

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237735**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424069**

(51) Int.Cl.
C10B 53/07 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.12.2017**

(54) **Sposób prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych
oraz układ do prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
01.07.2019 BUP 14/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
17.05.2021 WUP 10/21

(73) Uprawniony z patentu:
**MIAZGA ZBIGNIEW PRZEDSIĘBIORSTWO
PRODUKCYJNO-HANDLOWO-USŁUGOWE
POLBLUME, Siedliska, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
ZBIGNIEW MIAZGA, Siedliska, PL

(74) Pełnomocnik:
rzec. pat. Mariusz KONDRAT

PL 237735 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych w warunkach beztlenowych. Ponadto przedmiotem wynalazku jest reaktor oraz instalacja do prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych.

Recykling odpadów wielomateriałowych jest utrudniony ze względu na wielość składników oraz ich wzajemne połączenie. Największe znaczenie odgrywają tu związki organiczne. Odpady takie stanowią nierozzerwalne połączenia materiałów metalowych i niemetalowych (ceramika, włókno szklane, włókno węglowe, wypełniacze nieorganiczne) z materiałami organicznymi (polimery, elastomery, pianki).

Obecnie, jedynym mającym znaczenie gospodarczo rozwiązaniem jest przerób termiczny (m.in. spalanie tych odpadów w paleniskach pieców cementowych lub w blokach energetycznych). Jest to rozwiązanie nieefektywne energetycznie i powodujące powstawanie nowego strumienia trudnych do zagospodarowania odpadów w postaci żużli i popiołów. Żużel zawiera metale i składniki mineralne, których odzyskanie z tej postaci jest bardzo trudne lub praktycznie niemożliwe. Natomiast selektywna ekstrakcja metali z otrzymanego stopu jest kosztowna i trudna. Ponadto przy dużym udziale takich materiałów w paliwie energetycznym spalonym w powietrzu, należy liczyć się z powstawaniem szkodliwych emisji do atmosfery w postaci WWA oraz innych pochodnych węglowodorów aromatycznych (dioksyn, furanów, etc.).

Przykładem innowacyjnej technologii jest zaproponowana w wynalazku metoda termicznego przetworzenia materiałów wieloskładnikowych. Technologia jest unikatowa i niestosowana dotychczas w zakładach przetwarzania odpadów.

Możliwe jest przetwarzanie odpady wieloskładnikowych w procesie rozkładu termicznego prowadzonym bez dostępu tlenu, w którym otrzymuje się produkty o pożądanych właściwościach fizycznych i w formie korzystnej do ich dalszego zagospodarowania.

Zasadnicza przewaga procesu termicznej likwidacji, neutralizacji i unieszkodliwiania/utylizacji odpadów w procesie termolizy nad klasycznym spalaniem (utlenianiem) substancji organicznej polega na tym, że w hermetycznym procesie rozkładu termicznego bez dostępu tlenu nie tworzą się niezwykle toksyczne polichlorowane (bromowane) dibenzodioksyny PCDD, PBrDD i polichlorowane (bromowane) dibenzofurany PCDF, PBrDF. Dzieje się tak, ponieważ reakcje rozkładu przebiegają bez udziału tlenu, a to właśnie on jest składnikiem wymienionych substancji niebezpiecznych (jeden lub dwa mostki tlenowe łączą dwa pierścienie benzenowe z chlorem lub bromem).

Sposób według wynalazku jest przydatny do przerobu różnorodnych strumieni odpadów wielomateriałowych, takich jak materiał opakowaniowy Tetra Pa, których składa się z trzech materiałów: papieru, zapewniającego sztywność opakowania i dającego możliwość nadruku; folii aluminiowej, chroniącej produkt spożywczy w opakowaniu przed działaniem światła i tlenu, a także gwarantującej nieprzepuszczalność dla zapachów; folii wykonanej z polimeru, dopuszczonego do bezpośredniego kontaktu z żywnością (np.: polietylenu), chroniącej papier przed wilgocią i łączącej go z folią aluminiową.

Rozkład termiczny metodą termolizy polega na rozpadzie cząsteczek związków chemicznych (organicznych) na mniejsze cząsteczki (łańcuchy merowe) pod wpływem temperatury. Im słabsze jest wiązanie chemiczne w cząsteczce, tym niższa jest temperatura, w której dysocjacja termiczna zachodzi. Proces termicznego rozkładu prowadzi się w przepływno podgrzewanym poziomym, reaktorze obrotowym. Umieszczone w reaktorze wieloskładnikowe odpady podgrzewa się do temperatury poniżej 500°C, bez dostępu powietrza i przy naturalnie wzrastającym ciśnieniu wskutek powstawania produktów gazowych.

W wyniku tak prowadzonego procesu powstają opary olejowo-gazowe, podlegające separacji w połączonym z reaktorem separatorze i w zbiornikach skraplaczy. Cyklicznie zachodzące zmiany temperatury procesu przy stałym poziomie energii cieplnej dostarczanej do reaktora, spowodowane są rodnikowo-łańcuchowym mechanizmem termolizy. Dzięki sekwencyjnie przebiegającym indukowanym procesom rozpadu na rodniki i na skutek polimeryzacji w krótkie łańcuchy węglowodorowe, podlegające następnie destylacji, tworzy się mieszanina ciekłych (oleje) i gazowych (gaz palny) węglowodorów.

Z kolei, dzięki powierzchniowemu odwodornieniu i kondensacji krótkich łańcuchów polimerów na odwodornionej przez rodniki powierzchni materiałów o uporządkowanej strukturze bipolarnej syndiotaktycznej następuje stopniowa karbonizacja materiałów organicznych. W warunkach termodynamicznych termolizy, nie ulegają one już dalszym przemianom chemicznym, tworząc struktury węgla komórkowego o różnej teksturze. Struktury te na skutek przesypywania w obracającej się komorze reaktora oraz wskutek naprężeń cieplnych wywołanych gradientem temperatur podczas końcowego schłodzenia reaktora

do temperatury pokojowej, ulegają częściowej destrukcji, tworząc produkt w postaci węglowego proszku lub płatków, będącego strukturalnie odmianą węgla komórkowego o teksturze predefiniowanej przez materiał organiczny, który podlegał procesowi karbonizacji.

W efekcie procesu termicznego otrzymuje się mieszaninę węglowodorów, wyływających z reaktora po odpowiednim schłodzeniu w postaci frakcji ciekłych węglowodorów i mieszaniny gazów palnych. W reaktorze pozostaje frakcja stała, złożona z karbonizatu (węgiel komórkowy) oraz złomu metalowego, składników ceramicznych i związków chemicznych, wchodzących w skład materiałów poddanych termolizie. Ciekłe i gazowe produkty o dużym potencjale energetycznym będą wykorzystane do podgrzewania procesu, co dodatkowo obniży koszt przerobu. Do zalet procesu termolizy odpadów należy również zaliczyć niewielkie zanieczyszczenie powietrza oraz zredukowanie objętości odpadów, nawet o 90%.

Z opisu zgłoszenia patentowego PL408123 znany jest proces termolizy bez dostępu powietrza odpadów elastomerowych, zwłaszcza opon, z odprowadzaniem gazów poprocesowych z rozkładu termicznego do układu separacji produktów frakcji gazowej i ciekłej, przy czym rozkład termiczny prowadzi się w ogrzewanym przeponowo reaktorze o poziomej osi obrotu z ruchomym złożem w temperaturze 320–400°C i pod ciśnieniem do 0,5 bara, przy czym do reaktora przy załadunku odpadów dodaje się najcięższą frakcję ciekłą z układu separacji produktów w ilości od 0,2 do 0,5% masy odpadów oraz taką samą ilość wody.

Znany z opisu PL212812 jest również układ oraz sposób do prowadzenia termolizy odpadowych tworzyw sztucznych z ciągłym usuwaniem produktów karbonizacji i pozostałości poreakcyjnych procesu. Układ charakteryzuje się tym, że za układem do podawania surowca usytuowana jest wyłaczarka, za którą umieszczony jest główny reaktor termolizy, wyposażony w mieszadło podwójne, połączony z zewnętrzną pętlą cyrkulacyjną, zawierającą podgrzewacz przepływowy pompę cyrkulacyjną i zawór trójdrożny. Sposób charakteryzuje się tym, że tworzywo podawane jest do reaktora termolizy, gdzie w temperaturze od 350°C do 450°C, przy obrotach mieszadła w zakresie 30 do 1500 obrotów/min, prowadzona jest termoliza, następnie uplastycznione tworzywo w ilości od 4 do 10 m³/godzinę jest pompowane do przepływowego podgrzewacza, o mocy grzania 60 do 120 KW, skąd przy regulowanej temperaturze pracy układu mieszaninę reakcyjną par i cieczy wprowadza się z powrotem do reaktora, przy czym pary produktów reakcji w sposób ciągły odprowadzane są z reaktora i kondensowane w dalszej części układu, produkty uboczne reakcji zawracane są do reaktora głównego termolizy, zaś pozostałości po termolizie odbierane są, w sposób ciągły przez wymiennik ciepła, w zbiorniku pozostałości za pomocą zaworu trójdrożnego umieszczonego przed przepływowym podgrzewaczem.

Z opisu PL218781 znany jest sposób wytwarzania wysokowartościowych produktów węglowodorowych z odpadowych tworzyw sztucznych i układ do tego sposobu. Sposób wytwarzania, w atmosferze gazu obojętnego, w którym odpady podaje się w sposób ciągły do wyłaczarki i uplastycznia, a następnie depolimeryzuje w reaktorze termolizy, zaś pary produktów depolimeryzacji kierowane są do układu wstępnego rozdziału, w którym następuje ich wstępne rozdzielanie, według wynalazku charakteryzuje się tym, że otrzymane frakcje poddawane są hydrorafinacji i następnie kierowane do węzła wtórnego rozdziału oraz węzła dodatkowych operacji wykańczalniczych. Układ charakteryzuje się tym, że za układem wstępnego rozdziału produktów znajduje się układ hydrorafinacji, następnie węzeł wtórnego rozdziału i węzeł operacji wykańczalniczych.

Celem wynalazku było opracowanie technologii odzysku folii cienkościennych z opakowań wielomateriałowych, które obecnie były kierowane do spalarni i do cementowni jako paliwo energetyczne. Opracowano technologię przetwarzania różnego typu polimerów, w tym polipropylenu i polietylenu w płynne węglowodory, które mogą być dalej destylowane na związki chemiczne jak etylen, benzen, ksylen, i inne. Jest to technologia uzyskiwania karbonizatu lub węgla aktywnego z opakowań zawierających papier.

Istotą wynalazku jest sposób prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych w warunkach beztlenowych charakteryzujący się tym, odpady wieloskładnikowe poddawane są rozdrobnieniu do frakcji o wielkości od 20mm x 20mm do frakcji 20mm x 150mm a następnie podawane są do przeponowo podgrzewanego, poziomego, reaktora obrotowego, w którym prowadzona jest termoliza w temperaturze od 200°C do 350°C pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 0,25 MPa, przez ok 2,5 godzin następnie w temperaturze 350°C przez kolejną 1 godzinę, następnie gaz procesowy poddawany jest kondensacji w dalszej części układu, w temperaturze gazu wchodzącego na skraplacze, która wynosi co najmniej 250°C do 350°C, gdzie następuje wydzielanie węglowodorów pochodzące z termolizy papieru i polipropylenu węglowodory nie skroplone w skraplaczach wędrują na filtr gazowy i zbiorniki gazowe,

a następnie wędrują na palniki gazowe zasilając układ reaktora, przy czym w trakcie procesu odzyskuje się aluminium, które wydzielane jest w postaci folii aluminiowej i dalej poddawane jest procesowi oczyszczania; natomiast węglowodory płynne w postaci trzech faz ciekłych: lekkiej, średniej i ciężkiej poddawane są destylacji, w wyniku której uzyskuje się frakcje zawierające wydzielone węglowodory; pozostały gaz poprocesowy poddawany jest skropleniu i oczyszczeniu podawany jest na palniki do ogrzewania reaktora.

Korzystnie, termoliza prowadzona jest w atmosferze azotu.

Korzystnie wydajność odzyskiwania aluminium wynosi 6-12% wagowych.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest układ do prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych w warunkach beztlenowych zawierający reaktor termolityczny ogrzewany przeponowo, w postaci walca o poziomej osi obrotu, wyposażony w układ do podawania surowca, oraz napęd oraz układ odprowadzania gazów odpadowych z procesów termolizy zakończony kominem wyposażonym w filtr węglowy znamienny tym, że reaktor termolityczny połączony jest za pomocą rurociągu ze skraplaczami podzielonymi co najmniej na trzy różne sekcje, przy czym każda z nich połączona jest z indywidualnym zbiornikiem frakcyjnym, które stanowią zbiornik, zbiornik i zbiornik, które następnie połączone są ze zbiornikiem magazynującym; w dalszej części układu znajdują się filtr gazowy oraz zbiorniki gazowe.

Korzystnie, układ wyposażony jest w oraz chłodnicę sprężarkową i w chłodnicę powietrzną.

Korzystnie, układ zawiera zbiornik z paliwem.

Sposób zagospodarowania odpadów według wynalazku przyczyni się do redukcji emisji gazów cieplarnianych oraz zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska. Pozyskanie surowców wtórnych z odpadów wielomateriałowych (odzysk materiałowy) pozwala na zmniejszenie zapotrzebowania i wydobycia surowców naturalnych, co powinno przyczynić się do zmniejszenia degradacji środowiska naturalnego.

Wynalazek został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat układu do prowadzenia procesu termolizy wraz z układem zagospodarowania gazów procesowych.

Przykład 1

Do reaktora załadowywane są odpady wieloskładnikowe w postaci opakowań wielomateriałowych, które poddano rozdrobnieniu do frakcji o wielkości od 20mm x 20mm, po czym uruchamia się reaktor oraz ogrzewanie reaktora poprzez zapalenie palników. Proces termolizy prowadzony jest bez katalizatora, w temperaturze od 200°C do 350°C pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 0,25 MPa, przez ok 2,5 godzin następnie w temperaturze 350°C przez kolejną 1 godzinę. Gazy procesowe uzyskiwane w procesie termolizy prowadzonym w atmosferze azotu przemieszczają się w kierunku skraplaczy, gdzie poddawane są procesowi kondensacji w temperaturze 20–27°C. Skraplacze podzielone są co najmniej na trzy różne sekcje, w których wydzielane są kolejne frakcje temperaturowe, po czym każda z nich zbierana jest w indywidualnym zbiorniku frakcyjnym, a następnie magazynowane w zbiorniku magazynującym. Pozostałe gazy jako gazy poprocesowe po skropleniu i oczyszczeniu są podawane na palniki do ogrzewania reaktora termolitycznego.

W wyniku procesu według wynalazku uzyskuje się aluminium, które jest separowane w postaci folii aluminiowej i dalej poddawane jest procesowi oczyszczania; węglowodory płynne (trzy fazy roztworu: lekka, średnia i ciężka) poddawane są destylacji, w wyniku której uzyskuje się frakcje zawierające wydzielone węglowodory.

W wyniku termolizy 10 ton odpadów wieloskładnikowych uzyskuje się frakcje odbierane w temperaturze od 250–350°C i są to karbolizat, olej procesowy, gaz, aluminium w ilości od 6 do 12%, oraz para wodna.

Przykład 2

Układ do prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych w warunkach beztlenowych zawiera reaktor termolityczny 1 ogrzewany przeponowo, w postaci walca o poziomej osi obrotu, który umieszczony nad piecem grzewczym 2 wyposażonym w palniki gazowe i olejowe 3. Reaktor zawiera również układ do podawania surowca, który stanowią 2 kruszarki oraz taśmociągi lub podajniki ślimakowe. Reaktor termolityczny 1 wyposażony jest w napęd 4 oraz układ odprowadzania gazów odpadowych z procesów termolizy zakończony kominem wyposażonym w filtr węglowy 16 zawierający węgiel aktywny. Reaktor termolityczny 1 połączony jest za pomocą rurociągu ze skraplaczami 5 podzielonymi co najmniej na trzy różne sekcje, przy czym każda z nich połączona jest z indywidualnym zbiornikiem frakcyjnym (zbiorniki 6, 7 i 8), które następnie połączone są ze zbiornikiem magazynującym 14.

W dalszej części układu znajdują się filtr gazowy 10 oraz zbiorniki gazowe 11, w których węglowodory nie skroplone w skraplaczach 5 są oczyszczane. Chłodnica sprężarkowa 12 oraz w chłodnica powietrzna 13 służą do chłodzenia płynu chłodniczego stosowanego do chłodzenia skraplaczy 5. Gazy kompresowane są pod ciśnieniem od 5 do 15 atm, przy czym następuje kompresja gazu od 30 do 60 razy. Temperatura na skraplaczach 5 jest stała wynosi 20–27°C.

Zbiornik z paliwem 15, które służy przechowywania paliwa niezbędnego do uruchomienia procesu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych w warunkach beztlenowych **znamienny tym**, że odpady wieloskładnikowe poddawane są rozdrobnieniu do frakcji o wielkości od 20mm x 20mm do frakcji 20mm x 150mm a następnie podawane są do przeponowo podgrzewanego, poziomego, reaktora obrotowego, w którym prowadzona jest termoliza w temperaturze od 200°C do 350°C pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 0,25 MPa, przez ok. 2,5 godzin następnie w temperaturze 350°C przez kolejną 1 godzinę, następnie gaz procesowy poddawany jest kondensacji w dalszej części układu, w temperaturze gazu wchodzącego na skraplacze, która wynosi co najmniej 250°C do 350°C, gdzie następuje wydzielanie węglowodorów pochodzące z termolizy papieru i polipropylenu węglowodory nie skroplone w skraplaczach wędrują na filtr gazowy (10) i zbiorniki gazowe (11), a następnie wędrują na palniki gazowe (3) zasilając układ reaktora, przy czym w trakcie procesu odzyskuje się aluminium, które wydzielane jest w postaci folii aluminiowej i dalej poddawane jest procesowi oczyszczania; natomiast węglowodory płynne w postaci trzech faz ciekłych: lekkiej, średniej i ciężkiej poddawane są destylacji, w wyniku której uzyskuje się frakcje zawierające wydzielone węglowodory; pozostały gaz poprocesowy poddawany jest skropleniu i oczyszczeniu podawany jest na palniki do ogrzewania reaktora.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że termoliza prowadzona jest w atmosferze azotu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wydajność odzyskiwania aluminium wynosi 6–12% wagowych.
4. Układ do prowadzenia procesu termolizy odpadów wieloskładnikowych w warunkach beztlenowych zawierający reaktor termolityczny ogrzewany przeponowo, w postaci walca o poziomej osi obrotu, wyposażony w układ do podawania surowca, oraz napęd oraz układ odprowadzania gazów odpadowych z procesów termolizy zakończony kominem wyposażonym w filtr węglowy, **znamienny tym**, że reaktor termolityczny (1) połączony jest za pomocą rurociągu ze skraplaczami (5) podzielonymi co najmniej na trzy różne sekcje, przy czym każda z nich połączona jest z indywidualnym zbiornikiem frakcyjnym, które stanowią zbiornik (6), zbiornik (7) i zbiornik (8), które następnie połączone są ze zbiornikiem magazynującym (14); w dalszej części układu znajdują się filtr gazowy (10) oraz zbiorniki gazowe (11).
5. Układ według zastrz. 4, **znamienny tym**, że wyposażony jest w oraz chłodnicę sprężarkową (12) i w chłodnicę powietrzną (13).
6. Układ według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera zbiornik z paliwem (15).

Rysunek

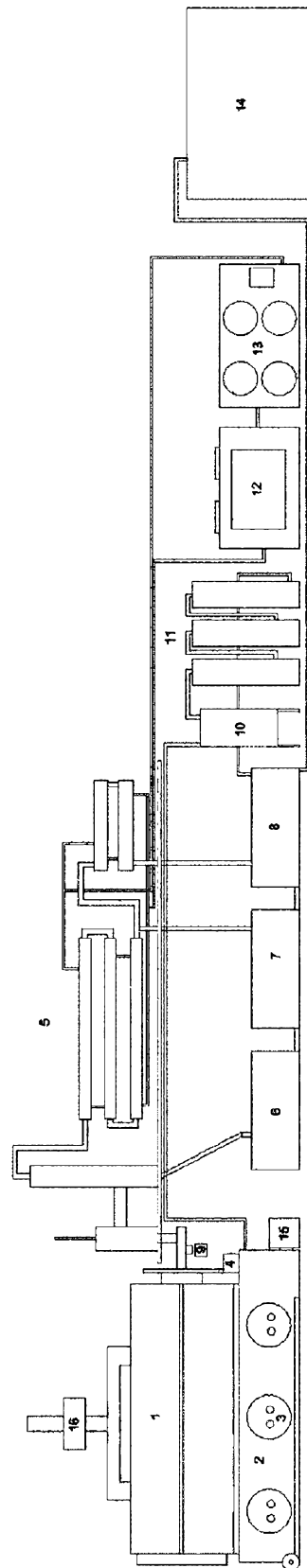


Fig. 1