

Robert CHERBAŃSKI, Krzysztof WRÓBLEWSKI, Eugeniusz MOLGA

e-mail: r.cherbanski@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Badanie procesu pirolizy zużytych opon samochodowych w reaktorze laboratoryjnym

Wstęp

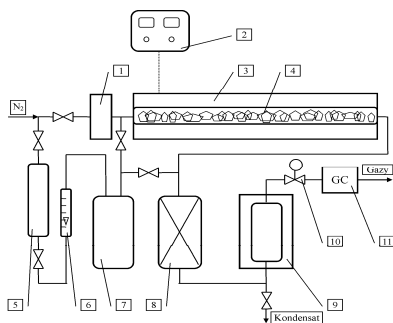
Zużyte opony samochodowe stanowią około 80 % wszystkich odpadów gumowych. W Polsce prognozowany jest wzrost masy zużytych opon samochodowych [Uchwała Nr 217 RM, 2010], co jest związane z rosnącą liczbą pojazdów mechanicznych. Szacowana masa zużytych opon osiągnie poziom 212,4 tys. ton w 2022 r. Zgodnie z prawem europejskim *Landfill Directive* [Dyrektywa Rady 1999/31/EC] i krajowym [Ustawa o odpadach, 2001] od 1 lipca 2003 r. wprowadzono zakaz składowania na składowiskach zużytych opon, a od 1 lipca 2006 r. również elementów opon.

Funkcjonujący w kraju system zagospodarowania zużytych opon samochodowych skupia się na odzysku energetycznym, recyklingu materiałowym i bieżnikowaniu. Piroliza jest atrakcyjnym uzupełnieniem stosowanych metod, w którym degradacja termiczna gumy przebiega bez dostępu powietrza. W procesie powstaje olej popirolityczny, gazy i karbonizat.

Celem pracy były badania doświadczalne pirolizy zużytych opon w zbudowanym do tego celu stanowisku pomiarowym.

Badania doświadczalne

Stanowisko pomiarowe do badania procesu pirolizy zużytych opon samochodowych przedstawiono schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego do badań procesu pirolizy zużytych opon samochodowych: 1 - masowy regulator przepływu gazu, 2 - regulator temperatury pieca, 3 - piec elektryczny, 4 - reaktor rurowy z rozdrobnionymi oponami, 5 - zbiornik wody, 6 - rotometr, 7 - wytwornica pary, 8 - reaktor katalityczny, 9 - skraplacz oparów, 10 - regulator ciśnienia w reaktorze, 11 - mikrochromatograf gazowy.

Metodyka. Wsad do reaktora stanowiły rozdrobnione opony samochodowe. Po załadowaniu reaktora odpowiednią masą granulatu umieszczano w częściach wlotowej i wylotowej reaktora – 4 korki z waty kwarcowej. Ich rola polegała na wyeliminowaniu niekorzystnego zjawiska wywiewania granulatu z reaktora. Powietrze usuwano z instalacji przez przepłukiwanie jej strumieniem azotu (250 Ncm³/min) przez 10 min. Po włączeniu przepływu azotu chłodnicę wypełniano mieszaniną wody i lodu. W trakcie właściwego pomiaru kontrolowano ilość lodu w chłodnicy tak, aby zapewnić właściwe warunki do skraplania par. Po zakończeniu płukania instalacji ustawiano żądaną temperaturę i włączano ogrzewanie pieca. Strumień azotu był utrzymywany na zadanym poziomie przez cały czas trwania pomiaru. Kolejne porcje skroplonych par olejów odbierano do szklanych naczyń w okresie wzrostu temperatury w reaktorze. Po upływie zadanego czasu wyłączano piec i przepływ gazu. Całkowita masa olejów była ustalana następnego dnia po wystudzeniu reaktora i odebraniu reszty skroplonych par. Masę stałej pozostałości po procesie (karbonizat) wyznaczano bezpośrednio z pomiaru wagowego, zaś masę gazów popirolitycznych obliczano ze znajomości całkowitej masy olejów oraz masy karbonizatu z bilansu:

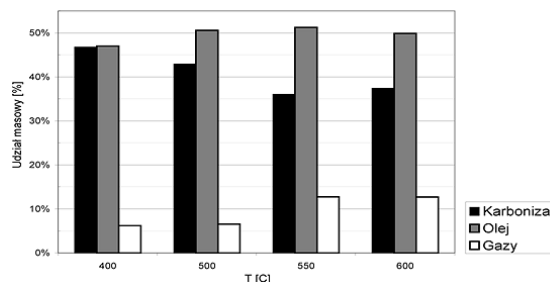
$$m_{\text{GAZY}} = m_{\text{guma}} - m_{\text{KARBONIZAT}} - m_{\text{OLEJ}} \quad (1)$$

W osobnym stanowisku pomiarowym (3Flex, Micromeritics, USA) badano powierzchnię całkowitą i mikroporowatą karbonizatów. Analizę prowadzono metodą objętościową po wcześniejszym odgazowaniu próbek (Smart VacPrep, Micromeritics, USA).

Do analizy jakościowej i ilościowej olejów popirolitycznych wykorzystano chromatograf gazowy (GC-2014, Shimadzu, Japonia) wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz kolumnę kapilarną (Zebron Inferno ZB-5HT, Phenomenex, USA).

Wyniki i dyskusja

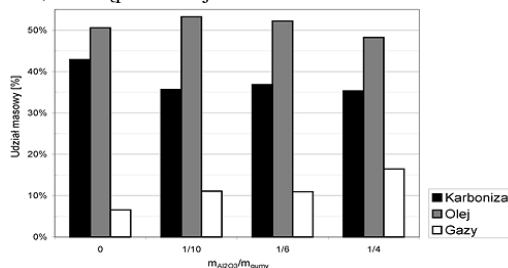
Dla pomiarów przeprowadzonych w temperaturach 400±600°C w oparciu o znane masy frakcji stałej, ciekłej i gazowej obliczono ich udziały masowe (Rys. 2).



Rys. 2. Wpływ temperatury na udziały poszczególnych frakcji produktu pirolizy opon samochodowych w pomiarze dwugodzinnym

Z danych przedstawionych na rys. 2 wynika, że udział frakcji ciekłej nieznacznie rośnie wraz z temperaturą procesu. Widoczny jest również wyraźny spadek udziału frakcji stałej przy zmianie temperatury od 400 do 550°C i stabilizacja tego udziału na poziomie około 37 % mas. W temperaturze 600°C. Udział frakcji gazowej rośnie i jest związany ze zmianą udziału frakcji stałej.

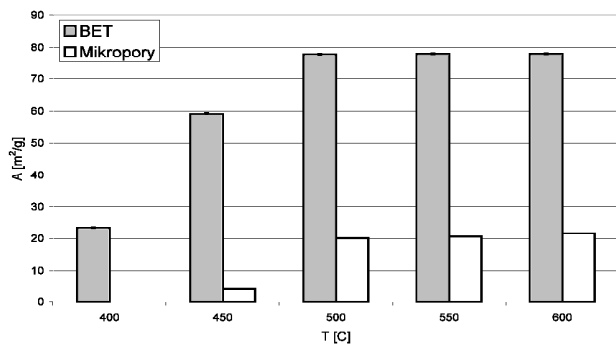
Część pomiarów pirolizy opon samochodowych przeprowadzono z dodatkiem tlenku glinu (Al₂O₃) w temperaturze 500°C (Rys. 3). Otrzymane wyniki badań pokazują, że zwiększanie stosunku $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{gumy}}$ powoduje wzrost udziału frakcji gazowej (około 10%) oraz spadek udziału frakcji stałej (około 8%). Udział frakcji ciekłej początkowo rośnie, a następnie maleje.



Rys. 3. Wpływ dodatku Al₂O₃ na udziały poszczególnych frakcji produktu pirolizy opon samochodowych w temperaturze 500°C

Karbonizat

Frakcja stała produktu była badana pod kątem rozwinięcia powierzchni całkowitej i mikroporowatej. Do analizy otrzymanych danych przedstawiających wielkość adsorpcji w funkcji względnej prężności par wykorzystano równanie izotermi BET w postaci zlinearyzowanej (powierzchnia całkowita) oraz metodę *de Boera* tzw. t-plot (mikroporowatość). Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wyniki analizy powierzchni właściwej (metoda BET) oraz powierzchni mikroporów (metoda t-plot) karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy opon samochodowych prowadzonej w różnych temperaturach

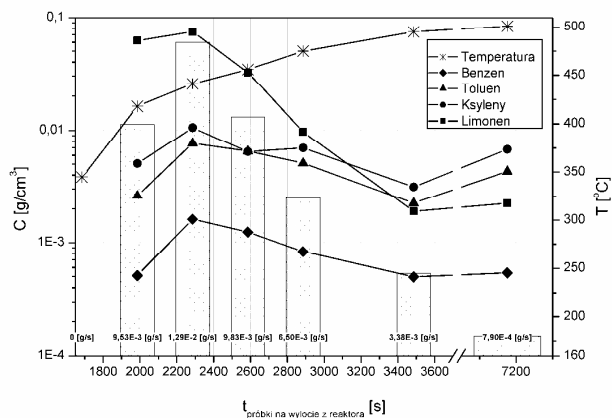
Wyniki pokazują, że wzrost temperatury wpływa korzystnie na rozwiniecie powierzchni całkowitej i mikroporowatej karbonizatów. Zaznacza się on jednak tylko do temperatury 500 °C. W wyższych temperaturach powierzchnia karbonizatów nie zmienia się.

Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi. Przykładowo zmienność wartości powierzchni właściwej karbonizatów otrzymanych dla siedmiu opon różnych rodzajów i producentów wynosiła od 64,5 do 83,8 m²/g [Kyari i in., 2005].

Z kolei w badaniach innej grupy autorów prowadzonych w reaktorze fluidyzacyjnym uzyskano wzrost powierzchni właściwej karbonizatów z 76 do 85 m²/g podczas wzrostu temperatury w reaktorze od 500 do 600 °C [Kaminsky i Menerich, 2001].

Oleje popirolityczne

Frakcja ciekła produktu była badana metodą chromatograficzną. Oznaczano w niej stężenia kluczowych składników. Za takie uznano składniki, których udział procentowy w składzie badanych olejów popirolitycznych był najwyższy. Na rys. 5 przedstawiono profile stężeń benzenu, toluenu, ksylenów (traktowanych jako grupa) i limonenu.



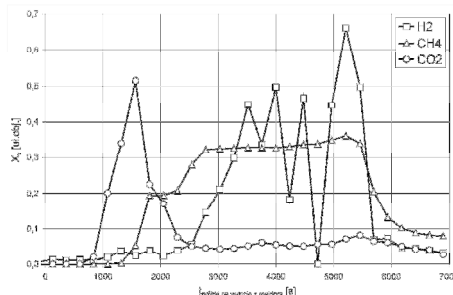
Rys. 5. Profil temperatury i profile stężeń: benzenu, toluenu, ksylenów (łącznie orto-, meta-, para-) i limonenu w przebiegu procesu pirolizy opon samochodowych. Wysokość słupków odpowiada szybkości produkcji oleju. Widoczny wzrost stężeń kluczowych składników w 92 min. wynika najprawdopodobniej z błędów przygotowania próbki do analizy

Nie stwierdzono obecności olejów w temperaturach do 345°C. Pierwszą frakcją oleju otrzymano z przedziału temperatur 345÷418°C. Najwyższe stężenia analizowanych składników otrzymano dla kolejnej frakcji olejowej z przedziału temperatur 418÷441°C. Należy zauważyć, że najwyższa szybkość produkcji oleju również przypada na ten przedział temperatur.

Otrzymane wyniki są zbliżone do prezentowanych w literaturze. Za początek procesu termicznego rozkładu opon przyjmuje się zgodnie temperaturę 350°C [Williams, 2013]. Natomiast maksymalne stężenia toluenu, ksylenów i limonenu dla procesu pirolizy prowadzonego w reaktorze okresowym z nieruchomym złożem zarejestrowano na poziomie odpowiednio 1,77, 1,68 i 3,13 % mas. [Cunliffe i Williams, 1998].

Gazy

Frakcja gazowa była analizowana bezpośrednio na wylocie z instalacji (Rys. 1) w mikrochromatografii gazowej (Agilent 490) wyposażonym w detektor ciepłoprzewodnościowy (TCD) i kolumnę CP-Cox. W gazach odlotowych stwierdzono obecność wodoru, tlenu węgla, ditlenku węgla i metanu. Na podstawie opracowanych krzywych kalibracyjnych dla wodoru, ditlenku węgla i metanu przeprowadzono analizę ilościową tych gazów w przebiegu procesu pirolizy (Rys. 6). Otrzymane stężenia palnych gazów pozwalają stwierdzić, że frakcja gazowa może być wykorzystywana do ogrzewania reaktora pirolitycznego.



Rys. 6. Profile stężeń wodoru, metanu i ditlenku węgla w przebiegu procesu pirolizy opon samochodowych.

Wnioski

W wyniku pirolizy zużytych opon samochodowych otrzymuje się trzy frakcje produktu: stałą (karbonizat), ciekłą (olej popirolityczny) i gazową. Temperatura procesu silnie wpływa na udziały poszczególnych frakcji produktu. Badania pirolizy opon prowadzone w obecności Al₂O₃ pokazały wzrost udziału frakcji gazowej i spadek stałej w porównaniu do pomiaru bez dodatku katalizatora.

Właściwości karbonizatu pozwalają na wykorzystanie go w roli adsorbentu m.in. rtęci ze spalin oraz fenoli i węglowodorów wielopierścieniowych z fazy ciekłej [Stelmach, 2011]. Po aktywacji karbonizatu można otrzymać adsorbent o powierzchniach do 1500 m²/g.

Oleje popirolityczne są potencjalnym źródłem cennych substancji chemicznych, m.in.: benzenu, toluenu, ksyleny i limonenu. Ich najwyższe stężenia otrzymano dla frakcji z przedziału temperatur 418÷441 °C.

W frakcji gazowej stwierdzono obecność wodoru, tlenu węgla, ditlenku węgla i metanu. Ze względu na wysokie stężenia palnych gazów frakcja gazowa może być wykorzystywana do ogrzewania reaktora pirolitycznego.

LITERATURA

- Cunliffe A.M., Williams P.T., (1998). Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 44, 131-152. DOI: 10.1016/S0165-2370(97)00085-5
- Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów. Dz.U. L 182 z 16.7.1999, s. 1-19
- Kaminsky W., Menerich C., (2001). Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59, 803-811. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00129-7
- Kyari M., Cunliffe A., Williams P.T., (2005). Characterisation of oils, gases and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tyres. *Energy and Fuels*, 19, 1165-1173. DOI: 10.1021/ef049686x
- Stelmach S., (2011). Potencjalne metody zagospodarowania karbonizatów z opon samochodowych. *Arch. Gosp. Odpad. Ochr. Środ.* 13, nr 3, 37-52
- Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”. Monitor Polski, 2010, Nr 101, poz. 1183
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. Dz.U. 2001 nr 62 poz. 628
- Williams P.T., 2013. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*, 33, 1714-1728. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.003

Projekt współfinansowany ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego zgodnie z umową UOD-DEM-1-217/001