



Low-temperature processes usage of waste rubber and organic municipal waste

Igor SKWORCOW¹, Janusz W. WANDRASZ²

¹ Nadarzyn, email: igor@wp.pl

² Gliwice, email: janusz.wandrasz@wp.pl

Abstract

The paper discusses the problems of low-temperature thermal decomposition process of waste containing gum and municipal organic waste into chemical raw materials and components of the fuel of the combustion engines. Technology processes has been claimed two patents Polish and one American. With regard to technologies based on the use of rare earth metal compounds based on Ti, Co, Ni, applying elevated pressure, the technology simplifies processes, increases productivity and reduces the danger of fire and explosion. It also increases the yield of the liquid fraction in boiling temperature up to 200°C without significant admixture of sulfur and sulfur compounds. Presented waste processing technology allows to obtain beneficial effect both ecological and economical.

Keywords: termolysis, low-temperature pyrolysis

Streszczenie

Procesy niskotemperaturowego wykorzystania odpadów gumy i organicznych odpadów komunalnych

W pracy omówiono zagadnienia techniczno-technologiczne niskotemperaturowego procesu termolizy odpadów zawierających gumę i organicznych odpadów komunalnych z przetwarzaniem na surowce chemiczne i komponenty paliwa napędowego silników spalinowych. Technologia realizacji procesów została zastrzeżona dwoma patentami polskimi i jednym amerykańskim. W odniesieniu do technologii opartych na wykorzystaniu pierwiastków ziem rzadkich, związków metalicznych na bazie Ti, Co, Ni, stosowaniu podwyższonych ciśnień, przedstawiona technologia upraszcza przebieg procesów, zwiększa wydajność i obniża niebezpieczeństwo wybuchu i pożaru. Zwiększa również uzysk frakcji ciekłej w temperaturze wrzenia do 200°C bez znacznej domieszki siarki i jej związków. Prezentowana technologia przetwarzania odpadów pozwala na uzyskanie zarówno korzystnego efektu ekologicznego jak i ekonomicznego.

Słowa kluczowe: termoliza, piroliza niskotemperaturowa,

1. Procesy termicznego przetwarzania odpadów gumy

W technice termicznego przetwarzania odpadów gumy i substancji organicznych zawierających polietylen, lawsan, polistyren, polipropylen kapron itd. stosowane są procesy pirolityczne nisko i wysokociśnieniowe. W procesy te mogą przebiegać z udziałem substancji katalitycznych lub bezkatalityczne. Wybór procesu uwarunkowany jest zazwyczaj oceną kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych a także oddziaływaniem produktów odpadowych procesu na środowisko.

Sposób przerobu odpadów zawierających gumę w temperaturze 270-420°C pod ciśnieniem 1-6 MPa [1], polega na ich upłynnieniu termicznym w środowisku rozpuszczalnika węglowodorowego, w charakterze którego wykorzystuje się odpady produkcji kauczuku syntetycznego oraz z dodatkiem lantanowca (pierwiastka ziem rzadkich) lub w obecności związków międzymetalicznych na bazie pierwiastków ziem rzadkich, czy też w obecności wodoru tytanu, dodawanych w ilości 0,5 - 10,0 mas. % mieszaniny reakcyjnej. Sposób przewiduje upłynnienie termiczne w stosunku wagowym rozpuszczalnika węglowodorowego i odpadów 2:1 - 4:1. Sposób charakteryzuje się niewysokim współczynnikiem wykorzystania potencjału wodorodonorowego składników rozpuszczalnika [1],

co wymaga wielokrotnego użycia go w procesie, stałego oddzielania od ciekłych produktów upłynniania termicznego surowca wyjściowego oraz utrzymania podwyższonego ciśnienia w aparacie reakcyjnym [2]. Technologia ta posiada istotną wadę polegającą na konieczności stosowania jako rozpuszczalnika węglowodorowego odpadów ciekłych produkcji kauczuku syntetycznego, które nie zawsze są dostępne w niezbędnej ilości. Ponadto konieczne są raczej deficytowe pierwiastki ziem rzadkich, związki międzymetaliczne na ich bazie, wodorki potasu, tytanu.

Stosowane są też technologie w których w charakterze wodorodonorowego rozpuszczalnika węglowodorowego używany jest jeden lub mieszanina alkilobenzenów (toluenu, ksylenów, etylobenzenów, dwuetylo-, trójmetylo- i czterometylobenzenów), stanowiących podstawę „benzolu surowego” - produktu koksowania wysokotemperaturowego węgla kamiennego. Wymienione węglowodory są skutecznymi donorami wodoru, występują w dużych ilościach a ich zastosowanie w tej technologii umożliwia rozwiązanie zarówno zadania technicznego, ekologicznego, jak również ekonomicznego [3]. Jednak istotną wadą tej technologii jest użycie pierwiastków ziem rzadkich, związków międzymetalicznych na bazie neodymu, lantanu, ceru, aluminium oraz wodorków tytanu, potasu, należących do materiałów deficytowych a także trudności przy ich kolejnym wyekstrahowaniu z masy węglowodoru technicznego i ciężkich pozostałości węglowodorowych o wysokiej zawartości żywic, oraz utrzymywanie wysokiego ciśnienia w aparacie reakcyjnym .

Stosowany jest również w skali technicznej sposób przerobu odpadów zawierających gumę i oraz organiczne odpady przemysłowe i komunalne gdzie odpady poddawane są upłynnieniu termokatalitycznemu w temperaturze 220-360°C, pod ciśnieniem 1÷3 MPa w rozpuszczalniku węglowodorowym w obecności czynnika inicjującego - wolnego jodu i/lub związków zawierających jod, podawanych w ilości 0,01-0,50 % mas. rozpuszczalnika z następującym potem oddzieleniem ciekłych produktów i ich rektyfikacją z otrzymaniem produktów docelowych. Używane są według tego sposobu związki organiczne i nieorganiczne zawierające jod, wybrane z grupy zawierającej jodki potasu, tytanu, kobaltu, niklu, etylodjodu i inne lub ich mieszaniny.

Jako rozpuszczalniki stosuje się alkilobenzeny, mieszaniny alkilobenzenów, zawierające benzen mieszaniny węglowodorowe. Technologia ta posiada jednak wady polegające na konieczności prowadzenia procesu w warunkach izobaryczno-izochorycznych bez zbierania ciekłych frakcji. Wymagane jest przy tym duże zużycie energii w procesie frakcjonowania ogólnej mieszaniny reakcyjnej. Przyczyną tego jest występowanie w produktach sadzy i konieczność utrzymania nadciśnienia w reaktorze.

W technice termicznego przetwarzania tworzyw sztucznych jak i odpadów gumowych stosowanych jest wiele technik i technologii [4]. Przykładowo w rozdziale „Gasification of Plastic and Rubber Wastes” (zgazowanie tworzyw sztucznych i odpadów gumowych) przedstawiono technologie zgazowania tych surowców z wytwarzaniem gazu procesowego zawierającego sumaryczne stężenie wodoru i CO w ilości 50 -60%. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że procesy te opierają się na bazowych reakcjach chemicznych (Tabela 1.1). Przebieg ich uzależniony jest od parametrów termicznych przebiegu procesów, parametrów termicznych składu reagentów i powoduje powstawanie produktów gazowych o różnym składzie. Ponieważ reakcje dotyczą procesów endo- i egzotermicznych przebiegać mogą w atmosferze zarówno nisko i wysokotemperaturowej. Konieczne jest przy tym doprowadzanie energii zewnętrznej w różnej postaci (np. strefy spalania, strumienia plazmy). Osobnym zagadnieniem jest proces współspalania odpadów gumowych z węglem (paleniska kotłowe) lub spalania w paleniskach pieców cementowych.[6].

Tabela 1.1 Zestawienie reakcji chemicznych procesów pirolitycznych

Zestawienie ważniejszych reakcji bazowych procesów odgazowania i zgazowania substancji organicznej	
rozpad materiału węglowodorowego	$C_xH_y \Leftrightarrow xC + \frac{y}{2}H_2$
reakcje z udziałem tlenu	$C + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow CO$ $CO + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow CO_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow H_2O$ $C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right)O_2 \Leftrightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$ $C_xH_y + \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4}\right)O_2 \Leftrightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2O$
reakcje z parą wodną	$C + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$ $CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$ $C_xH_y + xH_2O \Leftrightarrow xCO + \left(\frac{y}{2} + x\right)H_2$
reakcje z ditlenkiem węgla	$C_xH_y + xCO_2 \Leftrightarrow 2xCO + \frac{y}{2}H_2$ $C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO$
reakcje tworzenia metanu	$CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \Leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$

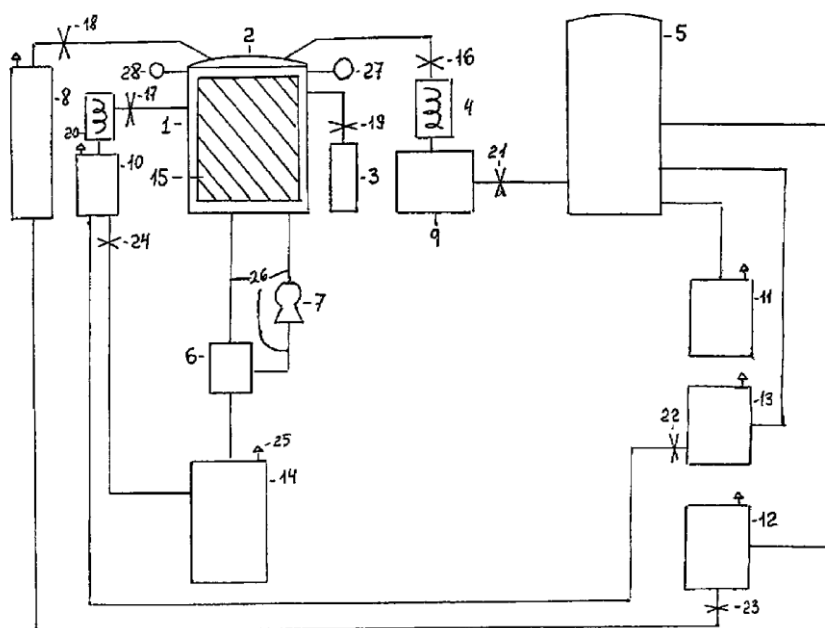
2. Niskotemperaturowy proces termolizy odpadów gumowych.

Wybór technologii przetwarzania odpadów gumy oraz tworzyw sztucznych winien być uwarunkowany względami środowiskowymi a przede wszystkim bilansem energii niezbędnej dla realizacji procesu, zasobami surowcowymi zarówno wsadem jak i dodatkami procesowymi (metale ziem rzadkich) i sposobem oraz celem wykorzystania produktów. W technice niskotemperaturowego przetwarzania odpadów zawierających gumę i organiczne odpady przemysłowe oraz komunalne znana jest, wcześniej, technologia według której odpady poddawane są upłynnieniu termokatalitycznemu w temperaturze 220-360°C, pod ciśnieniem 1÷3 MPa w rozpuszczalniku węglowodorowym z dodatkiem czynnika inicjującego jakim jest wolny jod lub jego związki (dodawane w ilości 0,01-0,50 mas. % rozpuszczalnika). Otrzymywany produkt poddawany jest procesowi rektyfikacji frakcyjnej z wydzieleniem ciekłych produktów docelowych. Używane w tej technologii organiczne i nieorganiczne związki zawierające jod wybrane są z grupy zawierającej jodki potasu, tytanu, kobaltu, niklu, etylodki i inne, lub ich mieszaniny. Jako rozpuszczalniki stosuje się alkilobenzeny, mieszaniny alkilobenzenów i zawierające benzen mieszaniny węglowodorowe. Technologia wymaga dostarczenia dużej ilości energii w procesach frakcjonowania a w produktach występuje sadza. (0,05 -0,5 μm).Uciążliwość procesu jej jego przebieg przy wysokim ciśnieniu.

Niedogodności opisanych technologii, oraz obniżenie kosztów realizacji procesu związane z odstępianiem od wymogu stosowania kosztownych dodatków katalizujących prezentuje rozwiązanie opatentowane w Polsce i USA [5]. Technologia pozwala zrezygnować z pierwiastków ziem rzadkich, związków międzymetalicznych na bazie, Ti, Co, Ni, podwyższonych ciśnień, upraszcza technologię, zwiększa wydajność, bezpieczeństwo wybuchu i pożaru, zapewniając większą czystość ekologiczną procesu oraz zwiększa uzysk frakcji w temp. wrzenia do 200°C praktycznie bez domieszki siarki i związków siarki.

Opisane efekty możliwe są do uzyskania w oparciu o opracowany i przebadany sposób utylizacji odpadów zawierających gumę i organicznych odpadów komunalnych takich jak lawsan, polistyren, masy plastyczne z przetworzeniem na surowce chemiczne, paliwo silnikowe [5, 7]. W warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia, w węglowodorowym rozpuszczalniku, następuje upłynnienie masy wsadowej a odbierane ciekłe produkty poddaje się rektyfikacji, w obecności gazu obojętnego lub mieszaniny gazów obojętnych. Proces prowadzi się w temperaturze 60÷310°C i pod ciśnieniem 1,1÷0,2 MPa. Jednocześnie odbiera się bezpośrednio z reaktora ciekłe frakcje węglowodorowe, w pierwszej fazie procesu frakcje o temperaturze do 200°C, w drugiej fazie frakcję o temperaturze powyżej 200°C, zaś w trzeciej zaś fazie procesu pozostałość suszy się w temperaturze 270÷310°C. Gazem obojętnym stosowanym w procesie jest argon lub dwutlenek węgla a także możliwe jest stosowanie mieszaniny obu gazów. Stosowanym rozpuszczalnikiem jest toluen lub surowy benzol w proporcji wagowej 1:2 (surowiec/rozpuszczalnik), przy czym badania wykazały, że optymalnym ciśnieniem w jakim przebiega proces jest 0,8 MPa.

Schemat technologiczny procesu przedstawiono na rys. 2.1. Do reaktora 1 o objętości 10.000 litrów, zamykanym pokrywą 2, wprowadza się kosz zasypowy z wsadem 15. Napelnięty i uszczelniony reaktor przedmuchiwa się wybranym gazem obojętnym poprzez zawory, 16 lub 17 i 19. Zawór 19 zamyka się, a po otwarciu zaworu 18 napełnia się reaktor rozpuszczalnikiem do momentu pokrycia surowca wsadowego.



Rys. 2.1 Schemat niskotemperaturowego procesu termolizy odpadów gumowych. (Opis poszczególnych elementów schematu zamieszczono w tekście) [5].

Następnie zostają zamknięte zawory 16 i 17 i włącza się piec grzewczy nośnika ciepła 6, przetłaczanego za pomocą pompy 7 przewodami rurowymi 26. Jako paliwo dostarczające energię do przestrzeni grzejnej reaktora 15 stosuje się frakcję ciekłą uzyskiwaną z układu w zakresie wzrostu temperatury do 200°C. Temperatura w reaktorze mierzona jest termoelementem 28. Po osiągnięciu 60°C zaczyna rosnąć ciśnienie (pomiar czujnikiem

27). Przy pomocy zaworu dławiącego **16** ustala się w reaktorze wybrane ciśnienie. Produkty w stanie gazowym przechodząc przez chłodnicę **4** są skraplane i zbierają się w pojemniku **9**. Po osiągnięciu w reaktorze temperatury 200°C zamyka się zawór **16** i otwiera **17** utrzymując wybrane ciśnienie. Gazy przechodząc przez chłodnicę **20** są skraplane i zbierają się w pojemniku **10**. Po osiągnięciu układu temperatury 270°C zostaje wyłączone działanie pieca grzewczego nośnika ciepła **6**. Temperatura automatycznie wzrasta do 300-310°C i ma miejsce proces suszenia stałych pozostałości. Po spadku temperatury reaktora **1** do 60°C otwiera się pokrywę **2**, wyjmując kosz zasypowy z reaktora **15** co kończy przebieg całego procesu. W skład układu wchodzi dodatkowo takie elementy jak: **3** zbiornik paliwa inicjującego; **5** kolumna rektyfikacyjna; **8** zbiornik rozpuszczalnika; **11,12,13** zbiorniki frakcji 62-112°C, 112-200°C oraz powyżej 200°C; **14** Zbiornik produktu ciekłego (paliwa); **21,22,23,24** zawory regulacyjne oraz **25** separator gazu.

Jak wynika z przedstawionego opisu cała technologia opiera się na procesach grzania i skraplania i nie wymaga skomplikowanej aparatury technicznej. Pomimo faktu okresowego działania układu pokazanego na schemacie, istnieje możliwość stworzenia wzajemnego powiązania kilku aparatów z komputerowym systemem sterowania procesem uzyskując kwasi ciągły proces przetwarzania odpadów gumowych i tworzyw sztucznych.

3. Eksperymentalna ocena skuteczności realizacji procesu termolizy

Przedstawiony w rozdziale 2 przebieg procesu przerabiania odpadów organicznych przemysłowych i komunalnych zawierających gumę na surowiec chemiczny i paliwo silnikowe poddano weryfikacji w instalacji laboratoryjnej półtechnicznej. Na rysunku 3.1 pokazano fotografię stanowiska badawczego w trakcie przeprowadzania eksperymentu rozkładu niskotemperaturowego surowców organicznych w opisie patentowego [8, 9, 10]. Eksperyment polegał na wprowadzeniu do reaktora 9 063 g wsadu gumowego i zalaniu go 15-toma litrami toluenu. Część toluenu wchodziła w reakcje z wsadem (2000 ml/1734 g) a pozostała część była odprowadzana z reaktora. Łączna masa wsadu wynosiła 10 797g . Średni czas trwania procesu od jego rozpoczęcia do zakończenia tj. rozładunku komory trwał 135 min. przy czym z procesu skraplania uzyskano łącznie 5044 g substancji ciekłej w postaci dwu frakcji (frakcja I - 850 g do 200°C i frakcja II - 4 194g powyżej), Ważenie pozostałości stałej w koszu zasypowym pozwoliło określić jej masę w ilości 4595g. W skład produktów stałych wchodziła substancja uwęglona 3 556g oraz kord 1 039g.

Tabela 3.1 Wpływ gazu reakcyjnego na przebieg procesu termolizy odpadów gumy [7]

Kolejny nr badanych prób	Ciśnienie procesu MPa	Gaz roboczy w reaktorze.	Średni czas trwania procesu. Min.	Średni uzysk cieczy wrzącej do 200°C % mas	Średni uzysk cieczy w zakresie temperatur 108 -112°C % z % cieczy całkowitej z reaktora
1.	1.1- 0.2	argon	90	86	6.2
2.	1.1 –0,2	CO ₂	75	88	5.6
3.	0,8	CO ₂	75	88	7.5



Rys. 3.1 Widok stanowiska badawczego instalacji przetwarzania organicznych odpadów gumowych w surowce. (zdjęcie autora)



Rys.3.2 Widok komory reaktora ze stałą pozostałością podprocesową.(zdjęcie autora)

Udział frakcji z reaktora o temperaturze wrzenia do 200° C w procentach masowych w stosunku do wszystkich odebranych ciekłych produktów wynosi 86%. Przy czym udział frakcji o temperaturze wrzenia do 108°C i 108÷112°C w procentach masowych w stosunku do ciekłych produktów po rektyfikacji frakcji do 200°C, odebranej z reaktora, wynosił odpowiednio 6,2% i 88,1%. Całkowity realny czas procesu wynosił 90 min. Przy stosunku surowca do rozpuszczalnika 1:2. Uzyskaną substancję ciekłą poddano następnie destylacji frakcyjnej a jej produkty przekazano do analizy i oceny uznanym laboratoriom krajowym. Ponieważ w niniejszym opracowaniu rozpatrywana jest jedynie strona procesowo-aparaturowa zagadnienia właściwości fizyko-chemiczne produktów zostaną omówione w odrębnym opracowaniu.

4. Wnioski

Przedstawiona technologia przetwarzania niskotemperaturowego odpadów gumy poza uzyskaniem cennych surowców możliwych do wykorzystania zarówno w przemyśle chemicznym jak i energetyce jest technologią prostą niewymagającą stosowania specjalistycznego wyposażenia aparaturowego, co gwarantuje jej niskie koszty inwestycyjne z równoczesnym możliwym szerokim rozpowszechnieniem w systemach gospodarki odpadami.

Frakcje ciekłe uzyskane w zakresie temperatur do 108°C i 108÷112°C możliwe są do wykorzystania bezpośrednio jako paliwo silnikowe (przeprowadzone badania wstępne) lub jako dodatek do paliwa podwyższający liczbę oktanów ale także w przemyśle chemicznym - jako surowiec w procesie otrzymywania steroli i innych związków organicznych. Frakcja 112÷200°C i powyżej 200°C może być wykorzystana jako paliwo w kotłowniach, silnikach okrętowych; w przemyśle chemicznym i jako surowiec w innych technologiach. Pozostałości suche mogą znaleźć zastosowanie jako surowiec do produkcji materiałów izolacyjnych, asfaltów a także w przemyśle elektrotechnicznym. W tym zakresie konieczne są dalsze badania właściwości produktów zgodne z obowiązującymi przepisami dotyczącymi paliw.

Literatura

1. Kijeński J., Błędzki A. K.: Odzysk i recykling materiałów polimerowych. PWN.W-wa 2011.
2. Opis patentowy RU N2109770. 1998.
3. Opis patentowy RU N 2110535, 1998.
4. Aguardo J. Serrano D.: Recycling of Plastic Wastes. Clark J.H (series editor) R.S.C. University of York. UK. 1999.
5. Skwarcow et al. United States Patent US 7,301, 061 B2. 2007.
6. Owczarek A.: Analiza procesu współspalania miazgi węglowej z granulatem gumowym w przemysłowych kotłach rusztowych. Rozpr. Doktorska Pol. Śl. 2013.
7. Skwarcow I., Matveev A. : Opis Patentowy PL 196573 B1, 2008
8. WO 03/052029 A1 26.06.2003 Method and installation for production of technological carbon and motor fuel during a processing of worn tires and other polimer waste materials.
9. Patent PL 201443 B3 30.09.2009 WUP 04/09 Sposób przerabiania zawierających gumę organicznych odpadów przemysłowych i komunalnych na surowiec chemiczny i paliwo silnikowe.
10. Wniosek patentowy A1 (21) 361163 (22) 2003 07 09 7(51) B09B 3/00 Sposób przerobu zużytych opon samochodowych i urządzenie do jego wykonania.

