



Potencjalny odzysk energii z produktów pirolitycznej obróbki odpadów

Potential Energy Recovery from Waste Pyrolytic Treatment Products

*Dalibor SUROVKA*¹⁾, *Eva PERTILE*²⁾, *Tomáš LORENZ*³⁾, *Peter FEČKO*⁴⁾,
*Michal GUZIUREK*⁵⁾

¹⁾ Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic, e-mail: dalibor.surovka.st@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 188

²⁾ Mgr., Ph.D.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic, e-mail: eva.pertileova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 188

³⁾ Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic tel.: (+420) 597 325 188

⁴⁾ Prof., Ing., CSc.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic

⁵⁾ Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic, e-mail: michal.guziurek@gmail.com, tel.: (+420) 597 323 519

Streszczenie

Piroliza jest procesem obecnie szeroko stosowanym. Jej główną zaletą jest powstawanie produktów, które mogą być wykorzystane. Celem artykułu jest porównanie wartości opałowej oleju pirolitycznego i kilku rodzajów odpadów. Olej pirolityczny był otrzymany podczas pirolizy opon w urządzeniu HOKS INDUSTRY TS500, a jego wartość opałowa mierzona była aparatem LECO AC350. Otrzymaną wartość opałową porównano z różnymi materiałami jak np. sortowane odpady komunalne, odpady drewna, paliwo samochodowe, paliwo stałe czy gaz ziemny.

Słowa kluczowe: odzysk energii, piroliza, przeróbka odpadów

Wprowadzenie

W trakcie pirolizy powstają mieszane węglowodory, które są uwięzione w komorze kondensacyjnej wraz z chłodzonym gazem. Te produkty są konsekwentnie usuwane z komory i mogą być użyte zgodnie z wymaganiami (jako plastyfikatory i produkcji gumy, odczynniki flotacyjne, paliwo alternatywne itp.). [1, 2].

Oleje pirolityczne są czarnymi, gęstymi płynami posiadającymi charakterystyczny zapach benzyny. Według różnych źródeł, wartość opałowa mieści się w zakresie od 35 do 45 MJ/kg. Co więcej, możliwe jest otrzymanie około 20% mieszaniny węglowodorowej, która może być później użyta, zgodnie z regulacjami prawnymi, jako paliwo. Największy procent produktów powstaje w temperaturze od 350 do 450°C [4, 5].

Najbardziej korzystny w procesie pirolizy jest fakt, że powstaje w nim niewielka ilość substancji szkodliwych. Niższe temperatury i czynnik redukujący użyte są do rozkładu zużytych opon w wyniku

Summary

Pyrolysis is a much applied technology at present. The major advantage of pyrolysis is a formation of pyrolytic products which may be further used. The aim of the research is to compare the calorific value of pyrolytic oil and several kinds of waste. The pyrolytic oil is obtained pyrolyzing tyres in a HOKS INDUSTRY TS500 unit and its calorific value is determined using a LECO AC350 apparatus. Its calorific value is compared with the calorific value of various materials, such as sorted municipal waste, waste wood, car fuel, solid fuel and natural gas.

Keywords: energy recovery, pyrolise, waste treatment

Introduction

In course of pyrolysis mixed hydrocarbons arise which are trapped in a condensation chamber along with cooled gas. These products are consequently withdrawn from the chamber and may be used as needed (as plasticizers in rubber production, flotation agents, alternative fuel, etc.). [1, 2].

Pyrolytic oils are black, thick liquids with a characteristic petroleum odour. According to various authors, their calorific value ranges from 35 to 45 MJ/kg. Next, it is possible to obtain about 20% hydrocarbon mixture, which may be further used as a certified fuel. The highest percentage of products is formed at the temperatures from 350 to 450°C [4, 5].

What is most advantageous about pyrolysis is a low amount of discharged harmful substances. Lower temperatures and reducing medium are used to decompose waste tyres, and as a result, lower

czego powstają mniejsze ilości gazów odpadowych i szkodliwych substancji. Bazując na redukującym charakterze atmosfery gdzie zachodzi piroliza, pierwiastki takie jak chlor, siarka, związki tlenu i azotu przekształcają się na odpowiadające im związki wodorowe. Podobnie jest w przypadku dioksyn i furanów, których ilość jest mniejsza [3, 6, 7, 8].

Metody i materiały

Materiałem zasilającym do otrzymania oleju pirolitycznego są opony postrzępione do rozmiarów 5–15 cm. Na 480 kg postrzępionych odpadów przypada ok. 50 sztuk opon, które następnie użyte są w procesie pirolizy.

Tak przygotowany wkład umieszczany jest w rozgrzewającej się komorze, gdzie następuje termiczny rozkład opon, któremu towarzyszy tworzenie się gazu pirolitycznego, węgla aktywnego i oleju pirolitycznego. Suszenie występuje w pierwszej fazie pirolizy opon, a temperatura wzrasta aż do punktu zapłonu (340°C). Idealna temperatura dla pirolizy opon wynosi 420°C. Wybrano tę temperaturę w związku z najwyższą ilością otrzymanego w niej oleju pirolitycznego.

Cykl pirolityczny trwa od 80 do 90 minut. Podczas niego uzyskuje się 70 % materiału węglowego. Inny rodzaj odpadu może powstawać podczas kończenia procesu pirolizy; w procesie przeróbki opon jest to np. drut stalowy. Po zakończeniu procesu pirolizy i schłodzeniu gazu, osad węgla pirolitycznego pozostaje w komorze wraz z drutem stalowym, który jest usuwany. Osad węgla pirolitycznego może być wykorzystany jako paliwo. Olej pirolityczny badany był pod względem jego wartości opałowej i jej porównania z różnymi materiałami (sortowane odpady komunalne, odpady drewna, paliwo samochodowe, paliwo stałe).

Wartość opałowa mierzono przy użyciu kalorymetru LECO AC – 350 zgodnie z normą CSN 65 6169 – Paliwa płynne: oznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej.

W celu określenia wartości opałowej, pierwszym krokiem jest spalenie wzorca (kwas benzoowy), a następnie próbki oleju pirolitycznego otrzymanego z opon. Oba testy przeprowadzane są w takich samych warunkach, a zarówno próbka jak i wzorzec odmierzane są w ilości 1 g w naczynku wagowym. Następnie, naczynko umieszczane jest w naczyniu ciśnieniowym. Przewód podłączony jest do elektrod i tak ukształtowany, aby mógł swobodnie dotykać próbki bądź wzorca. Naczynie ciśnieniowe jest wypełnione tlenem o stałym ciśnieniu 3 MPa, który jest również używany podczas spalania.

Metoda kalorymetryczna jest identyczna dla obu testów. Pierwszy z testów obejmuje reakcję spalania ilościowego w celu zidentyfikowania produktów

quantities of waste gas and noxious substances are formed. Based on the reducing medium of the atmosphere where pyrolysis takes place, elements such as chlorine, sulphur, oxygenic and nitrogenous compounds convert into corresponding hydrogen compounds. Similarly, the formation of dioxins and furans is significantly reduced [3, 6, 7, 8].

Methods and Materials

The feed material to obtain the pyrolytic oil is waste tyres shredded to 5–15 cm size. Approximately 480 kg of shredded waste tyres, i.e. about 50 pieces, are used for one pyrolysis work cycle.

Such prepared waste is placed into a warming chamber where thermal decomposition of the tyres occurs and pyrolytic gas, char and pyrolytic oil get formed. Drying occurs in the first phase of tyre pyrolysis and the temperature is increased all the way to the ignition point (340°C). The ideal temperature for tyre pyrolysis is 420°C. This temperature is chosen due to the highest retrieved amount of the pyrolytic oil.

The pyrolytic cycle lasts from 80 to 90 min. During one cycle 70 % of carbon material is gained. Other waste may be formed having finished the pyrolysis process; in tyre processing it is steel cord, for example. Having finished the pyrolysis process and cooling down the gas, pyrolytic char residue remains in the warming chamber along with the steel cord which is removed. The pyrolytic char residue may be utilized as a certified fuel. The pyrolytic oil is studied to determine and compare its calorific value with different types of materials (sorted municipal waste, waste wood, car fuel and solid fuel).

The calorific value is measured using a calorimeter LECO AC – 350 in compliance with ČSN 65 6169 Standard – Liquid fuels. Determination of gross and net heat of combustion.

In order to identify the calorific value, first a standard is burnt (benzoic acid) and consequently, a sample of the pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis is combusted. Both the tests occur under identical conditions when approximately 1 g of the pyrolytic oil or standard is weighed in a weighing dish. Next, the dish is placed into a pressure vessel. A wire is fixed to electrodes and shaped in order to make contact with the pyrolytic oil or standard. The pressure vessel is filled with oxygen of constant pressure of 3 MPa, which is used as a combustion support.

The calorimetric procedure is identical for both the tests. The first test consists of a quantitative combustion reaction to get the known products of

spalania, natomiast drugi obejmuje rejestrację temperatury wywołanej przez ogół reakcji zachodzących w naczyniu ciśnieniowym.

Charakterystyka próbki otrzymanej laboratoryjnie

Otrzymane oleje pirolityczne posiadają właściwości podobne do ropy naftowej. Zawartość wody w analizowanej próbce wynosił ok. 10%. Lepkość w temperaturze 50°C mieści się w zakresie 0,02–0,03 cm²/s. Wartość pH wynosi 4–6, co związane jest z zawartością kwasów. Gęstość oleju pirolitycznego równa się 1,05 kg/l.

Wyniki i dyskusja

Celem eksperymentu jest wyznaczeniu wartości opałowej oleju pirolitycznego uzyskanego z pirolizy opon oraz jego dalszego wykorzystania jako paliwo w przemyśle energetycznym. W Tabelach 1–4 przedstawiono porównanie otrzymanego oleju pirolitycznego z opon oraz wybranych rodzajów odpadów (sortowane odpady komunalne, odpady drewna) oraz paliwa samochodowego i gazu ziemnego.

Jak widać w Tabeli 1, wartość opałowa oleju pirolitycznego jest znacznie wyższa niż w przypadku papieru i innych badanych odpadów (plastiki, PVC, opony). Dlatego też olej pirolityczny jako paliwo alternatywne okazuje się być odpowiednie i stosowalne.

Badania koncentrowały się również na porównaniu wartości opałowej oleju pirolitycznego i odpadów drewna takich jak brykiety, wióry, drewno opałowe, buk czy dąb. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

Wartość opałowa oleju pirolitycznego otrzymanego z pirolizy opon jest podwójnie, a nawet potrójnie wyższa niż w przypadku drewna. Zależy to oczywiście od wilgotności drewna, metod przeróbki drewna czy metody spalania drewna. Można zatem

combustion and the second consists of taking the temperature caused by the overall reaction course in the pressure vessel.

Characteristics of the laboratory determination sample

The obtained pyrolytic oils from waste tyres have similar properties to crude oil. The water content in the analyzed samples is around 10%. Viscosity at 50°C ranges from 0.02–0.03 cm²/s. The pH value varies from 4–6, namely in dependence on the contained acids. The density of the pyrolytic oils is 1.05 kg/l.

Result and Discussion

The experimental focuses to determine the calorific value of the pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis and its further application as a fuel in the power industry. Tables 1–4 compare the obtained pyrolytic oil from waste tyres and selected kinds of waste (municipal waste, waste wood) and car fuel, solid fuel and natural gas.

As apparent from Table 1, the calorific value of pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis is much higher than in case of paper and comparable to other examined wastes (plastics, PVC, tyres). Therefore, pyrolytic oil, as an alternative fuel for sorted municipal waste, appears to be suitable and applicable.

The research also concentrates on the comparison of the calorific value of the pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis and waste wood, such as briquettes, wooden chips, fuel-wood, beech or oak. The obtained results are in Table 2.

The calorific value of the pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis is double or almost triple than the calorific value of the selected types of wood. It naturally depends on the wood moisture, wood processing method or the waste wood combustion method. In may

Tabela 1
Porównanie wartości opałowej oleju pirolitycznego z pirolizy odpadów z opon i sortowanych odpadów komunalnych

Rodzaj odpadów Kind of waste	Wartość opałowa odpadów komunalnych Calorific value of municipal waste [MJ/kg ⁻¹]	Wartość opałowa oleju pirolitycznego Calorific value of pyrolytic oil [MJ/kg ⁻¹]
Plastiki Plastics	20 – 30	43,5
Papier Paper	15 – 17	
Opony Tyres	35 – 45	
PVC	25 – 35	

Table 1
Comparison of the calorific value of pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis and sorted municipal waste

Tabela 2
Porównanie wartości opałowej oleju pirolitycznego z pirolizy odpadów z opon i odpadów drzewnych

Table 2
Comparison of the calorific value of pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis and waste wood

Rodzaj odpadów Kind of waste	Wartość opałowa odpadów drzewnych Calorific value of waste wood [MJ/kg ⁻¹]	Wartość opałowa oleju pirolitycznego Calorific value of pyrolytic oil [MJ/kg ⁻¹]
Wióry drzewne Wood chips	14 – 17	43,5
Buk Beech	12 – 13	
Dąb Oak	13 – 14	
Sosna Pine	13 – 14	
Odpady brykietów drzewnych Waste wood briquettes	18 – 19	
Drewno opałowe Fuel-wood	14 – 15	

stwierdzić, że olej pirolityczny jest bardziej energetycznym paliwem niż badane drewno.

Następnie zbadano paliwo i używany olej silnikowy w celu porównania ich wartości opałowej do oleju pirolitycznego. Wyniki przedstawiono w Tabeli 3.

W związku z faktem, że paliwo samochodowe i olej silnikowy posiadają wysokie wartości opałowe, można je połączyć z olejem pirolitycznym w mieszaninę, która stanie się alternatywnym paliwem dla silników lub posłuży w spalaniu z odzyskiwaniem ciepła. Wartość opałowa oleju pirolitycznego z odpadów jest przez to porównywalna z tą uzyskaną w przypadku paliwa samochodowego i oleju silnikowego.

W dodatku, wartość opałowa oleju pirolitycznego jest porównywalna z tą uzyskaną dla paliw stałych powszechnie stosowanych w domowych systemach grzewczych oraz z tą uzyskaną w przypadku gazu ziemnego.

thus be stated that the pyrolytic oil is a much more convenient fuel than the examined waste wood.

Next, car fuel and used motor oil are examined to compare the calorific value of the pyrolytic oil. The experiment results are in Table 3.

With regard to the fact that the car fuel and motor oil have a significantly high calorific value, it is more advantageous to mix the pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis with the above mentioned fuels and use these as alternative fuels for engines or in combustion with heat recovery. The calorific value of the pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis is thus comparable with that of car fuel and motor oil.

In addition, the calorific value of the pyrolytic oil is compared to that of solid fuel commonly used in household heating or in industry and that of natural gas.

Tabela 3
Porównanie wartości opałowej oleju pirolitycznego z pirolizy odpadów z opon, paliwa samochodowego i zużytego oleju silnikowego

Table 3
Comparison of the calorific value of pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis, car fuel and used motor oil

Rodzaj odpadów Kind of waste	Wartość opałowa paliw samochodowych Calorific value of car fuel [MJ/kg ⁻¹]	Wartość opałowa oleju pirolitycznego Calorific value of pyrolytic oil [MJ/kg ⁻¹]
Olej silnikowy Motor oil	44 – 46	43,5
Benzyna Petrol	43 – 45	
Olej napędowy Diesel	42 – 46	

Tabela 4
Porównanie wartości opałowej oleju pirolitycznego z pirolizy odpadów z opon, paliw stałych i gazu ziemnego

Table 4
Comparison of the calorific value of pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis, solid fuel and natural gas

Rodzaj odpadów Kind of waste	Wartość opałowa paliw stałych Calorific value of solid fuel [MJ/kg ⁻¹]	Wartość opałowa oleju pirolitycznego Calorific value of pyrolytic oil [MJ/kg ⁻¹]
Węgiel kamienny Black coal	18,0 – 30,0	43,5
Węgiel brunatny Brown coal	12,0 – 17,0	
Brykiety z węgla brunatnego Brown coal briquettes	18,0 – 20,0	
Gaz ziemny Natural gas	16,5 – 17,0	
Koks Coke	25,0 – 30,0	

Olej pirolityczny uzyskany z pirolizy opon posiada wyższą wartość opałową niż paliwa przedstawione w Tabeli 4, przez co jest korzystniejszy dla ogrzewaniu gospodarstwa domowego lub zastosowaniu go w przemyśle w związku z niższą produkcją substancji szkodliwych powstających podczas spalania.

Podsumowanie

Dowiedziano, że olej pirolityczny z pirolizy opon może być odpowiednią alternatywą dla pewnych rodzajów odpadów (sortowane odpady komunalne, odpady drewna) jak również dla paliw stałych (węgiel kamienny, węgiel brunatny i koks) oraz paliwa samochodowego używanego w procesie spalania z odzyskiem ciepła. Może być on zastosowany pod warunkiem użycia specjalnych pieców dla paliw płynnych. W ten sposób koszty początkowe są wyższe, ale z drugiej strony możliwe jest wykorzystanie dużej ilości opon, które nie znajdują już żadnego zastosowania. Inną zaletą jest powstawanie małych ilości bądź nawet żadnych ilości substancji szkodliwych. Tak przygotowane paliwo posiada wyższą wartość opałową i może być użyte do ogrzewania w specjalnych kotłach przemysłowych w celu otrzymania np. siarki, azotu, wodoru, fluorowców, fenoli, alkoholi, kwasów karboksylowych itp.

The pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis has a higher calorific value than the fuels in Table 4 and thus it is more favourable for household heating or application in industry due to a lower production of harmful substances arising during imperfect combustion.

Conclusion

It proves that the pyrolytic oil from waste tyre pyrolysis may be a suitable alternative for certain kinds of waste (sorted municipal waste, waste wood) as well as for solid fuels (black coal, brown coal and coke) and car fuel used in combustion with heat recovery. It may be applied on condition of using special liquid fuel boilers. This way the input costs are higher, but on the other hand it is possible to process a great quantity of waste tyres for which there is almost no other use. Another advantage is formation of a low quantity of harmful emissions or none at all. Such prepared fuel has a high calorific value and may be used for heating in special boilers or industry to obtain a number of chemicals, such as sulphur, nitrogen, hydrogen, halogens, phenols, alcohols, carboxylic acids, etc.

Literatura – References

1. Fečko P. et al.: *Application of pyrolysis oils from agricultural wastes in flotation: Zastosowanie olejów z rozkładu pirolitycznego odpadów organicznych do flotacji. In Paliwa – bezpieczeństwo – środowisko : innowacyjne techniki i technologie: monografia: praca zbiorowa. Gliwice: KOMAG Instytut Techniki Górniczej. 2010. pp. 281–293*
2. Fečko P. et al.: *Application of pyrolysis residue from waste materials in black coal flotation. In Polish journal of chemical technology vol. 12. Warsaw: Versita. 2010. pp. 62–66*

3. Fečko P. et al.: Aplikace pyrolýzních odpadů ze zemědělství ve flotaci. In Zborník: Recyklace odpadů XIII. Ostrava : VŠB-TUO. 2009. pp. 83–87
4. Guziurek M. et al.: Studium pyrolýzního oleje z odsířeného vysokosírnatého hnědého uhlí ve flotaci. In XIX. vedecké sympóziium s medzinárodnou účasťou. Košice: SAV. 2010. pp. 171-173. Mikulenka V., Kapica R., Sládková D.: The potential of photogrammetry for object monitoring in undermined areas. Acta Montanistica Slovaca. 2011, roč. 16, č. 4, s. 262-269. ISSN 1335-1788
5. Fečko P., Kašpárková A., Pertile E., Kříž V., Tora B., Jarosiński A., Janáková I.: Application of pyrolysis residue from waste materials in black coal flotation. Polish Journal of Chemical Technology; ISSN 1509-8117. 2010 vol. 12 no. 2 s. 62–66
6. Tora B., Budzyń S., Żmuda W. A., Fecko P., Kriz V.: Sposób wykorzystania olejów po pirolizie odpadów organicznych. Patent PL 393095 A1, Biuletyn Urzędu Patentowego; ISSN 0137-8015
7. Piecuch T.: Termiczna utylizacja odpadów. Rocznik Ochrona Środowiska; ISSN 1506-218X. 2000, t. 1 s. 1–27
8. Koszorek A., Mianowski A.: Możliwości i ograniczenia w wykorzystaniu klasycznego procesu koksowania jako metody utylizacji odpadów przemysłowych, Rocznik Ochrona Środowiska ; ISSN 1506-218X. — 1999, s.1–15
9. Dąbrowski J., Piecuch T.: Mathematical Description of Combustion Process of Selected