

Paweł Kazimierski¹, Paulina Kosmela², Jacek Kluska¹, Łukasz Heda¹, Dariusz Kardaś¹

e-mail: pkazimierski@imp.gda.pl

¹ Zakład Energii Odnawialnych, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk² Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Piroliza pianki poliuretanowej – analiza gazowych produktów rozkładu

Wstęp

Poliuretan (PUR) jest syntetycznym polimerem otrzymywanym w wyniku poliaddycji polioliu do diizocyanianem. Związek ten znajduje wiele zastosowań. Jest jednym z najczęściej stosowanych tworzyw sztucznych w przemyśle motoryzacyjnym, a jego produkcja stanowi około 5,6% udziału w rynku tworzyw sztucznych.

Poliuretan nie może być depolimeryzowany w procesach termochemicznych. Rozkład termiczny w atmosferze beztlenowej prowadzi do uzyskania szeregu związków chemicznych, zgrupowanych w trzech frakcjach: karbonizatu, frakcji ciekłej, oraz gazu pirolitycznego.

Recykling energetyczny PUR może być prowadzony na wiele sposobów, bezpośrednio poprzez spalanie i odzysk energii lub poprzez konwersję tego paliwa do innych użytecznych paliw w procesach termochemicznych [Wasielewski, 2009]. Podstawowymi procesami konwersji termochemicznej są: piroliza, zgazowanie oraz upłynnienie wodorem [Zia, 2007].

Rogaume i in. [1999] badali rozkład pirolityczny PUR przy użyciu termogravimetru. Rozkład termiczny rozpoczął się w temperaturze około 250°C, 80% ubytku masy zaobserwowano do temperatury 300°C, do temperatury 500°C cały poliuretan uległ dekompozycji. Analizy skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wykazały wieloetapowość procesu, na co wskazywało kilka sygnałów przy różnych temperaturach.

Inne badania dotyczące pirolizy prowadzili Takamoto i in. [1994]. Wyznaczyli oni typowe udziały masowe poszczególnych frakcji w produktach pirolizy PUR. Produkty te zgrupowane są w trzech frakcjach: karbonizat stanowiący masowo 5÷25% produktu, frakcja ciekła – 10÷45% oraz frakcja gazowa przekraczająca 40% masy produktów.

Zgazowanie czystego PUR przedstawili w swojej pracy Donaj i in. [2010]. Przeprowadzili oni eksperymenty zgazowania czystego PUR parą wodną w temperaturze 600÷680°C. Produkt gazowy charakteryzował się dużą zawartością gazów palnych, objętościowo głównymi składnikami gazu syntezowego były kolejno: wodór, ditlenek węgla, tlenek węgla, metan.

Innym sposobem konwersji termochemicznej jest spalanie. Weigand i inni w swojej pracy przedstawili eksperymenty współspalania PUR z węglem kamiennym. Eksperyment był prowadzony bez zakłóceń przez 35 godzin, a analizy gazów spalinowych nie wskazały zwiększenia wydzielanych zanieczyszczeń w porównaniu ze spalaniem węgla nie domieszkowanego PUR.

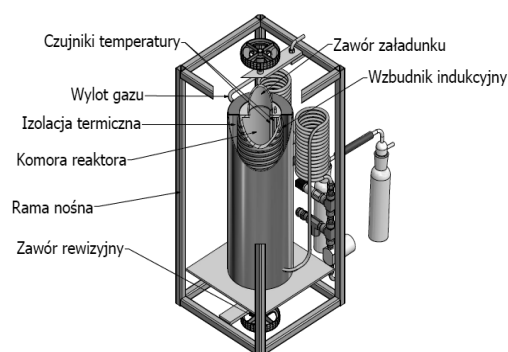
Mała gęstość pozorna w wielu zastosowaniach PUR stanowi barierę opłacalności jego transportu na duże odległości w celu wyspecjalizowanego przetworzenia. W związku z powyższym, wydaje się uzasadnionym recykling energetyczny tego tworzywa w miejscu zbiórki odpadów.

Badania eksperymentalne przedstawione w niniejszej pracy miały na celu analizę produktów powstających w wyniku pirolizy poliuretanu. Dzięki pirolizie można otrzymać paliwa o większej koncentracji energii w jednostce objętości. Wykonano także bilans masowy otrzymanych frakcji.

Badania doświadczalne

Aparatura. Badania wykonano w wysokotemperaturowym reaktorze do pirolizy ŚMIGŁY (Rys. 1.). Komora reaktora miała kształt walca o średnicy wewnętrznej 98mm. Aktywna część komory reaktora, owinięta wzbudnikiem grzania indukcyjnego oraz izolacją termiczną, znajdowała się w środkowej części. Aktywna część komory reaktora ponadto była wyposażona w termopary zamontowane na 1/3 i 2/3 wysokości. Pozwalało to na pomiar i rejestrację temperatury w reaktorze i w złożu badanego wsadu podczas prowadzenia eksperymentów. Reaktor ŚMIGŁY, przeznaczony jest do prowadzenia pirolizy w temperaturze do 950°C. Układ wylotowy wyposażony był

w chłodnicy powietrznej w celu schłodzenia doprowadzających/odprowadzanych gazów. Powstające gazy pirolityczne przechodziły przez układ płuczek, w których zatrzymywane były węglowodory kondensujące oraz woda. Gaz pirolityczny analizowano z wykorzystaniem GC-TCD. Analizowano zawartość CO₂, CO, CH₄ oraz H₂.



Rys. 1. Wysokotemperaturowy reaktor pirolityczny

Metodyka. Przeprowadzono analizę techniczną i elementarną poliuretanu wykorzystanego w eksperymentach za pomocą analizatora elementarnego CHNS-O Flash 1112 Series firmy Thermo, analizatora X-Ray S8 Tiger firmy Bruker oraz wagosuszarki Metler Toledo. Wyniki analiz przedstawiono w tab. 1.

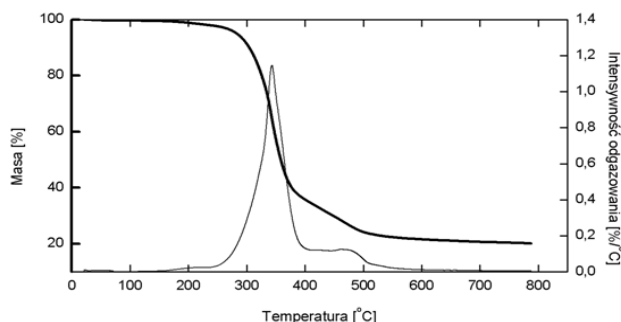
Tab. 1. Analiza techniczna i skład elementarny PUR oraz karbonizatu z PUR

Parametr	Paliwo	
	PUR	PUR karbonizat
Ciepło spalania, [MJ/kg]	24,01	21,74
Skład elementarny, [%]	C	61,09
	H	5,89
	N	4,46
	Si	1,7
	Mg	1,4
	Cl	0,3

Analiza TGA-FTIR

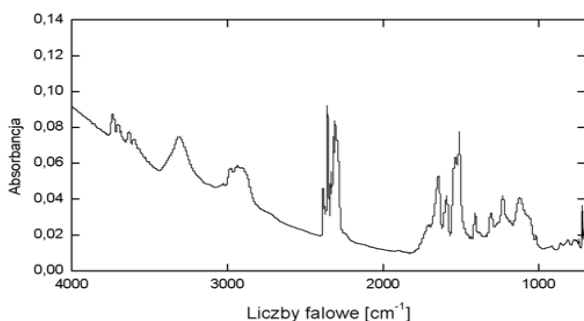
Podczas analizy termogravimetrycznej użyto próbek o masach ok. 20mg. Poliuretan ogrzewano ze stałą prędkością nagrzewania 10°C/min w strumieniu azotu 100ml/min. Waga naczynka była rejestrowana w funkcji temperatury oraz czasu. Rozkład pianki w termogravimetrze rozpoczął się w 250 °C. W przedziale 300÷375 °C doszło do ubytku ponad 50% masy próbki. Po doprowadzeniu próbki do 500 °C ubytek masy wyniósł prawie 80%. Najintensywniejsza piroliza zachodziła w temperaturze 350 °C, a pochodna masy po temperaturze w podwyższonej temperaturze najintensywniejszego ubytku masy miała wartość niespełna 1,2% ubytku masy na 1 °C. Do temperatury 600 °C całość części lotnych PUR uległa odgazowaniu. Ubytek masy w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 2.

Produkty rozkładu w termogravimetrze transportowane były w strumieniu azotu poprzez termostatowaną linię przesyłową do analizatora w podczerwieni. Widmo FTIR przedstawione na rys 3. wskazuje na dużą różnorodność grup funkcyjnych występujących w produktach rozkładu.



Rys. 2. Ubytek masy poliuretanu w funkcji temperatury.

Na widmie można zaobserwować piki w zakresie liczby falowej charakterystycznej dla kwasów oraz alkoholi. Świadczą o tym pasma drgań rozciągających wiązania O-H przy liczbie falowej 3550 cm^{-1} , drgania zginające O-H występują przy około 1200 cm^{-1} . Absorbancję charakterystyczną dla węglowodorów alifatycznych można zauważyć przy liczbie falowej 2928 (pasma asymetryczne) oraz 2857 cm^{-1} (pasma symetryczne).



Rys. 3. Widmo FTIR

Piroliza poliuretanu w reaktorze laboratoryjnym

Poliuretan jako polimer otrzymywany w reakcji poliaddycji nie ulega rozkładowi termicznemu do monomerów. Rozpad zachodzi do całego szeregu związków chemicznych, co można zauważyć na widmach IR. Produkt gazowy analizowany był w funkcji postępu procesu. Podczas eksperymentu zebrano 9 próbek gazowych do worków tedlarowych, każdy o pojemności 1 dm^3 . Z worków gaz został pobrany w celu analizy chromatograficznej, a każda kolejna analiza oznaczona jako postęp procesu o 12,5%. Składy gazu w poszczególnych próbkach podano w tab. 2.

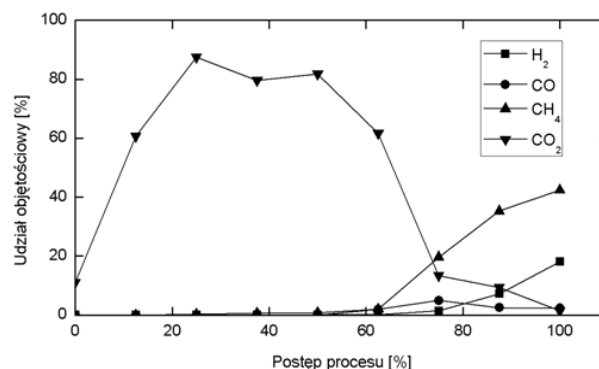
Tab. 2. Skład gazu w funkcji postępu procesu

Skład gazu, [%]	Postęp procesu, [%]								
	0	12,5	25	37,5	50	62,5	75	87,5	100
H ₂	0	0	0	0	0,16	0,2	1,4	7,23	18,1
CO	0	0	0	0	0	1,9	4,9	2,5	2,3
CH ₄	0	0	0,3	0,7	0,8	2	19,6	35,2	42,4
CO ₂	11,09	60,7	87,5	79,6	81,8	61,7	13,4	9,4	1,4

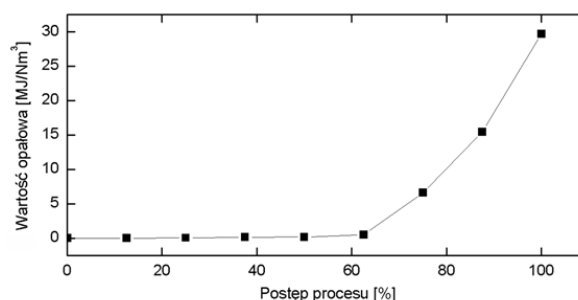
Zmianę składu gazu podczas procesu przedstawiono na rys. 4. W pierwszej fazie procesu w dużych ilościach wydzieliał się ditlenek węgla. W niższych temperaturach był to jedyny gaz wydzielający się z poliuretanu. W końcowej fazie procesu wydzielanie CO₂ niemalże zanikło. W miarę wzrostu temperatury zwiększał się udział metanu oraz wodoru w mieszaninie gazów pirolitycznych. Zawartość metanu oraz wodoru osiągnęła maksimum w ostatniej próbce pobranej do analizy i wyniosła kolejno 42 i 18%. CO wydzieliał się w małych ilościach i w końcowej fazie procesu, maksimum tlenu węgla wyniosło niespełna 5%.

Na podstawie wyników analizy chromatograficznej obliczono wartości opałowe gazu pirolitycznego. Wartość opałowa wzrastała wraz z postępowaniem procesu, i osiągnęła najwyższą wartość na poziomie 29,7 MJ/kg (Rys. 4.). Na wartość opałową gazu w największym stopniu miała obecność głównie metanu oraz w mniejszym stopniu wodoru.

Podczas procesu wykonano bilans masowy otrzymanych frakcji. Ze stu gramowej próbki sztywnej pianki poliuretanowej otrzymano 40 g karbonizatu, 36 g frakcji ciekłej oraz 24 g gazu.



Rys. 4. Wykres składu gazu pirolitycznego w funkcji postępu procesu



Rys. 5. Wartość opałowa gazu w funkcji postępu procesu.

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono badania eksperymentalne pirolizy przeprowadzone w reaktorze pirolitycznym. Badania miały na celu analizę produktów powstających w wyniku pirolizy poliuretanu. Porównano masy poszczególnych frakcji, powstających w procesie, jak również ich ciepła spalania. Przeprowadzono także analizę zmiany składu gazu pirolitycznego w miarę postępu procesu. W celu wyznaczenia granicznych temperatur, w jakich zachodzi degradacja termiczna i optymalnego zakresu temperatury prowadzenia procesu pirolizy przeprowadzono analizy termogravimetryczne z jednoczesną analizą produktów w podczerwieni.

Produkty pirolizy poliuretanu mogą być wykorzystane na cele energetyczne. Produkty te są dobrym paliwem, pod kątem koncentracji energii w jednostce objętości.

Piroliza poliuretanu może być etapem wstępnym do utylizacji termicznej z odzyskaniem ciepła. Pirolizie mogą być poddawane pianki uniepalnione, które nie mogą być poddane efektywnemu spalaniu, ponieważ uniepalniacz podczas procesu pirolizy pozostaje we frakcji stałej. Piroliza zachodzi do temperatury ok 550°C.

Otrzymany gaz pirolityczny w początkowych etapach rozkładu jest niepalny, jednak ze wzrostem temperatury rośnie zawartość wodoru oraz metanu w gazie zwiększając jego wartość opałową, która zbliża się do poziomu około 30 MJ/kg.

LITERATURA

- Donaj P., Wejhong Y., Błasiak W., Forsgren C., 2010. Recycling of automobile shredder residue with a microwave pyrolysis combined with high temperature steam gasification. *J. Haz. Materials*, **182**, 80-89. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.140
- Rogaume Y., Jabouille F., Auzanneau M., Goudeau J.C., 1999. *Thermal degradation and incineration of polyurethane: parameters to reduce NO_x emission* [in:] Proceedings of the 5th International Conference on Technologies and combustion for a clean environment, Lisbon, Portugal, **1**, 345-351
- Wasielewski R., Piechaczek M., 2009. Kierunki zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych w krajach Unii Europejskiej. *Arch. Gosp. Odpad. Ochr. Środ.*, **11**, nr 3, 1-12
- Zia K. M., Bhatti H. N., Bhatti I. A., 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and Functional Polymers*, **67**, 675-692. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004