

Badania ciekłych produktów pirolizy zużytych opon samochodowych

Bogumiła WRZESIŃSKA*, Roman KRZYWDA, Tomasz WĄSOWSKI, Leon GRADOŃ – Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 10, 611–615

Wstęp

Szacuje się, że w ciągu każdego roku na świecie produkuje się ok. 1,5 mld opon, które po zużyciu przechodzą do strumienia odpadów, reprezentując ich znaczną część [1]. Dotychczas główną metodą recyklingu termicznego opon samochodowych było ich spalanie, głównie jako paliwo w cementowniach. Alternatywnym sposobem utylizacji opon samochodowych jest piroliza, będąca procesem termicznego, beztlenowego rozkładu substancji organicznych zawartych w oponach pod wpływem temperatury (od 300°C do 900°C). Jednym z kluczowych produktów pirolizy jest olej popirolityczny. Olej jest ciemnobrązową lub czarną oleistą cieczą o średniej lepkości i charakterystycznym siarkowym zapachu. Jest to mieszanina głównie parafin, olefin oraz węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych. Cechy oleju popirolitycznego wykazują podobieństwo do oleju opałowego lub oleju napędowego, co wskazuje na możliwości zastosowania go w przemyśle paliwowym i ciepłowniczym [2].

Metodyka badań

Olej popirolityczny testowano pod kątem podobieństwa jego właściwości do unormowanych cech produktów ropopochodnych. W związku z tym do jego badania wykorzystano metody stosowane w przypadku ropy naftowej oraz jej przetworów:

- Oznaczanie składu jakościowo i ilościowo (wybranych węglowodorów) – chromatografia gazowa GC-MS, GC-FID, spektroskopia w podczerwieni FT-IR, analiza elementarna
- Skład frakcyjny – metody destylacyjne
- Lepkość kinematyczna – wiskozymetria kapilarna Ubbelohde'a
- Gęstość – metoda wporu
- Temperatura zapłonu – metoda tygła zamkniętego Pensky'ego-Martensa
- Wartość opałowa/ciepło spalania – metoda kalorymetryczna
- Zawartość siarki – metoda fluorescencji w nadfiolecie i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej
- Zawartość wody – metoda kulometryczna (Karla Fischera)
- Zawartość zanieczyszczeń stałych – metoda filtracyjna.

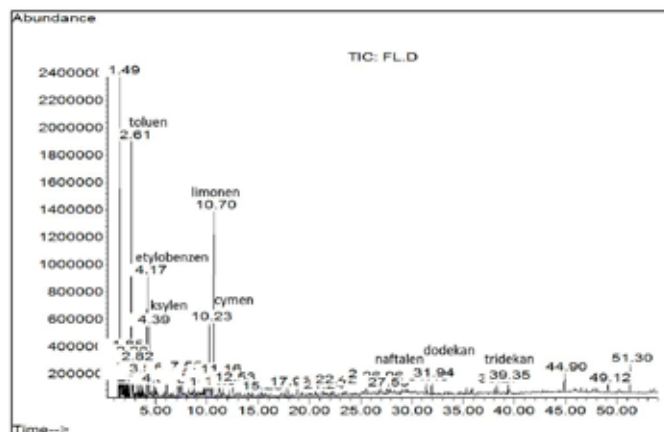
Analizie poddano próbki oleju popirolitycznego pochodzące z krajowej instalacji okresowej pirolizy opon samochodowych. W procesie produkcyjnym gazy popirolityczne, po opuszczeniu reaktora, są skraplane w szeregu kondensatorów. Kolejno otrzymuje się frakcje: bardzo ciężką (smolistą), ciężką, lekką i gazy nieskrapające się. W pracy badano dwie główne frakcje – ciężką i lekką oraz tzw. olej uśredniony, będący kompozycją tych frakcji w proporcji odpowiadającej realiom technologicznym.

Wyniki badań

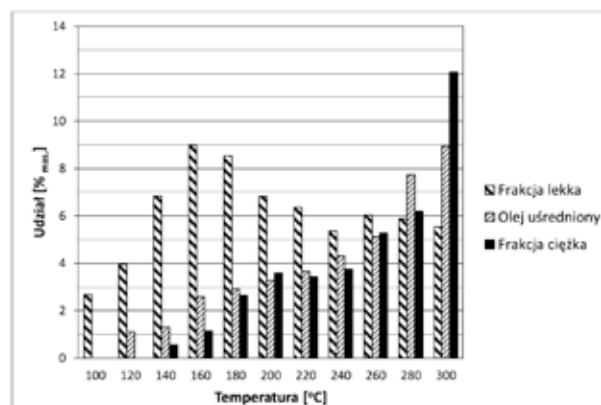
Olej popirolityczny składa się z ponad 100 związków chemicznych (Rys. 1). Składnikami występującymi w największym stężeniu są: węglowodory aromatyczne (m.in.: benzen, toluen, ksyleny, styren, etylobenzen, cyment), węglowodory poliaromatyczne (naftalen),

węglowodory alifatyczne (dodekan, tridekan) oraz monoterpny (limonen). Olej zawiera także pochodne tych związków zawierające heteroatom: tlen, azot, siarkę. Z analizy elementarnej wynika, że głównymi pierwiastkami wchodzącymi w skład oleju są: węgiel ($79 \div 84\%$ mas. w zależności od próbki oleju), wodór ($8,5 \div 9,5\%$ mas.), azot (ok. $0,8\%$ mas.), siarka (ok. 1% mas.).

Aromatyczny charakter oleju popirolitycznego jest poważnym mankamentem w zastosowaniach paliwowych. Ze względu na niską zawartość procentową wodoru w stosunku do masy węgla, węglowodory aromatyczne wykazują tendencję do spalania niecałkowitego.



Rys. 1. Przykładowy chromatogram GC-MS frakcji lekkiej oleju popirolitycznego



Rys. 2. Skład frakcyjny oleju popirolitycznego

Skład frakcyjny paliwa (zakres temperatur destylacji) jest parametrem służącym do oceny jego zdolności rozruchowych, zdolności do samozapłonu, równomierności przebiegu spalania oraz skłonności do tworzenia tzw. nagarów. Olej zawierający ciężkie frakcje końcowe jest niepożądany, ponieważ nie spala się całkowicie, a podczas spalania tworzą się nadmierne ilości nagaru i smół. Zbyt mała ilość lekkich frakcji wpływa niekorzystnie na właściwości rozruchowe paliwa. Skład frakcyjny oleju zbadano metodą prostej destylacji. Na Rysunku 2 przedstawiono typowe wyniki, jako zależność udziału masowego danej frakcji od końcowej temperatury wrzenia.

*Autor do korespondencji:
Dr inż. Bogumiła WRZESIŃSKA, e-mail: b.wrzesinska@ichip.pw.edu.pl

Badany olej popirolityczny różni się od komercyjnych paliw napędowych i opałowych. Jego właściwości są najbardziej zbliżone do ropopochodnego, ciężkiego oleju opałowego. Podstawowe cechy badanego oleju popirolitycznego porównano więc w Tabelcy I z wymaganiami stawianymi ciężkiemu olejowi opałowemu wg normy PN-C-96024:2011.

Tabela I

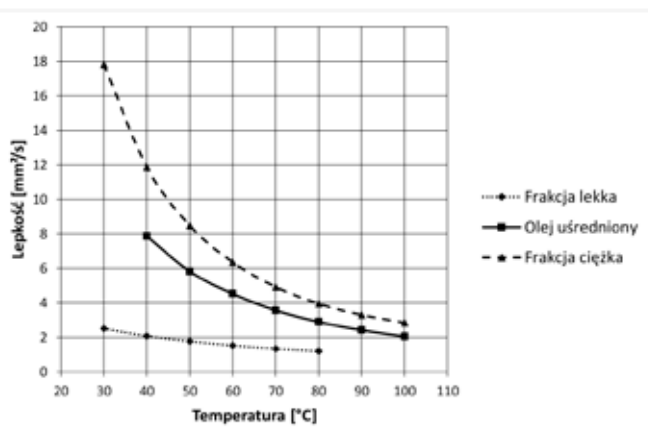
Porównanie właściwości oleju popirolitycznego z wymaganiami dla oleju opałowego ciężkiego

Parametr	Jednostka	Olej opałowy ciężki	Olej popirolityczny		
		Wartość	Frakcja lekka	Frakcja ciężka	Olej uśredniony
Gęstość w temp. 15°C, maks.	kg/m ³	– ¹	904	963	949
Wartość opałowa, min.	MJ/kg	39,7	42,8 ²	41,5 ²	42,7 ²
Temperatura zapłonu, min.	°C	62	<10	54	26
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C, maks.	mm ² /s	55	<1,2	2,85	2,05
Temperatura płynięcia, maks.	°C	40	<40	<40	<40
Zawartość siarki, maks.	% (m/m)	1,0	0,89	1,03	0,91
Zawartość zanieczyszczeń stałych, maks.	% (m/m)	0,5	0,0019	0,0080	0,0061
Zawartość wody, maks.	% (V/V)	1,0	0,0667	0,0895	0,0750

¹) Nie normalizuje się, wartość podawana w atestach

²) Ciepło spalania

Surowy olej popirolityczny, zarówno jako całość (olej uśredniony), jak i jego frakcje odbierane bezpośrednio z instalacji pirolizy (frakcja lekka i ciężka), nie może być stosowany jako samodzielne paliwo grzewcze, przede wszystkim ze względu na znacznie niższą od wymaganej temperaturę zapłonu. Temperatura zapłonu jest istotna ze względu na bezpieczeństwo pożarowe podczas transportu, magazynowania i użytkowania paliwa.



Rys. 3. Zależność lepkości kinematycznej oleju popirolitycznego od temperatury

Drugim parametrem, limitującym jego zastosowanie, jest zawartość siarki, która w przypadku badanego oleju jest w pobliżu górnej granicy normy, a dla frakcji ciężkiej nieco ją przekracza. Zawartość siarki wpływa na wielkość emisji i jakość spalin, właściwości korozyjne paliwa oraz wydajność i sprawność ewentualnego katalizatora spalin. W oleju popirolitycznym siarka występuje w postaci związków organicznych, głównie tiofenów i tioli (merkaptanów) o silnym, nieprzyjemnym zapachu.

Badany olej popirolityczny charakteryzuje się natomiast małą lepkością i dobrymi cechami użytkowymi w zakresie niskich temperatur. Na Rysunku 3 przedstawiono zależność lepkości kinematycznej badanego oleju i jego frakcji w funkcji temperatury.

Wysokie ciepło spalania oleju jest wskaźnikiem wpływającym korzystnie na ekonomikę użytkowania paliwa. Z wielu danych literaturowych wiadomo również, że olej ma bardzo małą zawartość wanadu o działaniu korozyjnym.

Podsumowanie

Przeprowadzono szereg badań składu i właściwości fizykochemicznych oleju popirolitycznego, takich jak: gęstość, lepkość, ciepło spalania, temperatura zapłonu, zawartość siarki, zawartość zanieczyszczeń stałych, zawartość wody.

Podstawowym kierunkiem wykorzystania oleju popirolitycznego powinno być zastosowanie go jako oleju opałowego. Jednak stwierdzono, że surowy olej popirolityczny nie spełnia wszystkich wytycznych norm dotyczących jakości olejów opałowych. Jego właściwości są najbardziej zbliżone do cech oleju opałowego ciężkiego.

Do zastosowania oleju popirolitycznego do celów grzewczych mogą prowadzić dwie drogi: wykorzystanie oleju popirolitycznego lub jego frakcji jako komponentu do produkcji oleju opałowego poprzez tworzenie mieszanek paliwowych ze standardowym olejem opałowym albo olejami roślinnymi, albo uszlachetnienie oleju popirolitycznego, tak by mógł być stosowany jako samodzielne paliwo. Uszlachetnienie oleju popirolitycznego, lub jego frakcji, powinno zapewnić podwyższenie temperatury zapłonu, obniżenie zawartości siarki i ewentualnie osłabienie aromatycznego charakteru oleju.

Literatura

- Williams P.T.: *Pyrolysis of waste tyres: A review*. Waste Manage. 2013, 33, 1714–1728.
- Quek A., Balasubramanian R.: *Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – A review*. J. Anal. Appl. Pyrol. 2013, 101, 1–16.

Podziękowania

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



Dr inż. Bogumiła WRZESIŃSKA jest absolwentką Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej (1991). W 1997 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii chemicznej. Obecnie jest starszym wykładowcą w Katedrze Inżynierii Procesów Zintegrowanych WICHiP PW. Jest współautorką 1. patentu, 5. technologii przemysłowych i 7. publikacji. Zainteresowania naukowe: oczyszczanie gazów spalinowych z zanieczyszczeń stałych i gazowych, procesy pirolizy odpadów stałych oraz oczyszczanie i waloryzacja produktów pirolizy, biopaliwa.
e-mail: b.wrzesinska@ichip.pw.edu.pl, tel.: 22 234 63 23

Dr inż. Roman KRZYWDA jest absolwentem Instytutu Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, który ukończył z wyróżnieniem (1982). W 1989 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii chemicznej. Obecnie jest adiunktem na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Jest współautorem 2. patentów, autorem i współautorem 10. publikacji, 9. wystąpień konferencyjnych. Zainteresowania naukowe: symulacja komputerowa procesów przemysłowych chemicznego i pokrewnych, oczyszczanie gazów, piroliza odpadów gumowych.
e-mail: r.krzywda@ichip.pw.edu.pl, tel.: 22 234 62 74

Dr inż. Tomasz WAŚOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (kierunek inżynieria chemiczna) (1971). W 1980 r. uzyskał z wyróżnieniem stopień doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii chemicznej. W latach 1983/85 odbył staż naukowy na Politechnice w Monachium. Obecnie jest starszym wykładowcą w Katedrze Inżynierii Procesów Zintegrowanych WICHiP PW. Jest autorem lub współautorem 6. patentów, 6. licencji, 10. wdrożeń i szeregu publikacji. Zainteresowania naukowe: aparatura procesowa, oczyszczanie gazów, piroliza odpadów stałych, biopaliwa.

e-mail: t.wasowski@ichip.pw.edu.pl, tel.: 22 234 64 92

Prof. dr hab. Leon GRADON jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (specjalność inżynieria chemiczna), Wydziału Matematyki i Mechaniki Uniwersytetu Warszawskiego oraz studiów podoktoranckich w University of Houston. Profesor wizytujący w uniwersytetach USA, Japonii i Europy. Prace badawcze i wdrożeniowe z zakresu filtracji i mechanizmów transportu cząstek w układzie oddechowym człowieka. Nagrody: PAN, Premiera RP, nagroda im. Smoluchowskiego, Japan Society for Promotion of Sciences, Ministra Nauki, Ministra Pracy. Autor i współautor 15. monografii i rozdziałów w monografiach, ponad 230 artykułów o zasięgu międzynarodowym, ponad 280 publikacji na konferencjach i 65 patentów.

e-mail: l.gradon@ichip.pw.edu.pl, tel.: 22 825 91 80

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 604

Nowe programy NCBR + PBSE i IUSER

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju ogłasza nowe programy PBSE oraz IUSER, które mają wzmocnić konkurencyjność sektora o strategicznym znaczeniu dla polskiej gospodarki. Instrumenty są komplementarne: pierwszy posłuży wytworzeniu nowych produktów, np. urządzeń do wytwarzania energii z perowskitów, drugi – systemów zarządzania nimi, np. przy wykorzystaniu Internetu Rzeczy. Łączna pula dofinansowania projektów sięgnie odpowiednio 150 mln zł i 125 mln zł w ramach pilotażowych konkursów.

Nowe programy sektorowe NCBR dedykowane są przedsiębiorcom i konsorcjom przedsiębiorstw. Powstały z inicjatywy oddolnej – przedstawicieli branży elektroenergetyki. Projekty zgłaszane w konkursach będą musiały się charakteryzować tzw. twardym B+R, czyli bazować na badaniach przemysłowych i pracach rozwojowych lub tylko tych drugich.

Celem PBSE jest ukierunkowanie wysiłków przedsiębiorców i środowisk naukowych na opracowanie technologii najbardziej wartościowych z perspektywy całej gospodarki. Duży nacisk został położony na innowacje proekologiczne: zwiększenie udziału energii pozyskiwanej odnawialnych źródeł energii (OZE) i ograniczenie emisji zanieczyszczeń. W ramach programu mają też powstać innowacyjne produkty, które przyspieszą rozwój energetyki prosumenckiej. Kwota przeznaczona na dofinansowanie projektów wyłonionych w pierwszym konkursie PBSE to 150 mln zł. Wartość pojedynczego projektu ma sięgać od 2 do 50 mln zł.

Z kolei program sektorowy IUSER skierowany jest do przedsiębiorstw, które prowadzą prace badawczo-rozwojowe związane ze stworzeniem lub rozwojem oprogramowania czy inteligentnych systemów zarządzania energią. Ma dać impuls do rozwoju sektora ICT w energetyce oraz zwiększyć konkurencyjność polskich producentów tej branży na arenie międzynarodowej. Efektem programu ma być m.in. wprowadzenie do powszechnego użytku Internetu Rzeczy. W pierwszym konkursie przedsiębiorcy oraz konsorcja przedsiębiorców powalczą o łączną pulę dofinansowania 125 mln zł, przy założeniu, że wartość każdego projektu powinna mieścić się w przedziale od 2 do 30 mln zł.

IUSER został zainicjowany przez Krajową Izbę Gospodarczą Elektroniki i Telekomunikacji (KIGeIT), zaś PBSE – przez Polski Komitet Energii Elektrycznej (PKEE).

Wnioski o dofinansowanie w ramach PBSE będzie można składać od 2 listopada br. do 20 grudnia br., zaś IUSER-a – od 21 listopada br. do 30 grudnia br. Podobnie jak w przypadku pozostałych programów sektorowych NCBR, te z branży elektroenergetyki będą objęte około dwuletnim okresem pilotażowym.

(Newsletter NCBR, 07 października 2016 r.)

NOWE INWESTYCJE

Rusza poliamidowa inwestycja firmy Evonik

13 września br. firma Evonik Industries oficjalnie rozpoczęła w Maribudowę nowej instalacji, która będzie wytwarzać poliamid 12 w postaci proszkowej. W ten sposób producent specjalistycznych wyrobów chemicznych zwiększy roczne zdolności produkcyjne tworzywa Vestosint o 50%. Wartość inwestycji, która ma zostać zakończona do końca przyszłego roku, wynosi kilkadziesiąt mln EUR. (kk)

(<https://www.plastech.pl>, 14.09.2016)

BADANIA I ROZWÓJ

NCBJ uczestniczy w badaniach kosmicznych wybuchów

Aparatura opracowana i wyprodukowana przez naukowców i inżynierów z Narodowego Centrum Badań Jądrowych (NCBJ) przyczyni się do bliższego poznania natury jednych z najpotężniejszych wybuchów we Wszechświecie. Urządzenia, w których budowie pomagali Polacy, zamontowane na wyrzuczonej 15 września br. chińskiej stacji kosmicznej „Tiangong-2” (TG-2), będą badać polaryzację promieniowania gamma rozbłysków gamma. Wysłanie w kosmos detektora POLAR jest jednym z efektów współpracy polsko-szwajcarskiej.

Pierwszą koncepcję niewielkich rozmiarów detektora do badania polaryzacji promieniowania gamma pochodzącego z rozbłysków opracowali w 2005 r. Nicolas Produit oraz Wojtek Hajdas. W odróżnieniu od innych detektorów badających błyski gamma (np. umieszczonych na pokładzie satelity SWIFT), POLAR przeznaczony jest do pomiaru samego zjawiska polaryzacji, a nie lokalizacji źródeł błysków. Urządzenie składa się z 1600 podłużnych scyntylatorów (6x6x176 mm) ułożonych na kwadratowej powierzchni (40x40 scyntylatorów), dzięki czemu możliwe jest uzyskanie blisko 400 cm² efektywnego pola rejestracji oraz pomiaru asymetrii. Scyntylatory są zoptymalizowane do pomiaru rozpraszania comptonowskiego w zakresie energii od 50 keV do 500 keV, a emitowane w nich światło jest mierzone w 25. wieloanodowych powielaczach. Dodatkowo detektor wyposażony jest w pasywną osłonę, której zadaniem jest odcinanie niskoenergetycznego promieniowania kosmicznego. Detektor POLAR jednocześnie będzie „obserwował” bardzo dużą część nieba. Polscy naukowcy i inżynierowie są twórcami kluczowych elementów eksperymentu POLAR. W NCBJ powstały również modele inżynierskiego prototypu zasilacza wysokiego napięcia dla 25. fotopowielaczy. (kk)

(<http://www.ncbj.gov.pl/>, 15.09.2016)

Dokończenie na stronie 617