



Potencjalne metody zagospodarowania karbonizatów z opon samochodowych

Stawomir STELMACH
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla
ul. Zamkowa 1, Zabrze 41-803
tel. 32 -27-10-041, fax 32- 27-10-809
e- mail: sstelmach@ichpw.zabrze.pl

Streszczenie

W publikacji przedstawiono problematykę związaną z zagospodarowaniem karbonizatów powstających podczas pirolizy zużytych opon samochodowych. Zużyte opony samochodowe stanowią wciąż poważny, nierozwiązany problem środowiskowy. W Polsce rocznie ilość wytwarzanych zużytych opon szacowana jest na ok. 160÷170tys. ton. Od wielu lat obserwowane jest rosnące zainteresowanie pirolityczną przeróbką zużytych opon samochodowych. Niestety stały produkt powstający w jej trakcie jest trudny do zagospodarowania, co w praktyce pogarsza ekonomikę procesu pirolizy. W publikacji dokonano prezentacji potencjalnych kierunków zagospodarowania karbonizatów z pirolizy zużytych opon samochodowych, opracowanej w oparciu o analizę literaturową, rozeznanie rynkowe oraz doświadczenia własne. Przeprowadzono również uproszczoną ocenę potencjalnych kierunków zagospodarowania tych materiałów.

Abstract

Potential methods for the utilisation of chars from used tyres

The paper presents problems connected with utilisation of chars obtained during pyrolysis of used tyres. Used tyres are still serious, unsolved environmental problem. In Poland, the annual amount of generated used tires is estimated at about 160÷170 thousand tonnes. For many years, there is observed continuously growing interest in the pyrolytic processing of used tyres. Unfortunately, the solid product formed (char) is difficult to utilise, which in practice is deteriorating economics of the pyrolysis process. The publication describes potential directions of used tyres char utilisation, developed based on literature analysis, market insight and experience of its own. Simplified assessment of the potential directions of these materials utilisation is also carried out.

1. Wstęp

Zużyte opony samochodowe są wciąż bardzo poważnym problemem ekologicznym. Szacuje się, że na świecie powstaje rocznie ok. 1 mld ton zużytych opon samochodowych

[1,2]. W Polsce w roku 2009 na rynek wprowadzono ok. 166 tys. Mg nowych opon, a więc ilość powstających rocznie zużytych opon w naszym kraju kształtuje się na zbliżonym poziomie [3].

Piroliza zużytych opon stanowić może atrakcyjne uzupełnienie, bądź alternatywę dla aktualnych sposobów utylizacji zużytych opon samochodowych, tzn. składowania, spalania z odzyskiem energii lub recyklingu materiałowego. Zainteresowanie pirolityczną utylizacją opon samochodowych jest wciąż bardzo duże, o czym świadczy znaczna ilość prowadzonych badań i idących w ślad za nimi, nowych publikacji naukowych [4,5,6,7,8,9,10,11]. Pierwsze komercyjne instalacje pirolizy zużytych opon powstały m.in. w Japonii, USA, Wielkiej Brytanii i Włoszech. Poprzez pirolizę opon można uzyskać około 33÷38% karbonizatu, 38÷55% oleju oraz 10÷30% frakcji gazowej [12]. Najczęściej, najbardziej pożądanym produktem pirolizy odpadów jest frakcja olejowa, która poddana dalszej przeróbce może stanowić paliwo ciekłe, bądź też może być źródłem różnych, często cennych związków organicznych. Powstający w trakcie pirolizy odpadów palny gaz jest zwykle wykorzystywany na potrzeby energetyczne procesu. Stały produkt pirolizy (karbonizat) jest niestety często produktem trudnym do zagospodarowania, ze względu na brak rynkowego zainteresowania, co w praktyce pogarsza ekonomikę procesu pirolizy konkretnego odpadu. Poszukiwanie atrakcyjnych zastosowań dla karbonizatów powstających podczas pirolizy odpadów jest przedmiotem wielu prac badawczych prowadzonych na całym świecie. Poprawa ekonomiki procesu pirolizy opon uwarunkowana jest określeniem oraz praktyczną weryfikacją kierunków zagospodarowania powstającego karbonizatu.

Celem publikacji jest prezentacja potencjalnych kierunków zagospodarowania karbonizatów z pirolizy zużytych opon samochodowych, dokonana w oparciu o analizę literaturową, rozeznanie rynkowe oraz doświadczenia własne.

2. Charakterystyka jakościowa karbonizatów z opon samochodowych

Na jakość produktów pirolizy odpadów wpływa wiele czynników. W pierwszym rzędzie o właściwościach produktów decyduje rodzaj poddanego pirolizie odpadu. Przeciętny skład opon samochodów osobowych przedstawia się następująco: guma (elastomery) 47%, sadza 21,5%, metal 16,5%, tekstylia 5,5% tlenek cynku 1%, siarka 1%, dodatki 7,5%. Dla samochodów ciężarowych skład ten wygląda odpowiednio: 45%, 22%, 25%, -, 2%, 1%, 5% [13]. Siarka elementarna jest dominującym czynnikiem wulkanizującym w produkcji gumy, także opon samochodowych. Jest ona wykorzystywana w produkcji gumy w połączeniu z aktywatorami procesu wulkanizacji – tlenkiem cynku i kwasami tłuszczowymi (np. kwas stearynowy) [13]. W Europie zachodniej w procesach wytwarzania gumy zużywa się rocznie ok. 100 tys. ton tlenku cynku [14].

Oprócz wyjściowego składu surowca, dodatkowo o jakości produktów pirolizy decyduje cały szereg parametrów, w tym m.in. rodzaj i konfiguracja reaktora, sposób przygotowania wsadu, rozmiar cząstek, czas przebywania, sposób ogrzewania, temperatura procesu, czy też czas przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie podwyższonej temperatury. Możliwość prowadzenia pirolizy w rozmaitych układach aparaturowych, jak

również różny skład chemiczny opon poddawanych przeróbce, skutkują otrzymaniem z opon karbonizatów różniących się charakterystyką jakościową.

W tabeli 2.1 przedstawiono charakterystykę jakościową karbonizatów z opon samochodowych, zestawioną na podstawie danych literaturowych oraz badań własnych. Prezentowana w literaturze charakterystyka właściwości karbonizatów z opon samochodowych jest jak dotychczas stosunkowo uboga, ze względu na ukierunkowanie zainteresowania badaczy na otrzymywaną w trakcie pirolizy opon frakcję olejową.

Jak wynika z porównania właściwości karbonizatów dokonanego w tabeli 2.1, różnią się one istotnie charakterystyką fizyko-chemiczną, dlatego też w każdym konkretnym przypadku, przy podejmowaniu decyzji o wykorzystaniu karbonizatu w danym procesie, niezbędne jest szczegółowe przeanalizowanie jego właściwości.

Tabela 2.1. Porównanie charakterystyk jakościowych karbonizatów z opon samochodowych.

Parametr	Wartość				
	[15]	[16]	[17]	[17]	[17]
Skład elementarny; %					
C			80,7	87,2	85,7
H			0,4	0,4	1
O			0,3	0,4	3,5
S			3,6	2	1,3
N			0,7	0,5	0,4
Popiół			14,7	9,9	9,1
Stała pozostałość węglowa, %					
Części lotne, %					
Gęstość nasypowa, g/cm ³	0,18				
Gęstość rzeczywista, g/cm ³	2,02				
Wartość opałowa, MJ/kg					
Ciepło spalania, MJ/kg					
Objętość porów (Hg), cm ³ /g	1,59				
Powierzchnia porów (Hg), m ² /g	0,034				
Powierzchnia właściwa (S _{BET}), m ² /g					
Powierzchnia właściwa (benzen), m ² /g					
Liczba metylenowa, cm ³ /g					
Liczba jodowa, mg/g					

Tabela 2.1. Porównanie charakterystyk jakościowych karbonizatów z opon samochodowych (cd.).

Parametr	Wartość				
	[18]	[19]	[20]*	[20]**	[20]***
Skład elementarny;	%				
C		88÷89,4	81,7÷83,4		97,46
H		0,3÷3,8	1,23÷1,56		0,63
O					1,32
S		0,8÷1,1	2,31÷2,4		2,11
N		0,1÷0,2	0,24÷0,34	14,5	0,48
Popiół		6,9÷16,3	7,7÷8,4	11,6÷14,4	9,52
Stała pozostałość węglowa,	%	45,7÷79,7		24,69	6,3
Części lotne,	%	5,0÷47,4	3,5÷7,1	3,7÷9,9	87,51
Gęstość nasypowa,	g/cm ³		0,25÷0,33	0,22	
Gęstość rzeczywista,	g/cm ³				
Wartość opałowa,	MJ/kg		~31	~29	31,1
Ciepło spalania,	MJ/kg	24,5÷35,9		~30	
Objętość porów (Hg),	cm ³ /g				
Powierzchnia porów (Hg),	m ² /g				
Powierzchnia właściwa (S _{BET}),	m ² /g				
Powierzchnia właściwa (benzen),	m ² /g		19	24	
Liczba metylenowa,	cm ³ /g		3	1	
Liczba jodowa,	mg/g		160	230	

3. Zagospodarowanie karbonizatów z opon samochodowych

3.1. Paliwo

Tradycyjną, stosowaną w świecie i w Polsce metodą utylizacji zużytych opon jest spalanie całych opon w przemyśle cementowym. Jest to korzystny sposób ich utylizacji ze względu na wysokie temperatury w piecach (około 2000°C), zapewniające rozkład wszystkich niebezpiecznych związków organicznych. Karbonizat z gumy otrzymany w wyniku pirolizy odpadów gumowych, według rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27.09.2001 w sprawie katalogu odpadów, posiada kod 19 01 18, charakteryzuje się korzystną wartością opałową i z tego względu mógłby być spalany w piecach cementowych z zachowaniem wszystkich niezbędnych wymogów formalnych.

W tabeli 3.1 zestawiono wymagania jakościowe stawiane paliwom alternatywnym stosowanym w przemyśle cementowym z parametrami fizyko-chemicznymi karbonizatu z opon samochodowych.

Tabela 3.1. Zestawienie parametrów fizykochemicznych paliwa alternatywnego i karbonizatu z opon samochodowych.

Parametr		Paliwo alternatywne	Karbonizat
Wartość opałowa,	J/g	możliwie najwyższa	30500
Zawartość siarki,	%	max 3	2,04
Zawartość popiołu,	%	max 12	10,5
Zawartość chloru,	%	max 1	1,1
Uziarnienie,	mm	0÷30	-

W publikacji [19], na podstawie charakterystyki karbonizatu wytworzonego z opon, oceniano możliwość jego współspalania z węglem w instalacjach energetycznych. Rozkłady rozmiarów cząstek węgla i karbonizatu, poddanych przemiałowi w identycznych warunkach, były nieco inne. Karbonizat z powodu swej niższej wytrzymałości mechanicznej charakteryzował się węższym rozkładem rozmiarów cząstek. Zawartość siarki w karbonizacie, jak i w porównywanym węglu, były zbliżone, a zawartość popiołu w wytworzonym karbonizacie, nawet niższa. Pirolityczna obróbka opon zwiększyła koncentrację cynku w stałym produkcie, co stanowi wadę w przypadku jego spalania. Przy niedużym udziale karbonizatu w mieszance z węglem, zawarty w nim cynk nie powinien stanowić problemu. Dlatego wg autorów tej publikacji, współspalanie karbonizatu z węglem w kotłach pyłowych jest dobrym rozwiązaniem i nie powinno wymagać modyfikacji układu spalania.

Według autorów publikacji [18] karbonizat z opon samochodowych może zostać wykorzystany do produkcji brykietów paliwowych dla domowego użytku.

3.2. Substytut sadzy

Wykorzystanie karbonizatu w charakterze zastępnika komercyjnej sadzy jest utrudnione przez obecne w nim zanieczyszczenia organiczne, wysoką zawartość popiołu, niską powierzchnię właściwą i duże rozmiary cząstek [18]. Karbonizat z opon składa się z frakcji węglowej i nieorganicznej, będącej mieszaniną tlenku cynku, siarki, glinokrzemianów i krzemionki. W typowych warunkach przeróbki pirolitycznej opon, około 78% siarki pozostaje w karbonizacie. Zasadniczą różnicą składu karbonizatu z opon samochodowych i składu sadzy jest wysoka zawartość popiołu w produkcie otrzymanym z opon [17] oraz występowanie w karbonizacie węgla pirolitycznego zdeponowanego na jego powierzchni rozwiniętej. Węgiel ten zmienia chemiczną naturę produktu oraz morfologię powierzchni, dezaktywując ok. 1/3 powierzchniowych centrów aktywnych [21]. Karbonizat uzyskiwany w wyniku pirolizy próżniowej jest bardziej zbliżony w swojej chemicznej naturze do komercyjnej sadzy w porównaniu do karbonizatów otrzymanych pod zwykłym ciśnieniem.

Stąd też większe szanse na jego wykorzystanie w charakterze zastępnika sadzy. Karbonizat zawiera jednak większość składników nieorganicznych zawartych w oponach. Zawartość składników nieorganicznych w karbonizacie zależy przede wszystkim od początkowej zawartości tych składników w oponach, a w mniejszym stopniu od parametrów procesowych pirolizy. Charakter chemiczny tych składników jest zależny od temperatury pirolitycznej przeróbki.

Karbonizat z opon – potencjalny substytut sadzy, może być wykorzystany jako wypełniacz dla wyrobów gumowych niskiej jakości oraz jako wypełniacz w produkcji tworzyw sztucznych. W realizowanym przy współudziale IChPW projekcie SCRAP TREAT [20] wykazano, że możliwe jest otrzymanie ze zużytych opon produktu stałego (sadzy) o właściwościach zbliżonych do sadzy komercyjnej, poprzez ciągłą pirolizę opon realizowaną w zoptymalizowanych warunkach procesowych (duże szybkości nagrzewania, temperatura 570÷580°C). Uzyskana w testach ruchowych sadza z opon charakteryzowała się właściwościami podobnymi do komercyjnej sadzy typu N500.

Wykonane testy aplikacji karbonizatu z opon samochodowych w charakterze sadzy-wypełniacza dla bitumicznych pokryć dachowych oraz jako barwnika farb wykazały (pomimo właściwości karbonizatu z opon zbliżonych do sadzy komercyjnej), że karbonizat ten nie spełnia wymagań jakościowych producenta tych wyrobów. Testy wykonane przez producenta wyrobów z tworzyw sztucznych wykazały natomiast, że karbonizat z opon samochodowych może być z powodzeniem wykorzystany jako wypełniacz mieszanek polietylenowych i polipropylenowych dla produkcji użytkowych wyrobów z tych tworzyw.

3.3. Prekursor adsorbentów

Zastosowanie adsorbentów węglowych do usuwania śladowych zanieczyszczeń, zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej daje bardzo dobre rezultaty, trudne do osiągnięcia z wykorzystaniem innych metod [22]. Jednak wysokie ceny węgla i koksów aktywnych skłaniają do poszukiwania możliwości wytwarzania adsorbentów węglowych z surowców tańszych, najczęściej odpadowych. W literaturze pojawiają się licznie doniesienia na temat realizowanych prac badawczych w tym kierunku. Przykładowo, jako potencjalne prekursory adsorbentów węglowych testowano: odpadowe żywice jonowymienne [23], odpadowe drewno z przemysłu meblarskiego [24], słomę i łuski ryżowe [25,26], odpadowe tworzywa z recyklingu samochodów [27], węgle o bardzo niskiej jakości [28] i odpady z przeróbki węgla [29]. Jednym z odpadów, branych także pod uwagę, są zużyte opony samochodowe [30,31,32].

Adsorbenty z opon samochodowych mogą być wykorzystane do usuwania różnych zanieczyszczeń, zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej. Wykorzystując adsorbenty wytworzone z karbonizatów z opon samochodowych przebadano usuwanie fenoli i barwników [33], fenoli i p-chlorofenolu [32] oraz węglowodorów wielopierścieniowych [16] z fazy ciekłej. Możliwe jest także wykorzystanie tych produktów w magazynowaniu butanu [34] i gazu ziemnego [35]. Eksperymentalne badania wykazały, że z opon samochodowych można wytworzyć adsorbenty o powierzchniach przekraczających 1000 m²/g [35,36].

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla był uczestnikiem projektu SCRAP TREAT, realizowanego w ramach 5 Programu Ramowego Komisji Europejskiej, w którym jednym z zadań było zbadanie możliwości otrzymywania użytecznych adsorbentów ze zużytych opon samochodowych [20]. W ramach wykonanych prac wytworzono poprzez parową aktywację karbonizatów z opon węgle aktywne o powierzchniach właściwych $\sim 500\text{m}^2/\text{g}$, a więc węgle o średniej jakości. Wytrzymałość mechaniczna otrzymanych węgla aktywnych była jednak na tyle niska, że ewentualna praktyczna aplikacja takich produktów jest możliwa wyłącznie w formie pyłowej. W trakcie projektu zweryfikowano pozytywnie możliwość wykorzystania węgla aktywnych z opon samochodowych w adsorpcyjnym usuwaniu pestycydów ze ścieków oraz adsorpcyjnym doczyszczaniu ścieków koksowniczych.

Adsorbenty z opon mogą zostać również wykorzystane do usuwania rtęci ze spalin. Takie zastosowanie adsorbentów z opon samochodowych było celem badań prowadzonych w Stanach Zjednoczonych, ale również w Polsce [37]. Potencjalni odbiorcy adsorbentów z opon to elektrownie węglowe, oraz spalarnie odpadów komunalnych i niebezpiecznych [38].

3.4. Surowiec w procesach metalurgicznych i odlewnictwie

Ze względu na specyficzne właściwości węgiel znajduje zastosowanie w metalurgii jako reagent chemiczny lub materiał pomocniczy. Z szerokiego asortymentu materiałów węglowych stosowanych w metalurgii można wymienić: nawęglacze, reduktory, pudry odlewnicze, zasypki izolujące, komponenty wkładów wlewnicowych, speniacze żuźla i odtleniacze. Materiały te są produkowane na bazie antracytu i koksu. W wielu dziedzinach przemysłu metalurgicznego, w których wykorzystuje się materiały pochodzenia węglowego, pozostają do dyspozycji i mogą być zastosowane pewne ilości produktów odpadowych, będących materiałami węglowymi pochodzącymi z recyklingu. Za ich zastosowaniem przemawiają względy technologiczne, w tym dbałość o najefektywniejsze zużycie surowców, poszukiwanie surowców alternatywnych dla surowców stosowanych tradycyjnie, względy ekonomiczne, względy ekologiczne, w tym unikanie składowania, minimalizacja odpadów i zainteresowanie producentów utylizacją odpadów.

a) speniacz żuźla

Celem stosowania speniaczy żuźla podczas roztopiania wsadu jest ograniczenie wypalania węgla pierwiastkowego z roztopionego złomu, ochrona wyłożenia ogniotrwałego ścian pieca w strefie żuźla i centralnej części sklepienia, a także wzrost objętości żuźla. Tradycyjnie stosowane w tym celu materiały są głównie pochodzenia koksowego. Wciąż poszukiwane są materiały mogące przynajmniej częściowo zastąpić koks.

W tabeli 3.2 przedstawiono porównanie wymagań jakościowych dla materiału węglowego stosowanego w charakterze speniacza żuźla z właściwościami przykładowego karbonizatu z opon.

Tabela 3.2. Porównanie parametrów fizykochemicznych spieniacza żużla, nawęglacza wsadu stałego i karbonizatu z opon samochodowych.

Parametr		Spieniacz żużla	Nawęglacz wsadu stałego	Karbonizat
Zawartość węgla,	%	85÷87	~85	86,4
Zawartość siarki,	%	0,5÷0,8	max 1	2,04
Zawartość popiołu,	%	10÷12	max 12	10,5
Zawartość części lotnych,	%	0,8÷2,5	max 0,8	3,2
Zawartość wilgoci,	%	0,5÷1	max 1	1,1
Uziarnienie,	mm	0÷3	0÷10	-
Nadziarno,	%	max 10	max 10	

Porównanie parametrów jakościowych typowego spieniacza żużla z parametrami otrzymanego karbonizatu wskazuje na możliwość zastosowania analizowanego karbonizatu jako komponentu do produkcji spieniacza żużla. Ze względu na dużą zawartość siarki (2,04%) - wyższą o ponad 100% od dopuszczalnej - otrzymany karbonizat musiałby być mieszany z tradycyjnymi materiałami węglowymi i nie mógłby być stosowany samodzielnie pomimo dobrej zgodności pozostałych parametrów.

b) nawęglacz wsadu stałego

Nawęglacze stosowane są jako dodatek do złomu stalowego przed jego przetopieniem w celu zwiększenia zawartości węgla w ciekłej stali. Tablica 3 przedstawia również porównanie wymagań jakościowych dla materiału węglowego stosowanego w charakterze nawęglacza wsadu stałego w odlewnictwie z właściwościami karbonizatu z opon samochodowych.

Zbyt duża zawartość siarki i części lotnych nie pozwala na bezpośrednie zastosowanie karbonizatu jako samodzielnego nawęglacza wsadu stałego; mógłby być on stosowany jedynie jako komponent do produkcji nawęglacza.

c) reduktor w procesie Waelz'a

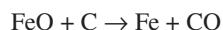
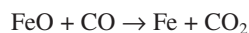
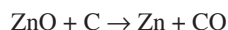
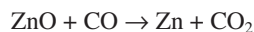
Proces Waelz'a jest termicznym procesem przeróbki odpadów zawierających cynk, przede wszystkim pyłów pochodzących z łukowych pieców elektrycznych stosowanych w przemyśle stalowniczym. Podstawowym elementem procesu jest piec obrotowy, załadowywany speletyzowanym, homogenicznym wsadem. Stały skład wsadu (np. zawartość cynku, czynnika redukcyjnego – koksu, czy też wilgoci) jest bardzo istotny dla prawidłowej realizacji procesu. Materiał wsadowy, po załadowaniu do pieca, zostaje poddany wstępnemu suszeniu i nagrzewaniu w strumieniu gazu procesowego przepływającego w przeciwnym kierunku do ruchu wsadu. W strefie reakcji tlenki metali podlegają redukcji, a cynk i ołów odparowują do strefy pieca, w której temperatura wynosi

ok. 1200°C. W strefie z nadmiarem powietrza metale są ponownie utleniane. Czas przebywania w piecu waha się w granicach 4÷6 godzin. W procesie Waelz'a mają miejsce następujące, podstawowe reakcje:

a) reakcje w fazie gazowej:



b) reakcje w złożu:



Koks (czynnik redukcyjny) dodawany jest zwykle w nadmiarze w stosunku do wymagań stechiometrycznych. Zastosowanie karbonizatu z opon w tym procesie jest możliwe ze względu na jego odpowiednią wartość energetyczną, jak również zawarty w nim cynk (choć jego ilość jest niewielka w stosunku do wymagań procesowych dla wsadu) [20].

3.5. Surowiec dla przemysłu materiałów ogniotrwałych

Materiały ogniotrwałe charakteryzują się bardzo dużą różnorodnością składu chemicznego i fazowego oraz właściwości technologicznych. Wynika to z faktu, że nie dysponuje się uniwersalnym materiałem dla różnorodnych zastosowań i do każdego należy osobno dobierać materiał o optymalnych właściwościach.

a) formowane wyroby niewypalane

Formowane wyroby niewypalane wchodzi w skład bogatego asortymentu ogniotrwałych wyrobów ceramicznych pracujących w wysokich temperaturach, które są wykorzystywane jako wyłóżenia cieplne. Wśród nich znajdują się wyroby magnezjowo-węglowe, które posiadają niewypalony węgiel. Znacząca zawartość węgla w karbonizacie z opon (powyżej 80%) powoduje, że istnieje możliwość zastosowania go jako komponentu surowcowego do produkcji tego typu materiałów ceramicznych. Wymagania jakościowe dla surowca węglowego stosowanego do wytworzenia wyrobów magnezjowo-węglowych (zawartość popiołu max 12% oraz siarki max 2%) mogą zostać dotrzymane przy ewentualnym zastosowaniu karbonizatu z opon w charakterze zastępnika.

b) zasadowe wyroby nieformowane oraz formowane z żywicą lub pakiem

Zasadowe wyroby nieformowane oraz formowane z żywicą lub pakiem znajdują zastosowanie w hutnictwie stali, jako wyłożenie strefy żużla i strefy metalu w kadziach stalowniczych, konwertorach tlenowych oraz łukowych piecach elektrycznych. Zawartość węgla w tych materiałach waha się w zależności od sortymentu od 5 do 12%, a tradycyjnie stosowanymi materiałami do ich wyrobu są grafit, koksik i pył koksowy. Biorąc pod uwagę charakterystykę karbonizatu ze zużytych opon samochodowych można stwierdzić, że jego zastosowanie w charakterze składnika materiału węglowego przeznaczonego do tego celu byłoby możliwe.

3.6. Składnik węglowej mieszanki koksowniczej

Karbonizat z pirolizy zużytych opon samochodowych posiada niską zawartość części lotnych około 3%, wysoką zawartość węgla powyżej 80%, co sprawia, że można rozpatrzyć możliwość jego udziału w koksowniczej mieszance wsadowej w charakterze dodatku schudzającego. Tradycyjnie stosowane w tym celu węgle chude, antracytowe oraz dodatki sztuczne, jak pył koksowy, koksik, półkoks oraz koksy naftowe obniżają koszty wsadu, a jednocześnie poprawiają wskaźniki wytrzymałościowe koksu. Zastosowanie 5% udziału karbonizatu pochodzącego z pirolizy opon samochodowych przyczyniło się do pogorszenia reakcyjności otrzymanego koksu (CRI) o 3,5 punkta % oraz zmniejszenia jego wytrzymałości (CSR) o 7,3 punkta %. W tabeli 3.3 zestawiono parametry koksu uzyskanego z węglowej mieszanki bazowej wraz z parametrami koksu wytworzonego z tej samej mieszanki z 5% dodatkiem karbonizatu z opon samochodowych.

Tabela 3.3. Zestawienie parametrów fizykochemicznych koksu uzyskanego w wyniku koksowania mieszanki bazowej oraz mieszanki z dodatkiem karbonizatu z opon samochodowych.

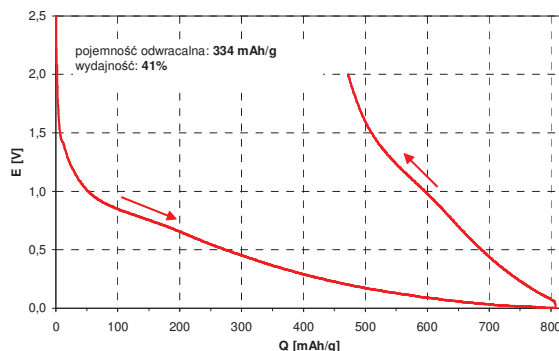
Parametr	Koks z mieszanki bazowej	Koks z mieszanki z dodatkiem karbonizatu
CRI, %	32,7	36,2
CSR, %	53,1	45,8
uzysk koksu, %	77,7	79,3

Zastosowanie tak dużego (5%) dodatku karbonizatu z opon do mieszanki wsadowej, ze względu na istotne pogorszenie się jakości koksu, wydaje się nieuzasadnione. Przy dużo mniejszych udziałach (<1%) pogorszenie parametrów jakościowych byłoby z pewnością mniej znaczące, a tym samym zastosowanie karbonizatu z opon w charakterze dodatku schudzającego stałoby się bardziej realne.

3.7. Surowiec do produkcji elektrod dla baterii i ogniw

Badania elektrochemiczne wykonane w Centralnym Laboratorium Akumulatorów i Ogniw z wykorzystaniem karbonizatu z opon samochodowych wytworzonego w IChPW

wykazały, że karbonizat ten zachowuje się w sposób typowy dla węgla karbonizowanych w niskich temperaturach. Jego pojemność odwracalna, pojemność nieodwracalna oraz napięcie wyładowania nie czynią go interesującym materiałem z punktu widzenia zastosowania w akumulatorach litowo-jonowych. Potencjalnie możliwe jest jednak polepszenie charakterystyk prądowych karbonizatu, co udawało się dotychczas z innymi prekursorami organicznymi (np. karbonizatami z cukru). Przede wszystkim należałoby usunąć z niego zanieczyszczenia mineralne oraz przeprowadzić rekarbonizację w temperaturze około 1000°C. Przedstawione poniżej krzywe (rysunek 3.1) stałoprądowego ładowania/wyładowania dla karbonizatu z opon samochodowych wraz z podstawowymi charakterystykami wskazują, iż jego pojemność odwracalna jest dobra, ale profil krzywych jest nieodpowiedni (zbyt wysokie średnie napięcie) oraz wydajność ładowania w pierwszym cyklu jest bardzo słaba [39]. Fakty te wynikają z charakteru struktury krystalicznej węgla oraz z mechanizmu interkalacji jonów litu. Piroliza opon prowadzona w wyższej temperaturze (>800°C) powinna poprawić wszystkie parametry.



Rysunek 3.1. Krzywe stałoprądowego ładowania/wyładowania dla karbonizatu z opon samochodowych [39].

3.8. Inne sposoby

Inną w stosunku do przedstawionych wcześniej, potencjalną możliwością wykorzystania karbonizatów z opon samochodowych jest ich zastosowanie w charakterze dodatków do bitumenów (mieszanek asfaltowych) wykorzystywanych w drogownictwie. Ten sposób wykorzystania karbonizatów z opon wymaga wyłącznie ich rozdrobnienia do odpowiedniego uziarnienia oraz przesiania w celu uzyskania pożądanej frakcji ziarnowej [21].

Karbonizaty z opon samochodowych mogą również stanowić surowiec dla produkcji tuszy do drukarek [40]. Ten sposób wykorzystania karbonizatów z opon samochodowych został pozytywnie zweryfikowany przez firmę DSL Processing (Europe Ltd) w projekcie finansowanym przez brytyjską organizację rządową CARBON TRUST [41].

Aby poprawić ich właściwości fizyko-chemiczne, karbonizaty z opon samochodowych mogą zostać poddane obróbce uszlachetniającej poprzez odmineralizowanie, co umożliwia uzyskanie bardziej wartościowego produktu z punktu widzenia praktycznie wszystkich wymienionych wcześniej zastosowań. Uszlachetnianie karbonizatów z opon jest jednak dodatkową operacją technologiczną, w oczywisty sposób wpływającą na wzrost kosztów przeróbki tych materiałów, a tym samym ich ceny i musi być poprzedzone rzetelną analizą ekonomiczną dla wykazania rzeczywistej opłacalności tej operacji.

4. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę dokonaną analizę możliwości wykorzystania karbonizatów wytwarzanych podczas pirolizy zużytych opon samochodowych, w tabeli 4.1 dokonano hierarchizacji poszczególnych sposobów ze względu na potencjalną szansę ich komercyjnego wdrożenia.

Tabela 4.1. Ocena potencjalnych kierunków zagospodarowania karbonizatów z opon samochodowych.

Sposób wykorzystania	Ocena
Paliwo (paliwo alternatywne)	***
Surowiec dla procesu Waelz'a	***
Produkcja węgla aktywnych	**
Metalurgia i odlewnictwo	**
Surowiec dla produkcji materiałów ogniotrwałych	**
Wypełniacz mieszanek bitumicznych	**
Substytut sadzy	*
Koksownictwo	*
Surowiec do produkcji tuszy	*
Surowiec do produkcji elektrod (ogniwa, baterie)	*

* - sposób rokujący słabe nadzieje na wdrożenie

** - sposób możliwy do wdrożenia

*** - sposób o dużej szansie wdrożenia

Na podstawie tabeli 4.1 widać, iż najbardziej obiecującymi kierunkami zagospodarowania karbonizatu z opon samochodowych jest jego bezpośrednie wykorzystanie w charakterze paliwa, bądź też komponentu dla produkcji paliw alternatywnych oraz zastosowanie w charakterze reduktora w procesie Waelz'a. Pozostałe kierunki – ze względu na jakość

tego materiału i wymagania odnośnie jakości surowca i produktu w poszczególnych technologiach – wydają się mniej realistyczne. Trzeba podkreślić, że o ostatecznej możliwości zagospodarowania karbonizatu z opon samochodowych jakimkolwiek z omawianych sposobów, mogą zdecydować jedynie wyniki specjalistycznych badań i prób technologicznych przeprowadzonych w dużej skali.

Literatura

- [1] Rubber Manufacturers Association. <http://www.rma.org>.
- [2] Singh S., Nimmo W., Tayyeb Javed M., Williams P.T.: Co-combustion of pulverized coal with waste plastic and tire rubber powders. *Energy & Fuels*, 25 (2011) 108÷118.
- [3] Statistical Information and Elaborations. Environment 2010. Central Statistical Office, Poland, Warsaw, 2010.
- [4] Galvagno S., Casu S., Martino M., Di Palma E., Portofino S.: Thermal and kinetic study of tyre waste pyrolysis via TG-FTIR-MS analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88, 2 (2007) 507÷514.
- [5] Shah J., Jan M.R., Mabood F.: Recovery of value-added products from the catalytic pyrolysis of waste tyre. *Energy Conversion and Management*, 50, 4 (2009) 991÷994.
- [6] Boxiong S., Chunfei W., Cai L., Binbin G., Rui W.: Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 2 (2007) 243÷249.
- [7] Paradelo F., Pinto F., Ramos A.M., Gulyurtlu I., Cabrita I.: Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 1-2 (2009) 392÷398.
- [8] Aylón E., Fernández-Colino A., Murillo R., Navarro M.V., García T., et. al.: Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Management Volume*, 30, 7 (2010) 1220÷1224.
- [9] Boxiong S., Chunfei W., Binbin G., Rui W., Liangcai: Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental Volume*, 73, 1-2 (2007) (150÷157).
- [10] Aylón E., Fernández-Colino A., Murillo R., Grasa G., Navarro M.V., García T., et. al.: Waste tyre pyrolysis: Modelling of a moving bed reactor. *Waste Management*, 30, 12 (2010) 2530÷2536.
- [11] López G., Olazar M., Aguado R., Bilbao J.: Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 89, 8 (2010) 1946÷1952.
- [12] Helleur R., Popovic N., Ikura M., Stanciulescu M., Liu D.: Characterization and potential application of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58÷59 (2001) 813÷824.
- [13] <http://www.rubber-compounding.com>.

- [14] <http://www.bpri.org/papers/chapman300102.pdf>.
- [15] Atal A., Levendis Y.A.: Comparison of the combustion behaviour of pulverized waste tyres and coal. *Fuel*, 74, 11, 1570÷1581, 1995.
- [16] Bilal Butt S., Innayat M., Riaz M., Mahmood A.: Activated carbon from scrap tires for water purification. 24th WEDC Conference SANITATION AND WATER FOR ALL, Islamabad, Pakistan, 1998.
- [17] Darmstadt H., Roy Ch., Kaliaguine S.: Characterization of pyrolytic carbon blacks from commercial tire pyrolysis plants. *Carbon*, 33, 1449÷1455, 1995.
- [18] Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Rodriguez J.J.: Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58÷59, 667÷683, 2001.
- [19] Napoli A., Soudais Y., Lecomte D., Castillo S.: Scrap tyres pyrolysis: Are the effluents valuable products? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40÷41, 373÷382, 1997.
- [20] 5 Program Ramowy Komisji Europejskiej, Projekt CRAFT nr CR-1999-70614 pt.: „Thermal treatment of scrap tyres to produce reusable carbon black”, akronim: SCRAPREAT (sprawozdania IChPW - niepublikowane).
- [21] Roy C., Chaala A., Darmstadt H.: The vacuum pyrolysis of used tires. End-uses for oil and carbon black products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 201÷221, 1999.
- [22] Solisio C., Lodi A., Del Borghi M.: Treatment of effluent containing micropollutants by means of activated carbon. *Waste Management*, 21, 33÷40, 2001.
- [23] Bratek W., Bratek K., Kułczyński M.: The utilization of waste ion exchange resin in environmental protection. *Fuel Processing Technology*, 77÷78, 431÷436, 2002.
- [24] Sainz-Diaz C.I., Griffiths A.J.: Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. *Fuel*, 79, 1863÷1871, 2000.
- [25] Oh G.H., Park Ch.R.: Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 81, 327÷336, 2002.
- [26] Razouk R.I., El-Inany G.A., Fahim R.B., Mikhail R.Sh.: The adsorptive properties of carbonised agricultural wastes. 1. Adsorption of some vapours on carbonised rice husks and rice stalks. *J.Chem.U.A.R.*, 3, 11÷22, 1960.
- [27] László K., Bóta A., Nagy L.G.: Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. *Carbon*, 35, 593÷598, 1997.
- [28] Izquierdo M.T., Rubio B., Mayoral C., Andrés J.M.: Low cost coal-based carbons for combined SO₂ and NO removal from exhaust gas. *Fuel*, 82, 147÷151, 2003.
- [29] Lu G.Q., Do D.D.: Preparation of economical sorbents for SO₂ and NO_x removal using coal washery reject, *Carbon*, 29, 207÷213, 1991.

- [30] Sainz-Diaz C.I., Griffiths A.J.: Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. *Fuel*, 79, 1863÷1871, 2000.
- [31] László K., Bóta A., Nagy L.G.: Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. *Carbon*, 35, 593÷598, 1997.
- [32] Streat M., Patric J.W., Camporro Perez M.J.: Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research*, 29, 467÷472, 1995.
- [33] San Miguel G., Fowler G.D., Sollars Ch.J.: A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon*, 41, 1009÷1016, 2002.
- [³⁴] Allen J.L., Gatz J.L., Eklund P.C.: Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity. *Carbon*, 37, 9, 1485÷1489, 1999.
- [³⁵] Brady T.A., Rostam-Abadi M., Rood M.J.: Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control. *Gas Separation and Purification*, 10, 2, 97÷102, 1996.
- [³⁶] Ko D.C.K., Mui E.L.K., Lau K.S.T., McKay G.: Production of activated carbons from waste tire – process design and economical analysis. *Waste Management*, 24, 9, 875÷888, 2004.
- [37] Jastrzab K., Stelmach S., Figa J.: Adsorbenty węglowe otrzymane ze zużytych opon przeznaczone do usuwania rtęci z gazów spalinowych. Praca zbiorowa pod redakcją Z. Dębowskiego pt. *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 157÷167, 2008.
- [38] Gallup J., Hutson N.: Getting Mercury Out of Coal Combustion Gases, EPA Region 5 Science Forum, October 6, 2004, Chicago.
- [39] Waszak D., Walkowiak M., Stelmach S.: Application of nanocrystalline carbons from recycled car tyres in lithium-based energy storage devices. ALISTORE Summer School on Synthesis of Nanostructured Materials for Polymer Batteries, 2005.
- [40] Lee W.H., Kim J.Y., Ko Y.K., Reucroft P.J., Zondlo J.W.: Surface analysis of carbon black waste materials from tire residues. *Applied Surface Science*, 141, 1÷2, 107÷113, 1999.
- [41] Development of a prototype system for processing inkjet dispersions from post-pyrolysis tyre char. Project reference numer: 2003-6-53, 2004.