorul de piroliză, procesul începe odată cu atingerea temperaturii de lucru necesară descompunerii termice a deșeurilor de mase plastice. Temperatura de reacție este realizată prin arderea GPL și a gazelor necondensabile recuperate din procesul tehnologic. Reacțiile au loc la o temperatură de aproximativ 500°C și o presiune de 0,001 bari. Funcționarea reactorului este în regim discontinuu, pe șarje, capacitatea de încărcare/șarjă este de 10 t materie primă, iar durata este de 12-15 h.

Gazele de piroliză care rezultă în urma descompunerii termice a deșeurilor, părăsesc reactorul și intră în camera de reacție unde are loc scăderea punctului de condensare. Debitul gazelor tehnologice este de 18 mc/h, iar reziduurile lichide părăsesc camera catalitică intrând în separatorul de apă-reziduu.

În reactor, în timpul procesului de piroliză se produce și apă, care va fi eliminată, odată cu produsele de reacție. Prin operațiile de condensare și decantare gravitațională, în separator, apa va fi separată de hidrocarburi. Apa este separată pe la partea inferioară a separatorului, urmând a fi colectată într-un bazin de recirculare, în vederea utilizării sale în procesul tehnologic, iar reziduu pe la partea superioară a separatorului.

# RO 130620 B1

1 Urmează faza tehnologică de răcire și condensare a produselor în stare gazoasă.  
Acestea intră în trendul de două condensatoare, unde se va condensa prin răcire cu ajutorul  
3 apei din proces. Agentul de răcire circulă prin condensatoare, de jos în sus, pentru a asigura  
completa cufundare a fascicolului și o eficiență maximă a transferului de căldură. Reziduul  
5 lichid va părăsi condensatoarele pe la bază, iar gazele necondensabile pe la partea  
superioară.

7 În două rezervoare metalice, orizontale, se va colecta reziduul lichid, atât cel care  
rezultă în separatorul apă-hidrocarburi, cât și cel care rezultă din condensatoare, urmând ca  
9 acesta să fie transvazat în cisterne mobile. Componenta gazoasă este reintrodusă în  
procesul tehnologic la focarele cuptorului.

11 Gazele de ardere rezultate în cuptorul reactorului, care reprezintă 2% din totalul  
gazelor ce ies din proces, sunt tratate în coloana de spălare cu soluție de oxid de calciu și  
13 hidroxid de sodiu, în scopul purificării de compuși cu sulf și azot. Gazele tratate sunt eva-  
cuate prin două răcitoare și două coșuri de evacuare după care sunt aspirate de un ventilator  
15 montat la ieșirea din coloana de spălare.

17 Instalația în care are loc procesul de prelucrare a deșeurilor de cauciuc conform  
invenției este aceeași care se folosește pentru prelucrarea prin piroliză a deșeurilor din mase  
plastice ce face obiectul unei alte cereri de brevet înregistrată.

19 Produsul lichid obținut este foarte diferit de produsul lichid ce rezultă la degradarea  
termică a deșeurilor de polietilenă.

21 Caracteristicile fizido-chimice ale produsului distilat obținut prin degradarea termică  
a deșeurilor de cauciuc sunt următoarele:

Nr. crt.	Caracteristica	U.M.	Valoare
1	Densitate (la 20°C)	g/cm <sup>3</sup>	9081
2	Inflamabilitate PM	°C	42
3	Punct de curgere	°C	-4
4	Conținut de apă	% masa	< 0,5
5	Vâscozitate la 40°C	cSt	416
6	Sulf	% masa	425
7	Distilare STAS		
	T inițial	°C	7.49613517020e+30
	T 5% vol	°C	
	T 10% vol	°C	
	T 20% vol	°C	
	T 30% vol	°C	
	T 40% vol	°C	
	T 50% vol	°C	
	T 60% vol	°C	
	T 70% vol	°C	
	T 80% vol	°C	
	T 90% vol	°C	

45 Frația lichidă obținută are densitatea mai mare decât fracția lichidă care s-a obținut  
din deșeurile de polietilenă, are o inflamabilitate mai mare, dar punctul de curgere este mult  
47 mai mic, fiind în domeniul temperaturilor negative.

# RO 130620 B1

Vâscozitatea și distilarea sunt similare, însă conținutul de sulf, respectiv 0,425% masă, este cu mult mai mare decât sulful prezent în fracția lichidă obținută din deșeurile de polietilenă.

Caracteristicile fizico-chimice diferite sunt datorate compoziției chimice diferite, care a fost determinată prin analiză cromatografică.

Fracția lichidă are proprietăți de curgere mai bune, datorită conținutului foarte mare de sulf, o face improprie utilizării ca și combustibil.

Din instalația de degradare termică a deșeurilor de cauciuc, se evacuează și o cenușă care conține minerale, cărbune și apă. Deoarece această cenușă este un deșeu, ea va fi verificată pentru a nu conține produse periculoase.

Proba de cenușă rezultată în urma procesului de piroliză a deșeurilor de polietilenă, a fost supusă testului de levigare batch. Principiul metodei folosite în testul de laborator a constat în aducerea materialului în contact cu levigantul (apa distilată) și menținerea în contact timp de 24 h după care levigatul se separă.

Nr. crt.	Indicator	UM	Valori determinate	Valoare maximă admisă (mg/kg s.u)		
				inerte	nepericuloase	periculoase
1	Arsen	mg/kg s.u	378	5	2	25
2	Bariu	mg/kg s.u	29	20	100	300
3	Cadmiu	mg/kg s.u	< 0,05	4	1	5
4	Crom total	mg/kg s.u	25	5	10	70
5	Cupru	mg/kg s.u	40	2	50	100
6	Molibden	mg/kg s.u	42	5	10	30
7	Mercur	mg/kg s.u	14	1	2	2
8	Nichel	mg/kg s.u	< 0,03	4	10	40
9	Plumb	mg/kg s.u	< 0,05	5	10	50
10	Stibiu	mg/kg s.u	2	6	7	5
11	Seleniu	mg/kg s.u	41	1	5	7
12	Zinc	mg/kg s.u	20	4	50	200
13	Cloruri	mg/kg s.u	24243	800	15000	25000
14	Sulfați	mg/kg s.u	93616	1000	20000	50000
15	DOC	mg/kg s.u	14	500	800	1000
16	TDS (reziduu filtrabil)	mg/kg s.u	24680	4000	60000	100000
17	Fluoruri	mg/kg s.u	< 0,1	10	150	500

# RO 130620 B1

- 1            Analiza calității levigatului și compararea indicatorilor de calitate determinați cu  
valorile prevăzute de normativele în vigoare, a scos în evidență faptul că pentru levigatul  
3 rezultat din testarea deșeurii, indicatorii de calitate analizați s-au încadrat astfel:
- 5            - valoarea indicatorilor de calitate Arsen, Bariu, Cadmiu, Crom total, Cupru, Molibden,  
Mercur, Nichel, Plumb, Stibiu, Seleniu, Zinc, Fluoruri DOC, se încadrează în valorile admise  
pentru deșeurile ce pot fi depozitate în depozite de deșeuri inerte;
  - 7            - valoarea indicatorilor de calitate Cloruri, Sulfați și TDS se încadrează în valoarea  
admisă pentru deșeurile ce pot fi depozitate în depozite de deșeuri nepericuloase.
- 9            În urma rezultatelor investigațiilor, se apreciază că deșeul de cenușă rezultată în  
urma procesului de piroliză a deșeurilor de cauciuc analizat, poate fi depozitat în depozitele  
11 destinate deșeurilor nepericuloase.

# RO 130620 B1

## Revendicări

1. Procedeu de degradare termică a deșeurilor din cauciuc ce constă din colectarea deșeurilor din cauciuc, stocarea lor și descompunere termică, urmată de separarea produselor rezultate, **caracterizat prin aceea că**, deșeurile din cauciuc după încărcarea lor în reactor sunt supuse unei operații de degradare termică într-un reactor, la o temperatură de reacție de circa 250-500°C, temperatura optimă fiind de 360°C, și o presiune de 0,001 bari, temperatura obținută prin arderea GPL și a gazelor necondensabile recuperate din procesul tehnologic, descompunerea deșeurilor realizându-se pe o perioadă de 12-15 h și în urma căreia rezultă gaze de reacție cu un debit de 18 mc/h ce sunt evacuate din reactor împreună cu un produs degradat termic din cauciuc, care este un amestec/o mixtură de proporții variabile cu conținut de hidrocarburi de diferite tipuri, și a cărui compoziție depinde de sursa de deșeuri din materiale uzate de cauciuc din care a fost produs, produsele rezultante sunt apoi introduse în camera catalitică în care are loc o scădere a punctului de condensare iar produsul degradat termic din cauciuc, ce se prezintă ca un reziduu lichid, părăsește camera catalitică și este introdus într-un separator apă-reziduu, unde apa este separată de hidrocarburi și este colectată pentru a fi reintrodusă în procesul tehnologic, iar produsul degradat termic colectat atât din separator cât și cel care rezultă din condensatoare este colectat în rezervoare metalice orizontale, componenta gazoasă fiind reintrodusă în procesul tehnologic la focarele reactorului. 1
2. Produs degradat termic din cauciuc ce rezultă în urma procedurii de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, este un amestec de până la 5% hexan, până la 5% benzen, până la 5% octan, 50-85% elastomeri cu grad  $n = 5 \dots 100$ , 1-5% impurități: compuși oxigenați și compuși cu sulf, are aspectul unui semisolid, cu densitate relativă de 0,9081 g/m<sup>3</sup> la temperatură de 20°C, temperatură de curgere de -4°C, temperatură de inflamabilitate de +42°C, vâscozitate de 4,16 cSt măsurată la temperatura de +40°C, conținut de apă de 0,5% masă și conținut de sulf de 0,425% masă. 3
- 5
- 7
- 9
- 11
- 13
- 15
- 17
- 19
- 21
- 23
- 25
- 27



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 215/2021