



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00021

(22) Data de depozit: 14.01.2014

(41) Data publicării cererii:
30.10.2015 BOPI nr. 10/2015

(71) Solicitant:
• 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
INTELCTUALĂ S.R.L., STR.11 IUNIE
NR.51, SC.A, ET.1, AP.4, SECTOR 4,
BUCUREȘTI

(54) PROCEDEU DE PRELUCRARE PRIN PIROLIZĂ A
DEȘEURILOR DIN CAUCIUC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de prelucrare a unor deșeuri de cauciuc. Procedeu conform invenției constă în descompunerea termică a deșeurilor la o temperatură de 500°C, timp de 12...15 h, la o presiune de 0,001 bari, din care rezultă gaze de piroliză care sunt condensate, iar reziduurile lichide apă-hidrocarburi sunt

separate în reziduu lichid care se amestecă cu reziduu lichid de condensare și colectat, apa este colectată și reutilizată în proces, iar componenta gazoasă este reintrodusă în proces.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



27
a 2014 00021
14.01.2014

Procedeu de prelucrare prin piroliză a deșeurilor din cauciuc

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 să găsim modalități de a îmbunătăți gestionarea deșeurilor reducând în același timp presiunea asupra resurselor naturale.

Prezenta 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 salubritate și la produsul obținut conform acestui procedeu.

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 u. Tehnologia utilizată permite funcționarea în regim automat și automatizat a procesului tehnologic, oferind un înalt grad de protecție a personalului de operare și a mediului înconjurător .

În vederea valorificării deșeurilor de cauciuc și obținerea unor produse lichide cu conținut ridicat de hidrocarburi aromatice și de gaze combustibile sunt cunoscute procese de 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 eterogenă.

Din documentul **RO96604** este cunoscut un procedeu de recuperare a anvelopelor uzate, care constă în încălzirea acestora la temperaturi de 180-200 °C, împreună cu un plastifiant care conține hidrocarburi aromatice, naftenice și parafinice, timp de 26-36 ore, urmată de o presare la 2.6 kN/cm², produsul obținut fiind o pastă vâscoasă care poate fi reintrodu-să în compoziția de bandă de rulare.

Pentru recuperarea deșeurilor de cauciuc polibutadienstirenice, sunt cunoscute procedee de gonflare și cracare termică cu convertirea acestora în

combustibili gazoși și lichizi (RO 78651) sau gonflarea materialului de recuperat în stiren prin pulverizare, cu o cantitate pentru a se ajunge la saturare și polimerizarea stirenului aflat în cauciuc în încălzire la temperaturi de peste 100 °C (EP 0007167) sau transformarea deșeurilor în pudră prin măcinare în condiții de temperatură diferite (RO 96995).

Din documentul RO 108567 este cunoscut procedeul de recuperare a deșeurilor din cauciuc, care constă în îmbibarea în stiren a produselor, zdrobirea și rafinarea pe un valț 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 elastomerul regenerat.

Dezavantajele acestor procedee cunoscute constau în obținerea unor produse lichide 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 materială și energetică a deșeurilor de cauciuc, fără probleme ecologice asupra mediului.

Procedeul de prelucrare prin piroliză a deșeurilor din cauciuc, conform invenției, constă într-o primă fază din colectarea și stocarea în funcție de compatibilitățile chimice și condițiile impuse a deșeurilor de cauciuc, urmând faza de încărcare a reactorului, pe șarje, capacitatea de încărcare/șarjă este de 10 t materie primă, temperatura necesară descompunerii termice a deșeurilor de cauciuc fiind realizată prin arderea GPL și a gazelor necondensabile recuperate din procesul tehnologic, reacțiile având loc la o temperatură de aproximativ 500 °C, o presiune de 0,001 bari, pe o durată de 12-15 ore, în urma descompunerii termice a deșeurilor, gazele de piroliză având un debit de 18 mc/h părăsesc reactorul și intră în camera de reacție unde are loc scăderea punctului de condensare, în următoarea etapă reziduurile lichide părăsesc camera catalitică și intră în separatorul de apă-reziduu unde apa va fi separată de hidrocarburi, apa separată pe la partea inferioară a separatorului, este colectată într-un bazin de recirculare și reutilizată în procesul tehnologic, reziduu lichid atât cel care rezultă în separatorul apă-hidrocarburi, cât și cel care rezultă din

condensatoare fiind colectat în rezervoare metalice, orizontale, iar componenta gazoasă va fi reintrodusă în procesul tehnologic la focarele reactorului.

În urma procesului de degradare termică prin piroliză a deșeurilor de cauciuc, se obțin produse gazoase și lichide, produsul lichid având un aspect de lichid cu vâscozitate foarte mare (semisolid), cu o densitate relativă la temperatura de 20 °C, de 0,9081 g/cm³, o temperatură de curgere de - 4 °C, o temperatură de inflamabilitate de +42 °C, vâscozitatea măsurată la temperatura de +40 °C, este de 4,16 cSt, conținut de apă de 0,5 % masă și sulf de 0,425 % masă, în final din reactor fiind evacuată o cenușă care conține minerale, cărbune și apă. Cenușa colectată este un deșeu, care se încadrează în categoria deșeurilor nepericuloase

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 ore.

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 apa, 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.

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 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. Reziduu lichid va părăsi condensatoarele pe la bază, iar gazele necondensabile pe la partea superioară.

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

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 hidroxid de sodiu, în scopul purificării de compuși cu sulf și azot. Gazele tratate sunt evacuate prin două răcitoare și două coșuri de evacuare după care sunt aspirate de un ventilator montat la ieșirea din coloana de spălare.

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.

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

Caracteristicile fizico-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 ³	0,9081
2	Inflamabilitate PM	°C	42
3	Punct de curgere	°C	- 4
4	Conținut de apă	% masa	< 0,5
5	Vâscozitate la 40 °C	cSt	4,16
6	Sulf	% masa	0,425
7	Distilare STAS		
	T inițial	°C	74
	T 5% vol	°C	96
	T 10% vol	°C	135
	T 20% vol	°C	170
	T 30% vol	°C	204
	T 40% vol	°C	238
	T 50% vol	°C	265
	T 60% vol	°C	298
	T 70% vol	°C	319
	T 80% vol	°C	334
	T 90% vol	°C	351

Fracția 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 mai mic, fiind în domeniul temperaturilor negative

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 aceasta 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 de ore 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	0,378	0.5	2	25
2	Bariu	mg/kg s.u	0,029	20	100	300
3	Cadmium	mg/kg s.u	< 0.05	0.04	1	5
4	Crom total	mg/kg s.u	0.025	0.5	10	70
5	Cupru	mg/kg s.u	0.040	2	50	100
6	Molibden	mg/kg s.u	0.042	0.5	10	30
7	Mercur	mg/kg s.u	0.014	0.01	0.2	2
8	Nichel	mg/kg s.u	< 0.03	0.4	10	40
9	Plumb	mg/kg s.u	< 0.05	0.5	10	50
10	Stibiu	mg/kg s.u	0.002	0.06	0.7	5
11	Seleniu	mg/kg s.u	0.041	0.1	0.5	7
12	Zinc	mg/kg s.u	0.020	4	50	200
13	Cloruri	mg/kg s.u	2424.3	800	15000	25000
14	Sulfați	mg/kg s.u	9361.6	1000	20000	50000
15	DOC	mg/kg s.u	1.4	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
----	----------	-----------	-------	----	-----	-----

Analiza calității levigatului și compararea indicatorilor de calitate determinați cu valorile prevăzute de normativele în vigoare, a scos în evidență faptul că pentru levigatul rezultat din testarea deșeurii, indicatorii de calitate analizați s-au încadrat astfel:

- 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 **deșeurii inerte**.
- valoarea indicatorilor de calitate *Cloruri, Sulfați și TDS* se încadrează în valoarea admisă pentru deșeurile ce pot fi depozitate în depozite de **deșeurii nepericuloase**.

În urma rezultatelor investigațiilor, se apreciază că deșeurii de cenușă rezultată în urma procesului de piroliză a deșeurilor de cauciuc analizat, poate fi depozitat în depozitele destinate deșeurilor nepericuloase.

REVEDICĂRI

1 Procedeu de prelucrare prin piroliză a deșeurilor de cauciuc ce constă din descompunerea termică a deșeurilor, răcirea și separarea produsului rezultat într-un produs gazos și un alt produs lichid, **caracterizat prin aceea că** într-o primă fază deșeurile de cauciuc sunt colectate și stocate, urmează faza de încărcare a reactorului, pe șarje, capacitatea de încărcare/șarjă este de 10 t materie primă, temperatura necesară descompunerii termice a deșeurilor de mase plastice fiind realizată prin arderea GPL și a gazelor necondensabile recuperate din procesul tehnologic, reacțiile având loc la o temperatură de aproximativ 500°C la o presiune de 0,001 bari , pe o durată de 12-15 ore, în urma descompunerii termice a deșeurilor, gazele de piroliză având un debit de 18 mc/h părăsesc reactorul și intră în camera de reacție unde are loc scăderea punctului de condensare, în următoarea etapă reziduurile lichide părăsesc camera catalitică și intră în separatorul de apă-reziduu unde apa va fi separată de hidrocarburi, apa separată pe la partea inferioară a separatorului, este colectată într-un bazin de recirculare și reutilizată în procesul tehnologic, reziduu lichid atât cel care rezultă în separatorul apă-hidrocarburi, cât și cel care rezultă din condensatoare fiind colectat în rezervoare metalice, orizontale, iar componenta gazoasă va fi reintrodusă în procesul tehnologic la focarele reactorului.

2. Produs lichid ce rezultă în urma procedurii de prelucrare prin piroliză a deșeurilor de cauciuc de la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** prezintă un aspect de lichid cu vâscozitate foarte mare (semisolid), are o densitate relativă la temperatura de 20 °C , de 0,9081 g/cm³. o temperatură de curgere de - 4 °C, o temperatură de inflamabilitate de +42 °C, vâscozitatea măsurată la temperatura de +40 °C, este de 4,16 cSt, , conținut de apă de 0,5 % masă și sulf de 0,425 % masă.