

Mgr inż. Joanna Olawińska-Wypych
Politechnika Częstochowska
ORCID: 0000-0002-1627-6285
e-mail: j.olawinska-wypych@pcz.pl

Możliwości termicznego przetwarzania odpadów gumowych

Thermal processing of rubber wastes

Streszczenie

W czasach postępującego konsumpcjonizmu zarysowuje się pilna potrzeba poszukiwania nowoczesnych rozwiązań zmierzających do oszczędzania wyczerpujących się surowców naturalnych oraz zapobiegania powstawaniu ogromnych ilości nieprzetwarzalnych odpadów. Dynamiczny rozwój transportu samochodowego prowadzi do powstawania niezwykle problematycznego odpadu z punktu widzenia środowiskowego, a mianowicie opon. Składowanie opon wymaga bowiem bardzo dużych nakładów w postaci specjalnie przeznaczonych do tego terenu, ponieważ nie ulegają one naturalnemu procesowi biodegradacji. Ponadto, pod wpływem wysokiej temperatury, na której oddziaływanie narażone są odpady składowane w nieodpowiednich warunkach, dochodzi do uwalniania substancji toksycznych dla środowiska. Ze względu na to obecnie na terenie całej Unii Europejskiej zakazane jest tworzenie nowych składowisk zużytych opon, co regulują odpowiednie dyrektywy. Odpady te muszą zostać poddane efektywnym procesom odzysku oraz recyklingu, które eliminują problem ich składowania, przyczyniając się jednocześnie do zmniejszenia zużycia surowców naturalnych wykorzystywanych do produkcji nowych opon. Odpowiedzią na tę potrzebę jest termiczne przetwarzanie, a konkretnie proces pirolizy. Jest to w obecnej chwili najwydajniejsza metoda utylizacji odpadów gumowych z jednoczesnym odzyskiem energii bez uprzedniego dzielenia odpadu na odrębne frakcje. Celem artykułu jest wskazanie korzyści wynikających z termicznego zagospodarowania problematycznych odpadów gumowych.

Słowa kluczowe:

termiczne przetwarzanie, odpady gumowe, piroliza

Abstract

During the age of progressing consumerism, there is an urgent need to seek innovative solutions aimed at saving the scarce natural resources and the prevention of waste huge amounts of non-recyclable. The dynamic development of road transport leads to the formation of extremely problematic waste from the environmental point of view, namely tires. Storing tires requires a very large amount of expenditure in the form of a specially designated area, because they do not undergo a natural biodegradation process. In addition, under the influence of high temperatures, which are exposed to the impact of the waste deposited in inappropriate conditions, there is the release of toxic substances for the environment. Due to the above, it is currently forbidden to create new waste tire storage sites throughout the European Union, which is regulated by relevant directives. This waste must be subjected to efficient recovery and recycling processes which eliminate the problem of their disposal, while contributing to reducing the consumption of raw materials used for production of new tires. The answer to this need is thermal processing, specifically the pyrolysis process. It is currently the most efficient method of rubber waste disposal, with simultaneous energy recovery without dividing the waste into separate fractions. The aim of the article is to indicate the outputs from the thermal management of problematic rubber waste.

Keywords:

thermal processing, rubber wastes, pyrolysis

JEL: Q53

Wprowadzenie

Zarówno władze, jak i ludność na całym świecie dostrzegają rosnący problem zagospodarowania ogromnych ilości odpadów oraz mają coraz większe obawy o zasoby naturalne wyczerpujące się wskutek nieoszczędnego gospodarowania. Odpo-

wiedzią na tę kwestię jest wprowadzenie gospodarki o obiegu zamkniętym jako drogi do dobrobytu gospodarczego z jednoczesnym zachowaniem zasad zrównoważonego rozwoju. Obieg zamknięty może przyczynić się do spowolnienia, zamknięcia i zawężenia pętli zasobów, czyli maksymalizacji zużycia materiału oraz energii (Campbell-Johnston,

Rysunek 1

Produkcja opon w Unii Europejskiej w 2019 r.



Źródło: European Tyre & Rubber Manufacturers Association, 2020.

Friant, Thapa i in., 2020). Powszechnie wiadomo, że spalanie paliw konwencjonalnych z zastosowaniem tradycyjnych metod nie jest przyjazne środowisku, a zatem istnieje pilna potrzeba wykorzystywania dostępnych już źródeł energii odnawialnej oraz poszukiwania nowych, innowacyjnych rozwiązań. W takiej sytuacji recykling odpadów jest pożądanym proporcjonalnie do ich wytwarzania. Idealnym surowcem do ponownego przetworzenia jest materiał pochodzący ze zużytych opon. Na mocy europejskiego prawa obecnie zabronione jest składowanie tego rodzaju odpadów i poszukiwane są metody, które w ekologiczny oraz ekonomiczny sposób pomogą pozbyć się wyeksploatowanych opon. Jest to materiał, który można odseparować, mimo iż proces ten jest bardzo trudny, a następnie poddać recyklingowi (Singh, Ruj, Jana i in., 2018). Wysoki potencjał energetyczny i surowcowy opon wiąże się z wysoką zawartością sadzy, co przekłada się na wyższą kaloryczność w porównaniu np. z węglem, a zatem nadają się one do wykorzystania jako paliwo, co przekłada się również na zmniejszenie emisji dwutlenku węgla (Ayanoglu, Yumrutas, 2016). Corocznie na świecie produkuje się ogromne ilości odpadów gumowych (rysunek 1). Tylko w Stanach Zjednoczonych każdego roku wytwarza się ponad 500 mln opon, a na całym świecie rocznie cykl życia kończy nawet 1,5 mld opon, z czego ok. 65% trafia na wysypiska lub jest nielegalnie składowana (Alkhatib, Loubar, Awad i in., 2015).

Opony z punktu widzenia środowiskowego są bardzo trudnym do zagospodarowania odpadem. Składa się na to kilka czynników występujących już przy wytwarzaniu produktu. Proces wulkanizacji stosowany podczas produkcji opon prowadzi do podwyższenia odporności produktu na degradację

termiczną i biologiczną, co z perspektywy konsumenta jest bardzo ważne, natomiast dla środowiska jest to kwestia problematyczna ze względu na bardzo długi okres degradacji opon na wysypiskach, trwający ponad 10 lat. Była to jedna z przesłanek wprowadzenia zakazu składowania zużytych opon na terenie całej Unii Europejskiej (Singh, Ruj, Jana i in., 2018). Celem niniejszego artykułu jest wskazanie korzyści wynikających z termicznego zagospodarowania problematycznych odpadów gumowych.

Zastosowanie zużytych opon

Ogromne ilości wytwarzanych na świecie opon stanowią potencjalne źródło paliw, biorąc pod uwagę ich skład bogaty w węgiel i wodór oraz ich właściwości chemiczne (Hita, Arabiouritta, Olazar i in., 2016). Obecnie zużyte opony mają wciąż wiele zastosowań, z których najbardziej znanym jest wykorzystywanie ich jako paliwo alternatywne o stosunkowo wysokiej wartości opałowej, na przykład w zakładach produkcji cementu, elektrowniach.

W Europie około 70% zużytych opon jest spalanych w cementowniach (Mazur, 2019). Spalanie opon przeprowadzane jest w takich warunkach, które w niewielkim stopniu wpływają na środowisko, ponieważ temperatura jest odpowiednio wysoka, a czas procesu odpowiednio długi, aby zapobiec uwolnieniu szkodliwych związków do atmosfery. Produkty uboczne spalania odpadów gumowych w przemyśle cementowym, takie jak popiół, mogą być dalej wykorzystywane do produkcji betonu (Saddika, Al Mamun, Alyouref i in., 2015).

Odpady gumowe poddawane są również recyklingowi produktowemu, dzięki czemu znajdują zastosowanie jako materiał wzmacniający oraz izolujący, czego przykładem jest wykorzystywanie ich do budowy różnego rodzaju barier ochronnych czy utwardzania nawierzchni dróg. Recykling materiałowy w istocie opiera się na odzyskiwaniu gumy i ponownym jej wykorzystaniu po odpowiednim przygotowaniu w postaci rozdrobnienia. Najbardziej rozpowszechnioną metodą rozdrabniania materiału gumowego jest rozdrabnianie mechaniczne. Redukcja opony do odpowiedniej wielkości kawałków, strzępów czy nawet okruchów jest zależna od zamierzonego zastosowania (Saddika, Al Mamun, Alyouref i in., 2015). Uzyskany granulata, inaczej nazywany również miałem gumowym, wykorzystywany jest jako surowiec do produkcji wyrobów gumowych, takich jak dywaniki samochodowe czy osłony gumowe do części samochodowych. Jednakże zanim taki materiał trafi do produkcji, niezbędne jest przeprowadzenie testów toksyczności uzyskanego miału (Tang, Li, Tam i in., 2020). Zużyte opony znajdują coraz szersze zastosowanie również w dziedzinie inżynierii materiałowej, szczególnie w zakresie recyklingu materiałów. Obecnie najczęściej wykorzystywaną metodą przetwarzania jest połączenie zeszlifowanego odpadowego materiału gumowego z odpowiednio przygotowanym materiałem polimerowym w stanie ciekłym, tak aby formować różnego rodzaju produkty, m.in. materiały konstrukcyjne. W najnowszych rozwiązaniach technicznych guma z opon jest zarówno ekonomicznym, jak i ekologicznym modyfikatorem polimerów termoutwardzalnych. Ten rodzaj recyklingu powoduje obniżenie kosztów materiału, a odpowiednia modyfikacja surowca może wpłynąć na znaczną poprawę właściwości tworzyw sztucznych oraz wpisuje się w ideę zrównoważonego rozwoju (Hejna, Koral, Przybysz-Romantowska i in., 2020).

Innym zastosowaniem zużytych opon jest bieżnikowanie, które polega na nałożeniu nowego bieżnika na wykorzystaną wcześniej konstrukcję opony, czyli w skrócie przywrócenie zużytej opony z powrotem do obiegu. Pomimo iż jest to z pewnością bezpiecznie i tańsze rozwiązanie niż produkcja nowych opon, bieżnikowanie nie rozwiązuje problemu całkowitej likwidacji zużytej opony ze środowiska, ponieważ na końcu, po zużyciu, nadal stwarza odpady w postaci zużytego bieżnika oraz całych opon, które ze względu na stan nie nadają się do ponownego wykorzystania w obiegu (Sathiskumar, Karthikeyan, 2019).

W dobie nowoczesnych technologii oraz stale postępujących badań naukowych pojawiło się alternatywne rozwiązanie dla narastającego problemu recyklingu zużytych opon na całym świecie, a mianowicie piroliza odpadów gumowych. Sam

proces pirolizy jest znany od bardzo dawna. Pierwsze wzmianki literaturowe na temat pirolizy pojawiły się już w XVIII w., a dotyczyły wykorzystywania tego procesu do produkcji węgla drzewnego z biomasy (Martinez, Puy, Murillo, 2013).

Skład zużytych opon

Zazwyczaj opony pochodzące ze zróżnicowanych źródeł odbiegają od siebie składem chemicznym oraz właściwościami, co przekłada się na inną wytrzymałość przy eksploatacji. Pod kątem materiałowym oponę można podzielić na cztery główne składowe — są to: guma naturalna, guma syntetyczna, sadza i stal. Ilość tych komponentów zmienia się w zależności od przeznaczenia danej opony (Skrzyniarz, 2020).

Standardowa opona samochodowa zawiera wagowo od 60 do 65% gumy oraz od 25 do 35% sadzy. Ilość tych składników zależy od jej przeznaczenia. Resztę stanowią różnego rodzaju akceleratorzy oraz wypełniacze celowo dodawane podczas procesu wytwarzania.

W literaturze jako jeden z głównych składników podawana jest również stal, której w oponie może być od 14 do 27%. Są to jedynie przybliżone wartości, ponieważ dokładny skład opony zależy przede wszystkim od konkretnego zastosowania opony, marki oraz stopnia zużycia (Nikosi, Muzenda, 2014). Nowa opona ma zupełnie inny skład chemiczny niż opona będąca w eksploatacji bądź całkowicie zużyta. Szacuje się, że po zużyciu opony skład zmienia się ze względu na zmniejszenie się ilości gumy na bieżniku o 10–15% (Kyari, Cunniffe, Williams, 2005). Skład chemiczny opony do samochodu osobowego może znacząco różnić się od składu opony przeznaczonej do samochodów ciężarowych z uwagi na inną specyfikę użytkowania, choćby tylko ze względu na wywierany na nie nacisk podczas użytkowania. Z tego powodu do produkcji ogumienia do samochodów ciężarowych stosowane są inne rodzaje gumy oraz innego rodzaju materiały utwardzające i wypełniające (Ruwona, Danha, Muzenda, 2019). W efekcie zarówno wydajność, jak i właściwości fizykochemiczne opon jako materiału w procesie recyklingu są różne (Martinez, Puy, Murillo i in., 2013) (tabela 1).

Wiele firm produkujących opony samochodowe utrzymuje w tajemnicy surowce używane do produkcji oraz skład chemiczny gotowego wyrobu (Larsen, Schultz, Glarborg i in., 2006). Sam materiał gumowy występuje w formie węglowodorów (C_xH_y) z materiałem włóknistym i są to tzw. polimery termoutwardzalne. Do produkcji opon samochodowych wykorzystywane są dwa rodzaje gumy: naturalna (kautczuk naturalny), pochodząca

Tabela 1

Procentowy skład nowej opony

Składniki	Opona samochodu osobowego [%]	Opona samochodu ciężarowego [%]
Guma	47,0	45,0
Sadza	21,5	22,0
Metale	16,5	21,5
Tekstylia	5,5	–
Tlenek cynku	1,0	2,0
Siarka	1,0	1,0
Dodatki (np. glina, krzemionka)	7,5	5,0

Źródło: Williams, 2013.

bezpośrednio z drzewa kauczukowego, i syntetyczna, pozyskiwana z produktów ropopochodnych. Drugi główny składnik opon, czyli sadza, jest produktem powstającym w trakcie niecałkowitego spalania paliw kopalnych oraz innych materiałów, które zawierają dużą ilość węgla. Sadza jest dodawana głównie w celu wzmocnienia opony oraz zwiększenia jej odporności na ścieranie. Podstawowym zadaniem stali w postaci drutów jest usztywnienie konstrukcji opony. Wprowadzanie różnych dodatków, takich jak akceleratory, stabilizatory czy wypełniacze, sprawia, że biodegradacja opony jest niemożliwa, a ponadto zyskuje ona odporność m.in. na rozkład fotochemiczny, wysokie temperatury czy substancje chemiczne. Ze względu na różnorodność poszczególnych komponentów zarządzanie zużytymi oponami stało się wyzwaniem nie tylko ekologicznym, ale również technologicznym i ekonomicznym (Zhang, Chen, Zhang i in., 2021).

Zużyte opony jako materiał wsadowy do procesu pirolizy

Podczas analizy każdego paliwa o stałym stanie skupienia zawsze podawane są parametry ilościowe lub procentowe, takie jak wilgoć, części lotne oraz popiół. Substancje lotne w zużytych oponach to najczęściej różne związki polimeryczne, które pochodzą z gumy naturalnej oraz gumy syntetycznej użytych do produkcji materiałów gumowych, m.in. opon. Wynika z tego, że ilość części lotnych powinna odpowiadać ilości gazu i cieczy, jakie uzyskiwane są podczas pirolizy. Kolejnymi wskaźnikami, które pozwalają na dokładną i szczegółową weryfikację jakości paliwa, są ciepło spalania oraz wartość opałowa. Wartość opałowa opon samochodowych mieści się w przedziale od 35 do 40 MJ/kg, czyli jest większa o niemal 50% od wartości opałowej większości paliw konwencjonalnych

stosowanych w elektrowniach zawodowych — węgla brunatnego (ok. 9 MJ/kg) i węgla kamiennego (ok. 22 MJ/kg). W zależności od potrzeb w badaniach próbek surowca do procesu pirolizy oznacza się również zawartość chloru w stanie analitycznym oraz zawartość rtęci w stanie suchym (Martinez, Puy, Murillo i in., 2013; Williams, 2013). Materiał wsadowy powinien być odpowiednio przygotowany, opona powinna być wyselekcjonowana, bez uprzedniego kontaktu z czynnikami chemicznymi, które mogą zaburzyć cały proces.

Piroliza zużytych opon

Piroliza, inaczej określana również jako destylacja termiczna bądź termoliza, to rodzaj obróbki termochemicznej, która umożliwia całkowite zerwanie wiązań chemicznych za pomocą chemicznego rozkładu w warunkach beztlenowych (próżnia) lub w tzw. atmosferze obojętnej. Piroliza jest procesem endotermicznym (Kardaś, Kluska, Klein i in., 2014). W przeciwieństwie do spalania, które pozwala tylko na odzysk energii i ciepła, piroliza pozwala na odzyskanie surowców wtórnych, które można wykorzystać np. do produkcji paliw, co czyni ją bardziej wydajnym rozwiązaniem (Ruwna, Danha, Muzenda, 2019). W praktyce proces ten polega na stopniowym nagrzewaniu materiału do temperatury powyżej 350°C bez dostępu do tlenu, co w efekcie pozwala na rozkład na różne frakcje (Asaleh, Sattler, 2014). Podział pirolizy najczęściej bazuje na szybkości nagrzewania cząsteczki paliwa. Kiedy czas ogrzania cząsteczki do temperatury pirolizy jest znacznie dłuższy niż czas reakcji pirolizy ($t_{\text{heating}} \gg t_r$), mówimy o pirolizie wolnej, natomiast w sytuacji przeciwnej proces definiowany jest jako piroliza szybka (Kardaś, Kluska, Klein i in., 2014). Rodzaje pirolizy zostały szczegółowo przedstawione w tabeli 2.

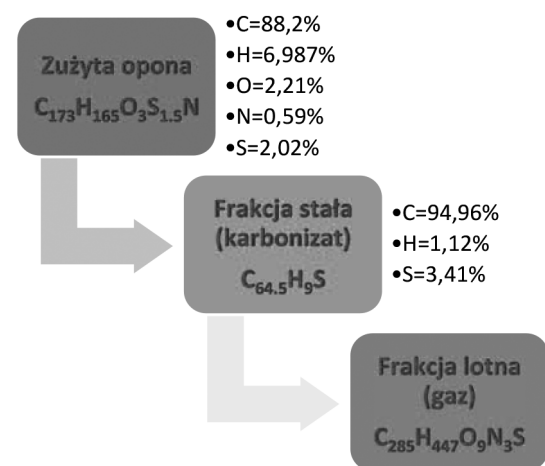
Tabela 2
Rodzaje pirolizy z uwzględnieniem warunków procesu

Rodzaj pirolizy	Warunki reakcji
Szybka piroliza	Temperatura: 450–550°C Krótki czas przebywania
Piroliza	Temperatura: 400–450°C Długi czas przebywania
Gazyfikacja	Temperatura: 900°C

Źródło: Okoro, Sanni, Emeterei in., 2019

Opony samochodowe najczęściej podgrzewane są w temperaturze powyżej 400°C, w przedziale temperatur odpowiadających pirolizie niskotemperaturowej (poniżej 600°C), co pozwala na uzyskanie frakcji stałej węglowej nazywanej karbonizatem, ciekłej nazywanej olejem pirolitycznym lub bioolejem oraz gazu pirolitycznego. Zastosowanie pirolizy wysokotemperaturowej w przypadku materiałów gumowych sprzyja wyłącznie produkcji gazów. Produktami procesu najczęściej są niskowartościowe mieszaniny węglodorów, dlatego też bardzo istotny jest dobór optymalnych warunków, np. wielkości cząstek, temperatury, czasu reakcji czy prędkości nagrzewania materiału. Dla uproszczenia, całość procesu można przedstawić w formie schematu, obrazującego skład pierwiastkowy surowca oraz powstałej frakcji stałej (rysunek 2). Typowa piroliza opon samochodowych wykonywana jest w środowisku N₂ oraz ciśnieniu atmosferycznym (otoczenia) (Kumaravel, Murugesan, Kumaravel, 2016).

Rysunek 2
Proces pirolizy opon jako reakcja elementarna



Źródło: Martinez, Puy, Murillo i in., 2013.

Produkty procesu pirolizy zużytych opon

Jak wspomniano wcześniej, podczas pirolizy zużytych opon powstają trzy frakcje: stała (karbonizat), ciekła (olej pirolityczny) i gazowa (gaz pirolityczny), ponadto można odzyskać drut stalowy (rysunek 3).

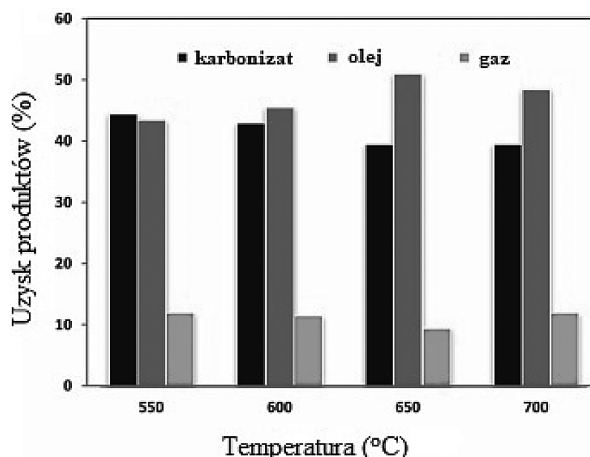
Rysunek 3
Produkty pirolizy zużytych opon



Źródło: Sathiskumar, Karthikeyan, 2019.

Na jakość produktów procesu wpływa wiele czynników, takich jak: temperatura, szybkość ogrzewania czy ciśnienie (Sathiskumar, Karthikeyan, 2019). Na udział objętościowy poszczególnych frakcji największy wpływ ma temperatura pracy reaktora. Podczas pirolizy niskotemperaturowej (ok. 400–500°C) powstaje największej substancji ciekłej, czyli oleju pirolitycznego, natomiast wyższa temperatura sprzyja produkcji gazu, spada zaś udział substancji stałej, co szczegółowo zostało przedstawione w badaniach Singha i innych autorów (Singh, Ruj, Jana i in., 2018) (rysunek 4).

Rysunek 4
Produkty pirolizy zużytych opon samochodowych w zależności od temperatury



Źródło: Singh, Ruj, Jana i in., 2018.

Z uwagi na to, że zużyte opony składają się głównie z węglowodorów i substancji lotnych, przeprowadzenie pirolizy powoduje uzyskanie wyższej wartości opałowej niż odzyskanego ciepła podczas spalania, co czyni ją korzystną alternatywą dla dotychczasowych metod utylizacji odpadów gumowych, jeśli wprowadzone zostaną odpowiednie technologie (Martinez, Puy, Murillo i in., 2013).

Olej pirolityczny

Największą pod względem objętości frakcją pirolizy zużytych opon jest ciecz, czyli olej pirolityczny (bioolej), który w zależności od warunków procesu stanowi od 28 do 62% ogółu uzyskanych produktów (Machin, Pedrosa, de Carvalho, 2017). Olej pirolityczny w temperaturze 45–205°C jest chemicznie bardzo złożoną mieszaniną węglowodorów zawierającą związki aromatyczne i alifatyczne. Składa się również ze związków takich jak benzen, toluen czy ksylen, używanych w branży chemicznej (Williams, 2013). Ze względu na bardzo złożoną i różnorodną zawartość poszczególnych składników bioolej jest bardzo trudny do szczegółowej identyfikacji oraz określenia ilościowego (Sathiskumar, Karthikeyan, 2019). Wizualnie jest to brązowa ciecz przypominająca ropę naftową (Asaleh, Sattler, 2014). Ciecz pirolityczna może osiągać wartość energetyczną na poziomie 37–45 MJ/kg, co zależy od zastosowanego surowca, więc ma wyższą kaloryczność niż opona, która została poddana pirolizie (33 MJ/kg) (Martinez, Puy, Murillo i in., 2013; Ruwona, Danha, Muzenda, 2019; Arya, Sharna, Rawat i in., 2020). Dotychczas prowadzone badania wykazały, że olej pochodzący z pirolizy opon ma szerokie zastosowanie jako paliwo w silnikach wysokoprężnych, prawdopodobnie ze względu na powinowactwo z ropą naftową. Stwierdzono również, że podczas spalania wywołuje on jednak wyższe emisje tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz węglowodorów, co wiąże się z występowaniem w jego składzie związków aromatycznych (Arya, Sharna, Rawat i in., 2020). Szczegółowy skład elementarny oleju pirolitycznego przedstawiono w tabeli 3.

Obecnie bioolej może stanowić substytut paliwa do napędu silników Diesla przez stosowanie go w mieszankach, natomiast w przyszłości może być ekonomiczną alternatywą dla ropy naftowej, ponieważ nie powoduje negatywnych skutków dla silników (Arya, Sharna, Rawat i in., 2020).

Gaz pirolityczny

Piroliza zużytych opon samochodowych ma ogromny potencjał uzysku gazu syntezowego (syngazu) o wysokiej jakości. Wytworzony podczas pirolizy

Tabela 3

Porównanie składu elementarnego oleju pirolitycznego z olejem napędowym w tej samej temperaturze

Parametr	Olej pirolityczny	Olej napędowy
Gęstość [kg/m ³]	0,86–0,97	0,8–0,83
Lepkość [cSt]	3,2	2,0
Temperatura zapłonu [°C]	43–56	50
Siarka [%]	0,72–1,54	< 0,001
Azot [%]	0,4–1,05	–
Węgiel [%]	80,9–87,6	87,0
Zawartość popiołu [%]	0,31	0,02
Zawartość wilgoci [%]	< 0,005	0,001
Zawartość aromatów [%]	39,3–63,0	26,0

Źródło: Martinez, Puy, Murillo i in., 2013; Skrzyniarz, 2020; Arya, Sharna, Rawat i in., 2020.

gaz może stanowić 10–30% ogółu produktów i jest to zależne głównie od temperatury roboczej procesu (Ruwona, Danha, Muzenda, 2019). Głównymi składnikami tego gazu są wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla oraz szereg węglowodorów, m.in. metan, a także związki siarki i azotu w niskich stężeniach (Williams, 2013). Oczywiście szczegółowy skład gazu jest zależny od wielu czynników, takich jak temperatura procesu czy rodzaj surowca, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury wzrasta stężenie gazów, gdyż olej przekształca się w parę, zmienia się skład elementarny, zwiększa się również zawartość wodoru (Asaleh, Sattler, 2014).

Wartość opałowa gazu z pirolizy waha się w przedziale 30–40 MJ N/m³ (Ruwona, Danha, Muzenda, 2019). Ze względu na wysokie stężenie metanu i etanu gaz może być z powodzeniem wykorzystany jako paliwo. Co ciekawe około 15% można ponownie wyprowadzić do procesu, zwiększając tym samym jego wydajność nawet do 90% (Peace, Peterren, Leary i in., 2006). W literaturze najczęściej podaje się zastosowanie gazu pirolitycznego w celu dostarczenia ciepła potrzebnego w procesie, tym samym czyniąc pirolizę samowystarczalną w kwestii wymogów energetycznych niezależnie od zastosowanej technologii (Martinez, Puy, Murillo i in., 2013). Dodatkowym atutem jest fakt, że produkty gazowe mogą być łatwo przechowywane oraz łatwo transportowane, co w przypadku pozostałych frakcji jest dużym ograniczeniem w sposobie eksploatacji (Muzenda, 2014).

Karbonizat

Zużyte opony charakteryzują się wysoką zawartością węgla stałego, a wiąże się to z ilością sadzy

dotychczasowej do opon w procesie wulkanizacji. Prowadzi to do wysokiego uzysku frakcji stałej podczas pirolizy (Arabiourritia, Lopez, Artetxe i in., 2020). Stanowi ona około 35–40% ogółu produktów, co podobnie jak w przypadku pozostałych składników jest zależne od warunków procesu (Singh, Mondal, Ruj, 2019). Karbonizat zazwyczaj osiąga wartość energetyczną na poziomie 25–34 MJ/kg, a zatem może być kategoryzowany jako wysokokaloryczne paliwo stałe o zawartości węgla powyżej 80%, jednakże nie może być wykorzystywany bezpośrednio jako czysty węgiel ze względu na wysokie stężenie nieorganicznych zanieczyszczeń (Martinez, Puy, Murillo i in., 2013). Okazuje się, że ze względu na dużą zawartość popiołu i wysoki udział węglowodorów stałych karbonizat pochodzący z pirolizy zużytych opon ma dużo lepsze właściwości niż ten dostępny na rynku, stosowany powszechnie do produkcji gumy (Antoniou, Zabaniotou, 2013). Najefektywniejszym ekonomicznie i ekologicznie zastosowaniem dla stałej frakcji pirolizy opon samochodowych jest wytwarzanie gumy. Wpisuje się to również w ideę obiegu zamkniętego (Rajca, Zajemska, Skrzyniarz i in., 2020). Wymaga to jednak chemicznej ingerencji, między innymi w postaci demineralizacji, dzięki czemu możliwy jest również odzysk energii podczas spalania. Węgiel pirolityczny po odpowiedniej obróbce może być zamiennikiem węgla aktywnego w przemyśle farbiarskim wykorzystywa-

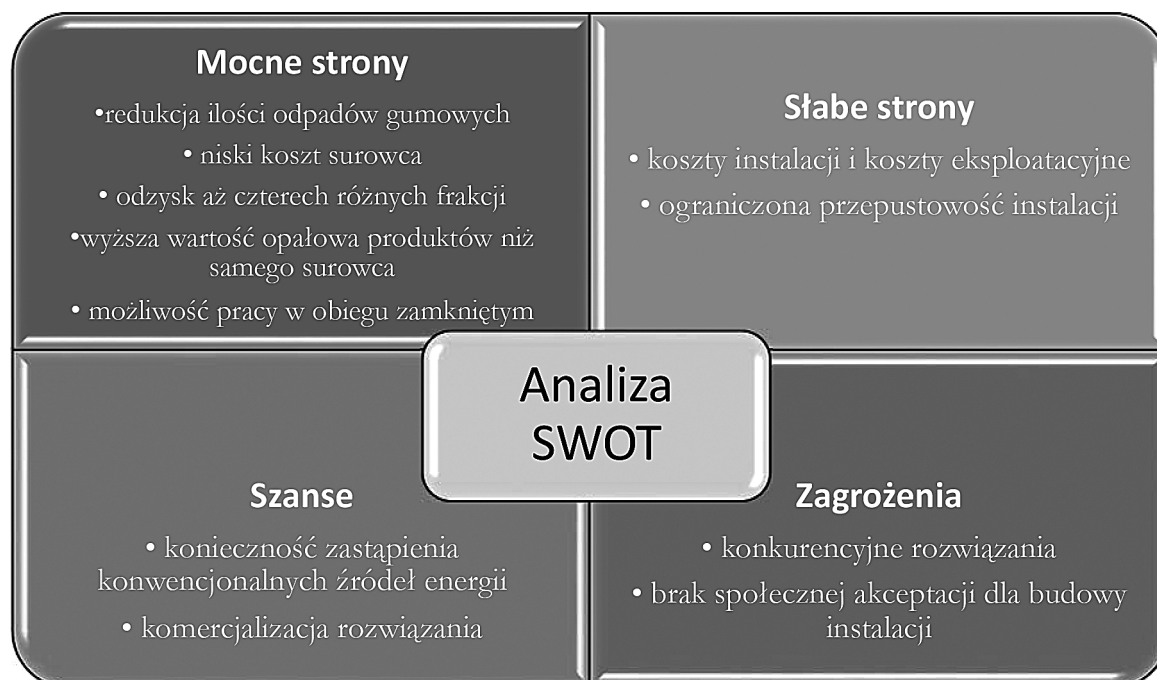
nym do usuwania barwników oraz innych związków chemicznych ze strumienia ścieków poprodukcyjnych (Antoniou, Zabaniotou, 2013). Obecnie nadal poszukiwane są gałęzie przemysłu, w których można będzie wykorzystywać stałą frakcję pochodzącą z pirolizy opon samochodowych. Takie próby podejmowane są m.in. przy produkcji nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych (Mohajerani, Burnett, Smith i in., 2020).

Analiza SWOT dla pirolizy odpadów gumowych

Wykonana na podstawie przeglądu literaturowego analiza SWOT pozwala na dokonanie oceny przydatności rozwiązania, jakim jest piroliza odpadów gumowych (rysunek 5). Na korzyść stosowania tego procesu przemawia przewaga jego mocnych stron, takich jak przede wszystkim wyraźna redukcja ilości odpadów oraz możliwość uzyskania czterech frakcji mających różne zastosowania w wielu gałęziach przemysłu. W bliskiej perspektywie czasowej konieczne jest również zastąpienie konwencjonalnych źródeł energii metodami alternatywnymi takimi jak piroliza. Zdecydowana przewaga zalet nad wadami jest powodem do komercjalizacji tego rozwiązania na szeroką skalę (Martinez, 2021).

Rysunek 5

Mocne i słabe strony stosowania pirolizy oraz wiążące się z tym szanse i zagrożenia



Źródło: opracowanie własne.

Podsumowanie i wnioski

Pomimo iż proces pirolizy jest znany już od bardzo dawna, wciąż są odkrywane jego nowe aspekty oraz coraz szerszy zakres zastosowania. Bardzo szeroki jest również obszar technologiczny pozwalający na ciągłe doskonalenie termicznego przetwarzania odpadów. Niezaprzeczalnie największą zaletą tej metody jest minimalny wpływ na środowisko naturalne, a także stosunkowo duży uzysk aż trzech produktów wtórnych, co idealnie wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. Produkty pirolizy opon samochodowych mają większy ładunek energetyczny niż sam surowiec użyty do ich wytworzenia, co klasyfikuje proces znacznie wyżej niż inne dotychczasowo stosowane sposoby recyklingu czy też utylizacji odpadów. Pomimo wszystkich przedstawionych zalet termiczne przetwarzanie opon gumowych stanowi nadal w wysokim stopniu temat badawczy. Być może powodem jest brak popularyzacji, co przekłada się na niską świadomość ekologiczną nie tylko w społeczeństwie, ale również w przemyśle. Zbyt wąski rynek zbytu, przede wszystkim dla frakcji stałej,

również powoduje brak rozpowszechnienia pirolizy zużytych opon w branżach produkcyjnych. Paradoksalnie nadzieję dają kończące się zasoby naturalne, co nie idzie w parze z rosnącym zapotrzebowaniem na surowce. Wysoka wydajność procesu pirolizy pozwala na przerób ogromnej ilości zużytych opon, co wyeliminowałoby problem braku surowców, a jednocześnie zlikwidowałoby ogromne ilości odpadów bez konieczności spalania czy składowania, nie tylko na terenie Unii Europejskiej. Zakres zastosowania produktów powstających podczas termicznego przetwarzania odpadów gumowych jest tak szeroki, że może zaspokoić zapotrzebowanie wielu gałęzi przemysłu, jeśli chodzi o surowce. Przesłanki ekonomiczne również przemawiają na korzyść pirolizy, ponieważ zdecydowanie bardziej opłacalne jest użycie surowca wtórnego niż produkcja. Warto także podkreślić względy ekologiczne — dzięki temu procesowi można znacznie zmniejszyć emisję szkodliwych związków powstających podczas produkcji gumy. Podsumowując, należy stwierdzić, że obecnie jest to najbardziej efektywny sposób utylizacji odpadów gumowych.

Bibliografia/References

- Alkhatib, R., Loubar, K., Awad, S., Mounif, E., Tazerout, M. (2015). Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.014>
- Antoniou, N., Zabanitout, A. (2013). Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 539–558. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.005>
- Arabiourritia, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M. (2020). Waste tire valorization by catalytic pyrolysis — A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 129, 109932. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932>
- Arya, S., Sharna, A., Rawat, M., Agarwal, A. (2020). Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel: A review. *Materials Today: Proceedings*, 28, 2481–2484. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.797>
- Asaleh, A., Sattler, M. L. (2014). Waste tire pyrolysis: Influential Parameters and Product Properties. *Current Sustainable Renewable Energy Reports*, 1, 129–135. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs40518-014-0019-0>
- Ayanoglu, A., Yumrutas, R. (2016). Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis. *Energy*, 103, 456–468. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.155>
- Campbell-Johnston, K., Friant, M. C., Thapa, K., Lakerveld, D., Vermeulen, W. J. V. (2020). How circular is your tyre: Experiences with extended producer responsibility from a circular economy perspective. *Journal of Cleaner Production*, 270, 122042. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122042>
- European Tyre & Rubber Manufacturers Association (2020). *The European Tyre Industry Facts and Figures, 2020 Edition*, <https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2019/12/Figures-leaflet-updated-front-2019-larger-NEW-LABEL.pdf>
- Hejna, A., Koral, J., Przybysz-Romantowska, M., Zedler, Ł., Chmielnicki, B., Formela, K. (2020). Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers — A review. *Waste Management*, 108, 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.032>
- Hita, I., Arabiourritia, M., Olazar, M., Bilbao, J., Araudes, J. M., Cartano, P. (2016). Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 745–759. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>
- Kardaś, D., Kluska, J., Klein, M., Kazimierski, P., Heda, Ł. (2014). *Modelowe kompleksy agroenergetyczne: Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy drewna i odpadów*. Olsztyn: Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego.
- Kumaravel, S. T., Murugesan, A., Kumaravel, A. (2016). Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines — A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1678–1685. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.035>
- Kyari, M., Cunliffe, A., Williams, P. T. (2005). Characterization of oils, gases and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires. *Energy Fuels*, 19, 1165–1173. <https://doi.org/10.1021/ef049686x>
- Larsen, M. B., Schultz, L., Glarborg, P., Skaarup-Jensen, L., Dam-Johansen, K., Frandsen, F., Henriksen, U. (2006). Devolatilization characteristics of large particles of tyre rubber under combustion conditions. *Fuel*, 85, 1335–1345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.12.014>
- Machin, E. B., Pedrosa, D. T., de Carvalho, J. A. (2017). Energetic valorization of waste tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110>
- Martinez, J. D. (2021). An overview of the end-of-life tires status in some Latin American countries: Proposing pyrolysis for a circular economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144, 111032. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111032>
- Martinez, J. D., Puy, N., Murillo, P., Garcia, T., Navarro, M. V., Martral, A. M. (2013). Waste tyre pyrolysis — a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>

- Mazur, S. (2019). Przełom w recyklingu opon? Nadzieja w pirolizie. *Energia i Recykling*, (3), 58–59.
- Mohajerani, A., Burnett, L., Smith, J. V., Markovski, S., Rodwell, G., Rahman, M. T., Kurmus, H., Mirzababaei, M., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S., Maghool, F. (2020). Recycling waste rubber tires in construction materials and associated environmental considerations: A review. *Resources, Conservation & Recycling*, 155, 104679. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104679>
- Muzenda, E. (2014). *A Comparative Review of Waste Tyre Pyrolysis, Gasification and Liquefaction (PGL) Processes*. Materiały konferencyjne, *International Conference on Chemical Engineering & Advanced Computational Technologies*, November 2014, 40–45.
- Nikosi, N., Muzenda, E. (2014). *A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products*. Materiały konferencyjne, World Congress of Engineering, 2, 979–985.
- Okoro, E. E., Sanni, S. E., Emetere, M. E., Orodu, D. O. (2019). Process scheme for the production of liquid fuel from used tires via fast pyrolysis. *Procedia Manufacturing*, 35, 847–853. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.031>
- Peace, C., Peterren, G., Leary, M., Wiggins, P., Brown, M. R., Danzinger, J., Mule, R. (2006). Technology evaluation and economic analysis of waste tyre pyrolysis, gasification and liquefaction. Integrated Waste Management Board, 620-06-004, 5–8, <https://www.simekeninc.com/uploads/aK5HXQaL/CIWMB-Pyrolysis-Gasification-Report-62006004.pdf>
- Rajca, P., Zajemska, M., Skrzyniarz, M., Pietruszka, P., Kłosiński, T., Olawińska-Wypych, J. (2020). Thermal Treatment of Municipal Waste in Poland on Example of RDF Pyrolysis. *Advances in Thermal Processes and Energy Transformation*, 3, 25–33. http://atpetjournal.com/papers/Vol3Nb1/ATPET_Rajca.pdf
- Ruwona, W., Danha, G., Muzenda, E. (2019). A review on material and energy recovery from waste tyres. *Procedia Manufacturing*, 35, 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.029>
- Saddika, A., Al Mamun, Md. A., Alyouf, R., Mugahed Amran, Y. H., Aslani, F., Alabduljabbar, H. (2015). Properties and utilizations of waste tire rubber in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 224, 711–731. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.108>
- Sathiskumar, C., Karthikeyan, S. (2019). Recycling of waste tires and its energy storage application of byproducts — a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00125. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125>
- Singh, R. K., Mondal, S., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., Gupta, P. (2019). Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: Effect on product yield and quality. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 141, 104618. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.05.007>
- Singh, R. K., Ruj, B., Jana, A., Mondal, S., Jana, B., Sadhukhan, A. K., Gupta, P. (2018). Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135, 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.011>
- Skrzyniarz, M. (2020). Cykl życia odpadów gumowych na przykładzie zużytych opon samochodowych. *Gospodarka Materialowa i Logistyka*, (9), 44–53. <https://doi.org/10.33226/1231-2037.2020.9.5>
- Tang, Z., Li, W., Tam, V. W. Y., Xue, C. (2020). Advanced progress in recycling municipal and construction solid wastes for manufacturing sustainable construction materials. *Resources, Conservation and Recycling: X*, 6, 100036. <https://doi.org/10.1016/j.rcrx.2020.100036>
- Williams, P. T. (2013). Pyrolysis of waste tires: A review. *Waste Management*, 33, 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
- Zhang, G., Chen, F., Zhang, Y., Zhao, L., Chen, J., Cao, L., Gao, J. (2021). Properties and utilization of waste tire pyrolysis oil: A mini review. *Fuel Processing Technology*, 211, 106582. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106582>

Mgr inż. Joanna Olawińska-Wypych

Absolwentka kierunków bezpieczeństwo i higiena pracy oraz zarządzanie i inżynieria produkcji na Politechnice Częstochowskiej w latach 2014–2019; obecnie doktorantka II roku inżynierii materiałowej w Szkole Doktorskiej Politechniki Częstochowskiej. Jej główne zainteresowania naukowe to ochrona środowiska, gospodarka i zarządzanie odpadami.

Mgr inż. Joanna Olawińska-Wypych

Graduate of Occupational Health and Safety as well as Management and Production Engineering at the Częstochowa University of Technology in 2014–2019; currently a second-year PhD student in Materials Science at the Doctoral School of the Częstochowa University of Technology. Her main scientific interests are environmental protection, economy and waste management.

Księgarnia internetowa Polskiego Wydawnictwa Ekonomicznego
zaprasza na zakupy **z rabatem 15%**

www.pwe.com.pl

