



(54) **Sposób przygotowania i przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych dla procesów termodestrukcyjnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.05.2005 BUP 11/05

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.01.2009 WUP 01/09

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Śląska, Gliwice, PL
AGROB EKO Sp. z o.o., Zabrze, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Andrzej Mianowski, Gliwice, PL
Piotr Kałyniak, Zabrze, PL
Andrzej Kiełtyka, Jasło, PL
Kazimierz Bodora, Kędzierzyn-Koźle, PL
Tomasz Siudyga, Bytom, PL

(74) Pełnomocnik:

Urszula Ziółkowska, Politechnika Śląska

(57) 1. Sposób przygotowania i przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych dla procesów termodestrukcyjnych zawierających poliolefiny, ewentualnie polistyren i inne w ilościach nieznaczających tworzywa termoplastyczne, polegający na wstępnej i/lub szczegółowej ich selekcji, rozdrobnieniu do recyrkulatu w formie granul, aglomeratów lub sieczki w dowolnej kolejności realizacji tych procesów i zmieszaniu ich z olejem technologicznym, **znamienny tym**, że przed wprowadzeniem do reaktora prowadzi się proces homogenizacji polegający na tym, że miesza się olej technologiczny z tworzywami sztucznymi w ilości nie mniejszej niż 20% wagowych oleju i podgrzewa się do temperatury korzystnie powyżej 100°C, po czym gorącą fazę ciekłą homogenizatu poddaje się dalszym procesom termodestrukcyjnym ewentualnie schładza, rozdrabnia i przechowuje.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania i/lub przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych termoplastycznych dla procesów termodestrukcyjnych, zwłaszcza poliolefin, polistyrenu, polichlorku winylu, poliestrów, poliamidów, poliwęglanów, poliacetali, poliakrylanów, polimetakrylanów i ich mieszanin.

Odpady tworzyw sztucznych z uwagi na długi czas zalegania w środowisku (brak naturalnych mechanizmów degradacji) oraz na znaczną ich ilość, zmuszają do poszukiwania alternatywnych do składowania metod zagospodarowania, wśród których duże nadzieje wiązane są z termiczno-chemicznymi procesami utylizacji - inaczej recyklingiem chemicznym.

W znanych rozwiązaniach procesów termodestrukcyjnych najczęściej przygotowanie wsadu odpadowych tworzyw sztucznych obejmuje znane operacje segregowania i rozdrabniania, ewentualnie mycia i suszenia. Segregowanie odpadowych tworzyw sztucznych może odbywać się różnymi metodami, najczęściej poprzez wydzielenie frakcji nietonącej w wodzie.

Najczęściej stosuje się stapianie wsadu złożonego z tworzyw sztucznych przed wprowadzeniem ich do reaktora. W innym rozwiązaniu wprowadza się mieszaninę tworzyw sztucznych z olejem technologicznym wprost do reaktora. W innym rozwiązaniu wprowadza się mieszaninę tworzyw sztucznych z olejem technologicznym wprost do reaktora (opis polskiego zgłoszenia patentowego nr P-337413).

Według opisu patentowego nr PL-178639 przedstawiono sposób przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych przez wprowadzenie ich do reaktora bez wcześniejszego stopienia i prowadzenie rozkładu termicznego w temperaturze 150-470°C w obecności katalizatora, ewentualnie z innymi dodatkami.

Według zgłoszeń polskiego opisu wynalazku nr P-339821 przygotowanie wsadu dla procesu rozkładu termicznego ogranicza się do wstępnej segregacji i ewentualnego oczyszczenia. Tak przygotowany wsad poddawany jest następnie termicznemu rozkładowi w temperaturze 320-450°C w szerokim zakresie ciśnień 0,008-3,5 MPa, a następnie w tych samych warunkach prowadzi się destylację uzyskiwanych produktów.

Według opisu patentowego nr PL-99488 po oczyszczeniu i wstępnym rozdrobieniu proponuje się stopienie odpadów z tworzyw sztucznych w temperaturze około 200°C i wprowadzenie stopionego wsadu do reaktora, w którym następuje rozkład w temperaturze 400-450°C.

Podobny sposób przygotowania wsadu opisano w opisie wynalazku nr WO 95/03375. Polega on na stopieniu tworzyw sztucznych przed wprowadzeniem ich do reaktora (temperatura rozkładu 400-550°C). Proponuje się jednak powtórne wprowadzanie do reaktora frakcji niskowrzącej wydzielonej przez destylację z produktów rozkładu.

W polskim zgłoszeniu patentowym nr P-352341 opisano sposób polegający na tym, że odpady termoplastycznych tworzyw sztucznych ogrzewa się w topielniku, wprowadza do wymiennika, gdzie wsad formowany jest w postaci słupa rdzeniowego opadającego grawitacyjnie, który od dołu upływnia się i dozuje do reaktora (stabilizatora), w którym następuje rozkład termiczny.

Znane są rozwiązania dotyczące przetwarzania odpadowych termoplastycznych tworzyw sztucznych mające na celu ich powtórne wykorzystanie i polegające na stapianiu ich z odpowiednimi dodatkami mającymi na celu poprawę ich właściwości mechanicznych.

I tak, w opisie wynalazku nr PL-1 83370 proponuje się sposób recyklingu chemicznego mieszaniny odpadowych tworzyw termoplastycznych polegający na stapianiu ich z reaktywnymi pochodnymi 2-oksazoliny, mający na celu otrzymanie tworzyw o dobrych właściwościach wytrzymałościowych bez potrzeby ich segregowania. Proces prowadzony jest w temperaturach 190-300°C, a zachodzące reakcje chemiczne zależą od rodzaju tworzyw znajdujących się w mieszaninie. Otrzymany materiał charakteryzuje się podwyższoną udarnością i wytrzymałością na zerwanie.

W polskim zgłoszeniu patentowym nr P-348950 zaproponowano sposób wytwarzania blend termoplastycznych poliestrów tereftalowych i poliolefin poprzez stapianie polimerów z utlenionym karboksylowym woskiem polietylenowym w temperaturach 225-265°C.

Przedstawione metody przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych (opis patentowy PL-183370 i polskie zgłoszenie patentowe P-348950), które prowadzą do otrzymywania tworzyw o lepszych właściwościach mechanicznych, są nieprzydatne do przygotowania wsadu dla procesów termodestrukcyjnych, gdzie niezbędne jest jak najlepsze uplastycznienie wsadu jako etap pośredni w przemianach fazowych ciało stałe - ciecz. Wzrost temperatury mięknięcia uzyskiwanych tworzyw wymuszałyby stosowanie wyższych obciążeń cieplnych na etapie ich topienia. Poprawa właściwości mecha-

nicznych, takich jak wytrzymałość na zerwanie czy udarność, utrudniałaby również ewentualne rozdrabnianie ochłodzonego tworzywa celem dalszego przechowywania lub poddania go procesom termicznego rozkładu.

Cytowane rozwiązania obejmujące operacje ogólnie znane jak stapianie, stapianie z reaktywnymi, innymi związkami organicznymi (pochodne 2-oksazoliny, utlenione karboksylowe woski polietylenowe), względnie wprowadzanie ich wprost do reaktora z gorącym olejem technologicznym, nie wykorzystują możliwości na jakie pozwalają procesy homogenizacji tworzyw sztucznych przed podaniem ich do reaktora, w których następuje termiczna lub termokatalityczna destrukcja.

Z analizy znanego stanu wiedzy pojawia się luka w zakresie przygotowania termoplastycznych tworzyw sztucznych dla dalszych procesów termicznych, prowadzących do otrzymywania surowych frakcji paliwowych lub dla innych celów.

Sposób przygotowania i przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych dla procesów termodestrukcyjnych zawierających poliolefiny, ewentualnie polistyren i inne w ilościach nieznaczących tworzywa termoplastyczne, polegający na wstępnej i/lub szczegółowej ich selekcji, rozdrobnieniu do recyrkulatu w formie granul, aglomeratów lub sieczonej w dowolnej kolejności realizacji tych procesów i zmieszaniu ich z olejem technologicznym według wynalazku prowadzi się jako proces homogenizacji polegający na tym, że przed wprowadzeniem do reaktora miesza się olej technologiczny z tworzywami sztucznymi w ilości nie mniejszej niż 20% wagowych oleju i podgrzewa się do temperatury korzystnie powyżej 100°C, po czym gorącą fazę ciekłą homogenizatu poddaje się dalszym procesom termodestrukcyjnym ewentualnie schładza, rozdrabnia i przechowuje.

Dla mieszanin poliolefinowych mieszaninę podgrzewa się w temperaturze 120-160°C, a powyżej 200°C dla mieszanin poliolefinowych z przewagą polistyrenu.

Z kolei dla mieszanin poliolefinowych zawierających w ilościach znaczących poli(chlorek winylu) mieszaninę podgrzewa się do temp. 180-250°C celem zmniejszenia zawartości chloru poprzez odchlorowodorowanie.

Homogenizat otrzymany według wynalazku z termoplastycznych tworzyw sztucznych zawierających uprzednio w znaczącej ilości poli(chlorek winylu) z olejem technologicznym w podwyższonej temperaturze lub po ochłodzeniu i rozkruszeniu wprowadza się do tworzyw sztucznych zawierających poliolefiny (ewentualnie polistyren) i inne w ilościach nieznaczących tworzywa termoplastyczne.

Jako oleje technologiczne stosuje się wysokowrzące oleje, takie jak olej przepracowany, olej parafinowy, olej maszynowy, olej smarowy i inne produkty ciekłe i stałe w temperaturze pokojowej, typu wosków lub miękkich parafin, otrzymane z termodestrukcji tworzyw sztucznych oraz ciekłe surowce petrochemiczne.

Sposób przygotowania i/lub przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych termoplastycznych według wynalazku różni się zasadniczo od znanych rozwiązań w zakresie przygotowania wsadu dla procesów termodestrukcyjnych. Uzyskiwany homogenizat może być natychmiast poddawany procesom termodestrukcji, bądź składowany.

W procesach termodestrukcji tworzyw sztucznych zwykle największą uwagę przywiązuje się do etapu rozkładu termicznego lub termokatalitycznego uznając, że ma on decydujący wpływ na właściwości produktów. Stwierdzono jednak, że staranne przygotowanie wsadu i uzyskane w wyniku takich procesów korzystniejsze właściwości fizykochemiczne istotnie wpływają na przebieg procesów termodestrukcyjnych (obniża się temperatura rozkładu termicznego, zwiększa się wydajność produktów ciekłych) oraz na właściwości powstających produktów.

Przeprowadzenie homogenizacji wsadu przed wprowadzeniem go do reaktora stwarza możliwość zmniejszenia obciążeń cieplnych i bardziej racjonalne wykorzystanie ciepła w całym procesie. Przekłada się to również na zmniejszenie ilości powstających produktów stałych (koksiku poreakcyjnego), a tym samym ograniczenie problemów związanych z koniecznością okresowego czyszczenia reaktora.

Proponowane rozwiązanie zapewnia równomierny kontakt wsadu z katalizatorem i elementami grzejnymi aparatury, co korzystnie wpływa na stabilność procesu. Zmniejszenie lepkości homogenizatu w porównaniu z wyjściową mieszaniną termoplastycznych tworzyw sztucznych przyczynia się do zmniejszenia oporów przy przetłaczaniu go do reaktora. Proces homogenizacji tworzyw z olejem technologicznym skutkuje pogorszeniem ich właściwości mechanicznych, m.in. wytrzymałości na zerwanie, co ułatwia rozdrabnianie ochłodzonego homogenizatu. Obserwuje się również zmniejszenie objętości zajmowanej przez odpady, wynikające z niskiej masy nasypowej odpadowych tworzyw sztucznych (folie, butelki, opakowania itp.). Efekt ten ilustrują przykłady I i II. Sposób według wynalazku mo-

że być z powodzeniem stosowany jako metoda przechowywania odpadów termoplastycznych tworzyw sztucznych.

Dodatkową zaletą proponowanego rozwiązania dla odpadów tworzyw termoplastycznych zawierających znaczące ilości polichlorku winylu jest częściowe odchlorowodorowanie wsadu, co korzystnie wpływa na jakość produktów termodestrukcji.

Przykład I

Przeprowadzono homogenizację odpadowych tworzyw sztucznych z olejami technologicznymi w skali laboratoryjnej. Próbki polimerów i olejów osobno podgrzewane były do żądanej temperatury w termostатовanym układzie i mechanicznie mieszane. Badano homogenizację następujących tworzyw sztucznych: LDPE (granulat), PP (sieczone) oraz PS (sieczone). Jako oleje technologiczne zastosowano: olej parafinowy, ciekły produkt rozkładu LDPE (niefrakcjonowany), wosk polietylenowy. Całkowita masa mieszaniny w każdym przypadku wynosiła 10 g, czas homogenizacji około 10 min.

W każdej próbie po oziębieniu otrzymywano produkt stały, jednorodny o zabarwieniu zależnym od zastosowanego oleju technologicznego (od brązowego w przypadku oleju parafinowego do kremowego w przypadku zastosowania niefrakcjonowanego produktu rozkładu termicznego LDPE i wosku polietylenowego). Rezultaty umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Nr próby	Polimer	Olej technologiczny	Stosunek polimer : olej	Temperatura homogenizacji [°C]
1	LDPE	Olej parafinowy	1:1	152
2	LDPE	Olej parafinowy	1:3	151
3	LDPE	Produkt rozkładu LDPE	1:1	150
4	LDPE	Produkt rozkładu LDPE	1:3	150
5	LDPE	Wosk polietylenowy	1:1	153
6	LDPE	Wosk polietylenowy	1:3	150
7	PP	Olej parafinowy	1:1	179
8	PP	Olej parafinowy	1:3	181
9	PS	Olej parafinowy	1:1	235

W trakcie prób określono redukcję objętości przetwarzanych odpadów jako stosunek objętości zajmowanej przez homogenizat do sumy objętości zajmowanej przez składniki przed przeprowadzeniem próby - tabela 2.

Tabela 2

Nr próby	Polimer	Olej technologiczny	Redukcja objętości [%]
1	LDPE	Olej parafinowy	28,0
7	PP	Olej parafinowy	37,4
9	PS	Olej parafinowy	21,4

Jako miarę wpływu procesu przygotowania tworzyw sztucznych na właściwości otrzymywanego homogenizatu przyjęto temperaturę początku termicznego rozkładu T_p oraz temperaturę maksymalnej szybkości przemiany T_{max} wyznaczone na podstawie badań termicznych STA. W tabeli 3 porównano rezultaty dla polietylenu użytego jako surowiec w procesie homogenizacji oraz produktów otrzymanych w próbach 1 i 2. Analiza wyników wykazała obniżenie charakterystycznych temperatur procesu rozkładu po przeprowadzeniu homogenizacji.

Tabela 3

Polimer	Olej technologiczny	Stosunek polimer : olej	T _p [°C]	T _{max} [°C]
LDPE	-	-	428,1	469,0
LDPE	Olej parafinowy	1:1	422,6	458,8
LDPE	Olej parafinowy	1:3	413,2	449,5

Przykład II

Przeprowadzono homogenizację odpadowego polietylenu (granulat i sieczka) z olejem parafinowym w turbomieszarce CACCIA-300. Całkowita masa mieszaniny wynosiła 40 kg, czas homogenizacji poniżej 10 min. W obu próbach po oziębieniu uzyskano jednorodny homogenizat o ciemnym zabarwieniu. Rezultaty zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Nr próby	Polimer	Olej technologiczny	Stosunek polimer : olej	Temperatura homogenizacji [°C]
1	Granulat polietylenowy	Olej parafinowy	1:1	140-170
2	Sieczka polietylenowa	Olej parafinowy	1:1	170-180

Dla przeprowadzonych prób określono redukcję objętości odpadów, analogicznie jak w przykładzie I. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Nr próby	Polimer	Olej technologiczny	Redukcja objętości [%]
1	Granulat polietylenowy	Olej parafinowy	29,4
2	Sieczka polietylenowa	Olej parafinowy	44,1

Wyniki badań w skali przemysłowej są zbliżone do wyników zamieszczonych w przykładzie I (skala laboratoryjna).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przygotowania i przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych dla procesów termodestrukcyjnych zawierających poliolefiny, ewentualnie polistyren i inne w ilościach nieznaczących tworzywa termoplastyczne, polegający na wstępnej i/lub szczegółowej ich selekcji, rozdrobieniu do recykulatu w formie granul, aglomeratów lub sieczki w dowolnej kolejności realizacji tych procesów i zmieszaniu ich z olejem technologicznym, **znamienny tym**, że przed wprowadzeniem do reaktora prowadzi się proces homogenizacji polegający na tym, że miesza się olej technologiczny z tworzywami sztucznymi w ilości nie mniejszej niż 20% wagowych oleju i podgrzewa się do temperatury korzystnie powyżej 100°C, po czym gorącą fazę ciekłą homogenizatu poddaje się dalszym procesom termodestrukcyjnym ewentualnie schładza, rozdrabnia i przechowuje.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla mieszanin poliolefinowych mieszaninę podgrzewa się w temperaturze 120-1600°C, a powyżej 200°C dla mieszanin poliolefinowych z przewagą polistyrenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla mieszanin poliolefinowych zawierających w ilościach znaczących poli(chlorek winylu) mieszaninę podgrzewa się do temperatury 180-250°C celem zmniejszenia zawartości chloru poprzez odchlorowodorowanie.

4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że homogenizat z termoplastycznych tworzyw sztucznych zawierających uprzednio w znaczącej ilości poli(chlorek winylu) z olejem technologicznym w podwyższonej temperaturze lub po ochłodzeniu i rozkruszeniu wprowadza się do tworzyw

sztucznych zawierających poliolefiny, ewentualnie polistyren i inne w ilościach nieznaczących tworzywa termoplastyczne.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako oleje technologiczne stosuje się wysokowrzące oleje, takie jak olej przepracowany, olej parafinowy, olej maszynowy, olej smarowy i inne produkty ciekłe i stałe w temperaturze pokojowej, typu wosków lub miękkich parafin, otrzymane z termodestrukcji tworzyw sztucznych oraz ciekłe surowce petrochemiczne.