

SPOSÓB I URZĄDZENIE DO CIĄGŁEGO TERMICZNEGO ROZKŁADU ODPADOWYCH TWORZYW SZTUCZNYCH, ZWŁASZCZA POLIOLEFIN

Przedmiotem wynalazku jest sposób termicznego przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliolefin, w kierunku wytwarzania frakcji węglowodorowych oraz urządzenie do realizacji tego sposobu.

Doświadczenia wynikające z pracy instalacji pracujących w skali o charakterze przemysłowym, wskazują na dwa zasadnicze problemy eksploatacyjne. Pierwszy o charakterze procesowym, związany jest z ciągłością i rytmicznością przebiegu procesu oraz właściwym wykorzystaniem otrzymywanych produktów, tj. oczekiwanych w postaci ciekłej lub krzepnącej szerokiej frakcji węglowodorowej o C₆-C₃₀, zwanej handlowo KTS-F (Komponent Tworzyw Sztucznych – Frakcje) i gazu poreakcyjnego. Drugi problem związany jest z efektywnym usuwaniem z reaktora powstających w procesie produktów stałych i wprowadzanych wraz ze wsadem zanieczyszczeń.

Z technologicznego punktu widzenia nie ma już problemów z wykorzystaniem frakcji KTS-F, albowiem może ona stanowić w całości olej bądź komponent olejów opałowych, ale też po rozdestylowaniu na dwie lub więcej frakcji surowiec dla procesów chemicznych oraz jako wartościowy składnik mieszanek energetycznych, w szczególności gdy nie zawiera związków (węglowodorów) nienasyconych, związków siarki i chloru.

W obszarze termicznego rozkładu odpadowych poliolefin w skali przemysłowej wykształciły się dwa główne rozwiązania: termokatalityczny rozkład z olejem technologicznym (najbardziej znane rozwiązanie oparto o olej parafinowy) oraz termokatalityczny lub termiczny rozkład surowca złożonego tylko z aglomeratów lub sieczki poliolefinowej.

W obszarze kopiolizy z olejami technologicznymi znany jest z opisu patentowego nr 191341 sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów tworzyw poliolefinowych, na drodze katalitycznej termodegradacji w temperaturze od 250 do 450°C, w obecności katalizatora z grupy glinokrzemianów, a następnie rozdzielenie otrzymanych produktów na drodze frakcjonowanej kondensacji i zawrócenia do procesu gazowych produktów ubocznych w charakterze nośnika ciepła. Odpady tworzyw poliolefinowych w postaci stałej lub stopionej miesza się z olejem technologicznym w stosunku wagowym oleju do odpadów tworzyw poliolefinowych jak 100-1:1, zaś katalizator podaje się do reaktora w postaci zawiesiny w oleju technologicznym w ilości od 0,1 do 5% w stosunku do ilości tworzywa. Wadą tego rozwiązania jest konieczność stosowania przerw technologicznych w pracy reaktorów zbiornikowych i ich uciążliwego czyszczenia związanego z ręcznym usuwaniem produktu stałego reakcji.

Zgodnie z opisem patentowym nr 192014 przewiduje się również wodorowe uszlachetnianie wybranych frakcji węglowodorowych uzyskiwanych według wynalazku 191341. Rozwiązanie to znacznie poprawia jakość uzyskiwanych produktów lotnych, a tym samym poszerza możliwości ich wykorzystania, nie wnosi jednak nowych elementów do wynalazku według opisu 191341 w zakresie prowadzenia reakcji termicznego rozkładu.

Znany jest również zgodnie z opisem wynalazku nr 200499 sposób przygotowania i przechowywania tworzyw sztucznych dla procesów termodestrukcyjnych, zwany procesem homogenizacji, polegający na tym, że po wstępnej lub szczegółowej ich selekcji, rozdrobieniu i zmieszaniu z olejem technologicznym w ilości nie mniejszej niż 20% mieszaninę podgrzewa się do temperatury korzystnie powyżej 100°C, po czym gorącą fazę ciekłą homogenizatu poddaje się dalszym procesom termodestrukcyjnym, ewentualnie schładza, rozdrabnia i przechowuje. Rozwiązanie takie stanowi istotne usprawnienie technologii kopiolizy poliolefin z olejami technologicznymi. Nie rozwiązano jednak kwestii optymalnego sprzężenia procesu homogenizacji z reaktorem rozkładu termicznego, co wiąże się ze znacznymi stratami ciepła i obniża efektywność energetyczną instalacji.

Opis patentowy nr 217787 zawiera sposób termicznego, katalitycznego przetwarzania odpadowych poliolefin do węglowodorów w postaci użytkowych komponentów do paliw silnikowych i opałowych i/lub rozpuszczalników. Sposób polega na tym, że rozdrobniony materiał wsadowy i zawiesinę katalizatora

z częścią frakcji ciężkiej ze wstępnego separatora kolumnowego poddaje się procesowi upłynniania, a uzyskaną mieszaninę wsadową wprowadza się w sposób ciągły do reaktora krakingu, z którego odprowadza się produkty termicznej degradacji wsadu i poddaje się separacji we wstępnym separatorze kolumnowym, a następnie we frakcyjnym separatorze kolumnowym uzyskuje się produkty końcowe.

Sposób termodestrukcji odpadowych tworzyw sztucznych opisany w opisie wynalazku nr WO 95/03375 polega na stopieniu tworzyw sztucznych przed wprowadzeniem ich do reaktora, w którym następuje degradacja w temperaturze 400-550°C. Dalej według opisu proponuje się powtórne wprowadzanie do reaktora frakcji wysokowrzącej wydzielonej przez destylację z produktów rozkładu. Istotną wadą tego rozwiązania jest brak bezpośredniego sprzężenia reaktora z węzłem rozdziału produktów lotnych, co skutkuje generowaniem strat cieplnych i obniżeniem sprawności instalacji. Frakcja wysokowrząca wprowadzana jest ponadto do reaktora rozkładu termicznego, przez co traci się szereg korzyści wynikających z jej wykorzystania na etapie przygotowania i dozowania surowca.

W obszarze termicznego lub termokatalitycznego rozkładu surowca złożonego tylko z aglomeratów lub sieczki poliolefinowej znany jest przykładowo z opisu patentowego nr 178639 sposób przetwarzania zużytych i odpadowych tworzyw sztucznych, polegający na depolimeryzacji materiałów wsadowych do produktów niskocząsteczkowych. W procesie tym, po przeprowadzonej depolimeryzacji, fazę lotną rozdziela się na fazę gazową i kondensat, który poddaje się standardowej rafinacji, uwodornieniu, zgazowaniu niskotemperaturowemu lub kombinacji tych procesów. Opisany sposób depolimeryzacji jest procesem katalitycznym, przebiegającym w warunkach burzliwego przepływu, w obecności gazu obojętnego, z dodatkiem rozpuszczalników odpadowych, zużytych olejów lub frakcji z rafinacji ropy naftowej.

Sposób przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych, polegający na krakingu termicznym lub katalitycznym w obecności katalizatora z grupy glinokrzemianów, prezentuje opis patentowy nr 191650. Otrzymane w procesie krakingu produkty gazowe i ciekłe, bezpośrednio po pirolizie, kieruje się do wyparki, gdzie następuje zmieszanie ich z wodorem, a następnie kieruje się mieszaninę parowo-gazową bezpośrednio do reaktora. W reaktorze tym następuje

uwodornienie związków olefinowych zawartych w mieszaninie wodorowo - węglowodorowej, do czego stosuje się typowe katalizatory uwodornienia.

Znany jest również ze zgłoszenia patentowego nr P-339821 sposób wytwarzania węglowodorów alifatycznych z mieszaniny odpadowych tworzyw sztucznych, polegający na termicznym rozkładzie materiału wsadowego. Mieszaninę odpadowych termoplastycznych tworzyw sztucznych, po wydzieleniu frakcji nietonącej w wodzie i po ewentualnym wstępnym oczyszczeniu, ogrzewa się do temperatury 320 – 450°C pod ciśnieniem 0,8 – 3,5 MPa, po czym następnie prowadzi się destylację, a uzyskany produkt rozdziela się i oczyszcza.

Sposób ciągłego przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliolefinowych, prezentuje zgłoszenie patentowe nr P-352341, według którego proces termokatalitycznej destrukcji prowadzi się w sposób ciągły, a uplastyczniony wsad formuje się w wymienniku w postać jednorodnego słupa rdzeniowego, opadającego grawitacyjnie, który od dołu upłynnia się i dozuje do reaktora (stabilizatora). Wadą rozwiązania jest występowanie znacznych lokalnych gradientów temperatury w reaktorze, które skutkują wydzielaniem dużych ilości produktu stałego reakcji (koksiku), a także trudności w jego usuwaniu z reaktora.

Sposób według opisu patentowego nr 197096 polega na tym, że krakowanie stopionych tworzyw sztucznych prowadzi się przy ciągłym mieszaniu i ciągłym usuwaniu powstającego w procesie koksowania oraz materiału stałego ze strefy reakcji w rurowym reaktorze zaopatrzonym w mieszadło ślimakowe. W rurach reaktora podgrzewa się wtłaczane do ich dolnej części stopione odpady z ewentualnym dodatkiem katalizatora do temperatury 380-450°C i prowadzi się proces krakowania, podczas którego intensywnie kontaktuje się masę reakcyjną z ogrzewanymi ściankami, a jednocześnie zgarnia koksik i odpad stały ze ścianek reaktora oraz transportuje do separacji. Separację prowadzi się w temperaturze 380-450°C w kolumnie separacyjnej, w której rozdziela się fazę parową od stałej i jednocześnie poddaje dalszemu krakowaniu pozostałość oraz zbiera ze ścianek materiał stały i usuwa ze strefy reakcji. Układ do krakowania odpadowych tworzyw sztucznych jest wyposażony w reaktor rurowy w postaci co najmniej jednej rury wyposażonej w mieszadło ślimakowe przylegające do jej ścian, połączonej wylotem z separatorem w postaci kolumny separacyjnej. Istotną wadą rozwiązania jest gromadzenie się produktu stałego na mieszadle ślimakowym, co skutkuje znacznym spadkiem wydajności urządzenia w trakcie jego pracy.

Michałek M.

Sposób przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliolefinowych, według opisu patentowego nr 209828 polega na tym, że wstępnie rozdrobniony wsad po doprowadzeniu do reaktora upływnia się i krakuje w trakcie wymuszonego ruchu posuwisto-obrotowego skojarzonego z ogrzewaniem. Produkty lotne w sposób ciągły odprowadzane są do węzła schładzania, a zanieczyszczenia stałe z procesu usuwane są okresowo z reaktora drogą transportu wsadu do zbiornika zanieczyszczeń. Urządzenie posiada obrotowy reaktor z umieszczonymi wewnątrz elementami kierującymi, opływany medium grzewczym płynącym kanałami grzewczymi. Najistotniejszą wadą urządzenia jest konieczność przerywania procesu i wychłodzenia reaktora w celu usuwania produktów stałych i zanieczyszczeń z reaktora. Dodatkowo stosowany system dozowania nie gwarantuje pełnej szczelności, stąd też część produktów lotnych z reaktora wydostaje się po stronie dozowania surowca.

Pomimo szeregu znanych rozwiązań w obszarze zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych na drodze ich termicznego rozkładu duża część z nich charakteryzuje się niedogodnościami, które w znacznym stopniu ograniczają ich użyteczność. Do najistotniejszych należą problemy z usuwaniem stałych produktów reakcji w sposób ciągły bez przerywania procesu i wychładzania reaktora. W większości znanych rozwiązań konieczne jest stosowanie przerw technologicznych koniecznych do usuwania powstających produktów stałych. Operacja ta w istotny sposób obniża wydajność instalacji oraz znacząco obniża jej efektywność energetyczną.

W przekonaniu, że najważniejszą zaletą w pracy instalacji termicznego rozkładu tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliolefin jest realizacja procesu w sposób ciągły z systematycznym usuwaniem poreakcyjnego koksiku, często zawierającego inne składniki stałe z surowca jest przedstawiona propozycja wg wynalazku.

Sposób ciągłego, termicznego rozkładu odpadowych poliolefin w temperaturze 380-450°C, wykorzystujący reaktor poziomy zaopatrzonego w obrotowy walec charakteryzuje się tym, że proces prowadzi się w sposób ciągły do chwili uzyskania w reaktorze około 5% masowych koksiku poreakcyjnego. Jako surowiec stosujemy gorący roztwór zawierający roztworzone odpadowe poliolefiny poprzez ich traktowanie ciężką frakcją olejową, odebraną w sposób frakcjonowany w wyniku schłodzenia produktów termicznego rozkładu bądź olejem z innych źródeł zewnętrznych. W wersji alternatywnej korzystny jest bezpośredni wtrysk

Michałek H.
4498

oleju w temperaturze poniżej jego temperatury wrzenia na zasadzie iniekcji. Ostatecznie możliwe jest też dozowanie termicznie uplastycznionego wsadu polimerowego przez obróbkę mechaniczną. Następnie zaprzestaje się podawania wsadu i po wydzieleniu produktów lotnych zmienia się kierunek obrotów reaktora w celu usunięcia produktu stałego z reaktora w kierunku odbioru produktu bez konieczności wychładzania reaktora. W tym rozwiązaniu roztwór zasilający reaktor w końcowej części kanału doprowadzającego przepływa jego pełnym przekrojem i posiada temperaturę 140-200°C, korzystnie około 180°C, do którego istnieje możliwość dozowania jeszcze nieroztworzonych poliolefin, w formie silnie rozdrobnionej lub/i pozostałości procesowych powstających przy wytwarzaniu roztworów poliolefin, a produkty lotne odbiera się w całości po stronie odbioru produktu poreakcyjnego. Proponuje się, aby zawartość ciężkiej frakcji olejowej bądź oleju pochodzącego z innych źródeł zewnętrznych we wsadzie wynosiła 0-60% masowych, korzystnie 20-25% masowych.

Realizacja tak prowadzonego procesu wymaga nowych urządzeń, bądź dostosowania rozwiązań znanych.

Urządzenie do ciągłego, termicznego rozkładu odpadowych poliolefin przedstawione na Rys.1 składa się z układu dozowania surowców (1), reaktora nasączenia (2) w którym następuje przygotowanie i podgrzanie wsadu, reaktora obrotowego (3) oraz układu do separacji wybranych frakcji produktów lotnych na zasadach ogólnie znanych. Reaktor obrotowy (3) zawiera walec obrotowy (6) zaopatrzony w profilowane łopaty (7) na stałe przymocowane do jego ścian wewnętrznych i reaktor nasączenia (2) zbudowane są w zintegrowanym układzie sływów grawitacyjnych, korzystnie wyposażonych w mechaniczny układ wspomagający (4). Oś obrotu walca reaktora jest nachylona nie więcej niż 10° w kierunku kolektora odbioru produktu, a korzystnie w granicach 5°. Odnośnie danych konstrukcyjnych, to średnica wewnętrzna obrotowego walca reaktora stanowi nie więcej niż 130% jego długości, korzystnie 75%, przy czym oś kanału transportującego gorący roztwór polimerowy lub/i termicznie uplastyczniony przez obróbkę mechaniczną wsad polimerowy do reaktora nie pokrywa się z osią obrotu walca reaktora. W dalszych zaleceniach celowe jest, aby gorący roztwór polimerowy lub/i termicznie uplastyczniony przez obróbkę mechaniczną wsad polimerowy wprowadzany był do reaktora w punkcie odległym od ściany, w której zabudowany jest kanał doprowadzający, o co najmniej 20% całkowitej długości walca reaktora, korzystnie 30-40%. Pomiar stopnia wypełnienia reaktora i co jest

ważniejsze – zawartości poreakcyjnego produktu stałego odbywa się poprzez pomiar masy reaktora za pomocą czujników tensometrycznych (5) umieszczonych w jego podporach. Jak wynika z budowy walca reaktora i dynamiki jego działania, ruch masy reakcyjnej wewnątrz walca reaktora wymuszany jest za pomocą elementów mieszających w postaci profilowanych łopat (7), a powstający koksik usuwany jest w sposób mechaniczny, np. przez ślimak zgarniający.

Z kolei urządzenia do odbioru opuszczających reaktor produktów lotnych charakteryzują się tym, że realizują one sposób frakcjonowanego wydzielania ciężkiej frakcji olejowej, korzystnie o temperaturze wrzenia powyżej oleju opałowego średniego, która kierowana jest następnie do reaktora nasączenia (2), przy czym pozostała część produktów lotnych kierowana jest do dalszego przetworzenia lub/i wykorzystania. W węźle nasączenia stosuje się separację strumieni ciężkiej frakcji olejowej z produktu termicznego rozkładu odpadowych poliolefin i oleju pochodzącego z innych źródeł, a do podgrzewania oleju zewnętrznego i utrzymywania korzystnej temperatury roztworu polimerowego przed wprowadzeniem do reaktora wykorzystuje się ciepło strumienia gazów spalinowych ogrzewających reaktor termicznego rozkładu (3).

Zaletą rozwiązania jest wyeliminowanie najtrudniejszego elementu procesowo-technologicznego dla wytwarzania KTS-F o zaprogramowanych a priori właściwościach, poprzez możliwość skojarzenia technologii kopiolizy z ciągłym usuwaniem poreakcyjnego koksiku bez chłodzenia instalacji oraz zagwarantowanie pełnej szczelności co skutkuje tym, że produkty lotne reaktora nie wydostają się po stronie dozowania surowca, co w sumie czyni instalację szczelną w aspekcie również ekologicznym.

D Y R E K T O R

dr inż. Małgorzata Malec

MichaTek M.