

Marek KLEIN^{1,2}, Jacek KLUSKA¹, Sebastian MISIUK², Dariusz KARDAŚ¹

e-mail: dk@imp.gda.pl

¹ Zakład Energii Odnawialnych, Ośrodek Termomechaniki Płynów, Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szwalskiego, Gdańsk² Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Przebieg i produkty procesu pirolizy wybranych tworzyw sztucznych w reaktorze ciśnieniowym

Wstęp

W Polsce rocznie wytwarzanych jest około 1,8 milionów ton odpadów z tworzyw sztucznych, z czego mniej niż 7% wykorzystywanych jest ponownie do produkcji tworzyw o obniżonej jakości. Pozostały potencjalny surowiec jest składowany, bądź spalany. Alternatywą dla obecnej sytuacji może być odpowiednia technologia zagospodarowania poprzedzona selektywną zbiórką odpadów. Procesy termicznej obróbki odpadów bogatych w węgiel pozostają cały czas przedmiotem badań naukowców. Proces pirolizy spośród wszystkich termicznych metod utylizacji odpadów jest szczególnie korzystny, ze względu na możliwość uzyskania użytecznych substancji chemicznych, paliw oraz kogeneracyjną produkcję energii elektrycznej i ciepłej.

Piroliza to zachodzący w środowisku beztlenowym termochemiczny rozkład materii organicznej, który może być stosowany jako alternatywa lub uzupełnienie procesu spalania. W zależności od szybkości nagrzewania wsadu, temperatury pracy reaktora oraz czasu przebywania w nim par możliwe jest ukierunkowanie procesu na otrzymywanie jednego z trzech preferowanych produktów: karbonizatu, oleju, bądź gazu. Stosowanie umiarkowanego reżimu temperaturowego (300–500°C) umożliwia produkcję głównie oleju pirolitycznego, podczas gdy w wysokich temperaturach (500–900°C) preferowane jest wytwarzanie gazu [2, 3].

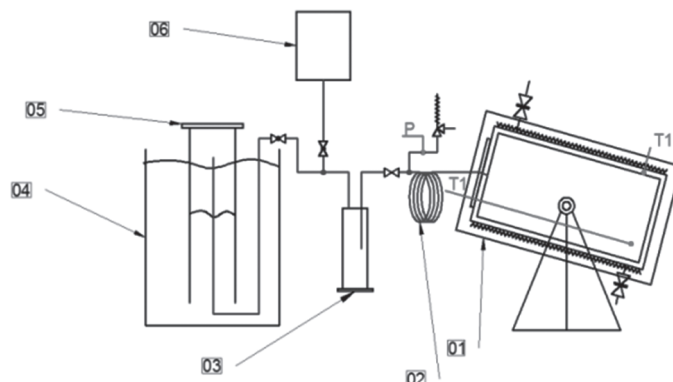
Piroliza w przeciwieństwie do innych technik zagospodarowania polimerowych odpadów nie jest techniką wymagającą rozdzielania poszczególnych tworzyw, co jest znacznym ułatwieniem obniżającym koszty inwestycyjne instalacji. Dodatkowymi zaletami wdrożenia tej technologii jest obniżenie ilości składowanych odpadów, odzysk energii chemicznej, a w konsekwencji ograniczenie zużycia zasobów ropy naftowej [4].

Metodyka badań

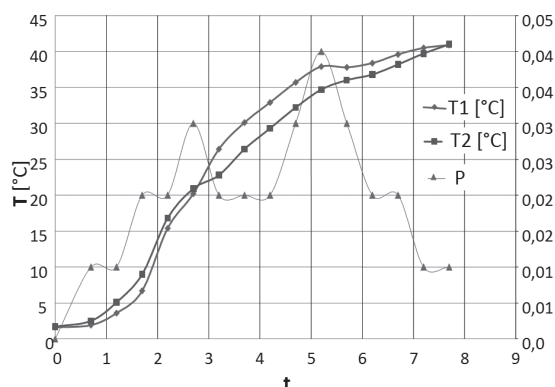
Do doświadczeń wybrano trzy szeroko wykorzystywane polimery – PET (politereftalan etylenu), PE (polietylen), PP (polipropylen) oraz ich mieszaninę. Surowce poddawano pirolizie beztlenowej oraz ciśnieniowej (< 3 MPa) w przedstawionym na rys. 1 układzie. Główny element instalacji stanowi ciśnieniowy reaktor zbudowany z następujących elementów:

- grzanej elektrycznie komory reakcyjnej o pojemności ok. 3 dm³, izolowanej termicznie i mocy grzewczej 800 W,
- układu schładzania par i poboru próbek gazowych i ciekłych,
- pulpitu sterowniczego umożliwiającego nastawienie temperatury i ciśnienia w układzie.

Próbki polimerów (50–200 g) umieszczano w reaktorze pirolitycznym wstępnie przepłukany azotem. Przedmuchiwanie układu inertnym gazem miało na celu zapobieżenie utleniania polimerów. Podczas procesu rejestrowano zmiany ciśnienia oraz temperatury wewnątrz reaktora. Reaktor ogrzewano do uzyskania temperatury 400–450°C, a następnie temperaturę utrzymywano na stałym poziomie przez 30 minut. Gaz zbierano do worków tedlarowych oraz cylindra miarowego o pojemności 2 dm³. W próbach ciśnieniowych ciśnienie wahało się w przedziale 0,2–0,5 MPa i upuszczane było periodycznie (Rys. 2). Próbki gazowe analizowano metodą chromatograficzną z wykorzystaniem chromatografu gazowego *Clarus 500, Perkin Elmer*; wyposażonego w detektor płomieniowo jonizacyjny (FID). Temperaturę zapłonu oleju wyznaczano przy użyciu aparatu *Martensa Pensky'ego*. W badaniach wykorzystywano kalorymetr polskiej produkcji: *KL-12Mn, Precyzja-Bit*.



Rys. 1. Układ badawczy stosowany w doświadczeniach pirolitycznych: 01 – reaktor pirolityczny; 02 – chłodnica; 03 – płuczka 0,25 dm³; 04 – zbiornik; 05 – cylinder miarowy 2 dm³; 06 – worek tedlarowy do pobierania próbek gazowych o pojemności 3 dm³



Rys. 2. Przykładowy przebieg doświadczenia pirolizy (T1 – temperatura wewnątrz reaktora, T2 – temperatura w płaszczu grzewczym, P – ciśnienie)

Wyniki

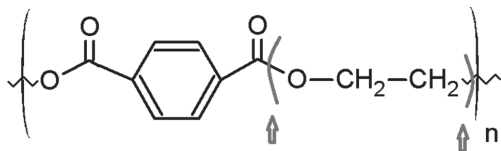
Odpady polimerowe poddano pirolizie niskotemperaturowej mającej na celu otrzymanie gazu oraz oleju, mogących znaleźć zastosowanie jako paliwo. Wstępne określenie masy i objętości produkowanych gazów kondensujących i niekondensujących oraz składu produktów osiągnięto poprzez zastosowanie pirolizy beztlenowej. W celu zwiększenia efektywności procesu krakingu termicznego przeprowadzono pirolizę ciśnieniową.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano palny gaz (Rys. 3), węgiel pirolityczny (Rys. 5) oraz w przypadku niektórych tworzyw sztucznych – olej (Rys. 6).



Rys. 3. Próba palności gazów pirolitycznych otrzymanych z pirolizy mieszaniny tworzyw sztucznych (PE, PP, PET)

Wyniki oznaczeń gazu wykonane pod kątem ustalenia składu węglowodorowego zestawiono w tab. 1. Gazy pirolityczne zawierały głównie węglowodory alifatyczne (C1-C6), zarówno nasycone jak i nienasycone. W przypadku polimerów zawierających w strukturze atomy tlenu, gazy zawierały także tlenek węgla oraz dwutlenek węgla. W procesie pirolizy PET istotnym składnikiem gazów pirolitycznych był aldehyd octowy, który prawdopodobnie powstawał w wyniku pęknięcia wiązań estrowych według schematu przedstawionego na rys. 4.



Rys. 4. Hipotetyczny model rozkładu termicznego politereftalanu etylenu.



Rys. 5. Karbonizat otrzymany po pirolizie mieszaniny tworzyw sztucznych (PE, PP, PET)



Rys. 6. Olej pirolityczny otrzymany z pirolizy mieszaniny tworzyw sztucznych (PE, PP, PET)

Metan i eten pochodził prawdopodobnie z degradacji cząsteczki aldehydu octowego. Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnięto wniosek, że nie następował rozpad pierścienia aromatycznego, gdyż towarzyszyłoby temu obecność węglowodorów C3-C6. W produktach z pirolizy innych polimerów nie zaobserwowano występowania aldehydu octowego.

Temperatura zapłonu oleju nie przekraczała 25°C, ze względu na dużą zawartość rozpuszczonych lekkich węglowodorów.

W przypadku pirolizy PET i mieszaniny polimerów otrzymano węgiel pirolityczny składający się głównie z ciężkich frakcji węglowodorowych oraz sadzy. Węgiel pirolityczny może zawierać niebezpieczne dla środowiska związki takie jak np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

W wyniku pirolizy PP oraz PE nie otrzymano karbonizatu, a cały substrat przekształcany był w olej i gaz. W przypadku pirolizy polietylenu zarówno w warunkach ciśnieniowych jak i bezciśnieniowych) otrzymano gęsty smar, co może świadczyć o zbyt łagodnych warunkach prowadzenia procesu.

Powstały karbonizat oraz olej pirolityczny scharakteryzowano pod względem kaloryczności wyznaczając wartość opałową. Uzyskane wyniki wartości opałowej zestawione zostały w tab. 2.

Tab. 1. Zestawienie składu węglowodorowego gazów pirolitycznych.

GAZ	Skład procentowy				
	PET ciśnieniowo	PE bezciśnieniowo	PE ciśnieniowo	PP ciśnieniowo	Mieszanka ciśnieniowo
metan	17,9	7,8	12,4	9,0	18,2
eten	28,5	11,1	15,3	3,0	8,3
etan	0,0	10,4	14,8	11,9	9,2
propen	0,0	19,5	20,7	35,9	18,4
propan	0,0	18,1	12,8	4,1	7,2
buten	0,0	16,1	11,5	16,5	10,7
butan	0,0	12,0	7,2	1,7	3,4
penten	0,0	2,4	2,3	1,6	2,6
pentan	0,0	2,1	1,6	11,2	12,3
aldehyd octowy	49,3	0,0	0,0	0,0	5,6
niezidentyfikowane związki	4,3	0,4	1,3	5,2	4,0

Tab. 2. Zestawienie wartości opałowej [kJ/kg]

Badany materiał	Ciało stałe	Ciecz
PET ciśnieniowo	27820	-
PE bezciśnieniowo	-	46983*
PE ciśnieniowo	-	45242*
PP ciśnieniowo	-	47281
Mieszanka ciśnieniowo	32074	42436

*) smar

Wnioski

Przedstawiono wyniki pirolizy wybranych tworzyw sztucznych. Wykazano, że proporcje uzyskiwanych produktów stałych/ ciekłych gazowych zależą od zastosowanego rodzaju surowca. Wynika to prawdopodobnie z różnic w temperaturach rozkładu polimerów, a w szczególności proporcji węgla do wodoru.

W przypadku polimerów, zawierających atomy tlenu (np. PET) zaobserwowano powstawanie dwutlenku węgla w gazach pirolitycznych, a tym samym obniżenie jego kaloryczności.

Uzyskanie większej ilości gazów niekondensujących można osiągnąć poprzez wydłużenie czasu przebywania gazów kondensujących w reaktorze lub poddanie otrzymanego oleju dodatkowemu krakingowi termicznemu lub katalitycznemu.

Olej pirolityczny po odpowiedniej obróbce może służyć jako paliwo zarówno do silników pojazdów mechanicznych, jak i kotłów ciepłowniczych. Jednak głównym problemem jaki stwarza olej pirolityczny jest duża ilość rozpuszczonych lotnych węglowodorów i zawartość rakotwórczych substancji (takich jak benzen). Ich usunięcie jest konieczne aby zapewnić bezpieczne warunki przechowywania i eksploatacji.

LITERATURA

- [1] T. Bhaskar, J. Kaneko, A. Muto, Y. Sakata, E. Jakab, T. Matsui, A. Uddin: J. Anal. Appl. Pyrolysis **72**, 27 (2004).
- [2] I. Marti'n-Gullo'n, M. Esperanza, R. Font: J. Anal. Appl. Pyrolysis **58-59**, 635 (2001).
- [3] P. Basau: Biomass Gasification and Pyrolysis Practical design and Theory, Oxford 2010.
- [4] A. Demirbas: J. Anal. Appl. Pyrolysis **72**, 97 (2004).

Praca wykonana w ramach projektu kluczowego pt. „Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii” nr POIG.01.01.02-00-016/08 w Programie Operacyjnym „Innowacyjna Gospodarka”. Projekt współfinansowany jest przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.