

ANALIZA PORÓWNAWCZA PRODUKTÓW PROCESU PIROLIZY NISKOTEMPERATUROWEJ WYBRANYCH TWORZYW SZTUCZNYCH W REAKTORZE NISKOCIŚNIENIOWYM – BADANIA WSTĘPNE

COMPARATIVE ANALYSIS OF LOW TEMPERATURE PYROLYSIS PRODUCTS OF SELECTED PLASTICS IN A LOW PRESSURE REACTOR – PRELIMINARY RESEARCH

Mirosław Tyliczszak^{1*}, Anna Lesnau²

¹ Uniwersytet Morski w Gdyni, Morska 81-87, 81–225 Gdynia, Wydział Mechaniczny,
Katedra Siłowni Okrętowych, e-mail: m.tyliczszak@wm.umg.edu.pl,
ORCID 0000-0001-7148-7803

² Uniwersytet Morski w Gdyni, Morska 81-87, 81–225 Gdynia, Wydział Mechaniczny,
Katedra Podstaw Techniki, ORCID 0000-0002-4276-424X

* Adres do korespondencji/Corresponding author

Streszczenie: W artykule zaprezentowano analizę porównawczą wybranych produktów, powstałych w wyniku procesu pirolizy niskotemperaturowej dla wybranych odpadów z tworzyw sztucznych. Analizę wykonano dla dwóch różnych grup odpadów. Pierwsza dotyczyła odpadów HD-PE z grupy 2, natomiast druga stanowiła odpady zmieszane, tj. PP, PS, HD-PE, LD-PE oraz opakowania wielomateriałowe. Do wytworzenia badanych próbek wykorzystano reaktor niskociśnieniowy z bezpośrednim układem chłodzenia par węglowodorowych własnego projektu. Przedstawiona w artykule analiza wykazała przydatność produktów, takich jak gaz czy olej, powstałych w wyniku pirolizy niskotemperaturowej, oraz możliwość wykorzystania tej metody do utylizacji tych odpadów w sposób bezpieczny i przyjazny dla środowiska.

Słowa kluczowe: piroliza, tworzywa sztuczne, odpady, reaktory do pirolizy, olej pirolityczny.

Abstract: The article presents a comparative analysis of selected products resulting from the low-temperature pyrolysis process for selected plastic waste. The analysis was carried out for two different groups of waste. The first one concerned waste HD-PE from group 2, while the second one was mixed waste, i.e. PP, PS, HD-PE, LD-PE and multi-material packaging. A low-pressure reactor with a direct cooling system for hydrocarbon vapors of own design was used to produce the test samples. The presented analysis in the article showed the usefulness of products such as gas or oil, resulting from low-temperature pyrolysis and the possibility of using this method to dispose of this waste in a safe and environmentally friendly way.

Keywords: pyrolysis, plastics, waste, pyrolysis reactors, pyrolysis oil.

1. WSTĘP

Ze względu na kryzys paliw kopalnych oraz problemy związane z zagospodarowaniem odpadów naukowcy oraz odpowiadające za ten problem władze stoją przed wyzwaniem związanym z zagadnieniem, dotyczącym odnawialnych źródeł energii. Są to między innymi: biomasa, energia wody, geotermalna, wiatru, słońca oraz jądrowa. Mogą one tylko częściowo zastąpić paliwa kopalniane. Zostaje jeszcze problem zagospodarowania odpadów, które z roku na rok rosną. Według danych GUS [Przybylski 2017] w 2016 r. w Polsce zebrano ponad 11,6 mln ton odpadów komunalnych – to o 7,3% więcej niż w 2015 r. Na jednego mieszkańca średnio przypada 303 kg odpadów. Najwięcej zebrano w województwach: dolnośląskie – 361 kg, zachodniopomorskie oraz śląskie – 355 kg, lubuskie – 346 kg, natomiast najmniej w województwach świętokrzyskim – 184 kg, lubelskim – 196 kg, podkarpackim – 210 kg. Można oszacować, że średnia zawartość odpadów w zmieszanym strumieniu komunalnym waha się w granicy od 16,7% w centrum miasta do ok. 12% w zabudowie jednorodzinnej [PEP 2014; Czop 2015].

Głównym zadaniem, przed jakim stoi infrastruktura komunalna, jest przemysłowe wykorzystanie zasobów odpadowych, pochodzących z tworzyw sztucznych. Istnieje wiele artykułów, skupiających się w głównej mierze na pirolizie biomasy. Natomiast zagadnienie pirolizy zmieszanych odpadów z tworzyw sztucznych jest w Polsce praktycznie niedyskutowane ze względu na stopień skomplikowania procesu. Mało kto podejmuje się próby jego opisanie bądź podjęcia dalszych czynności badawczych. Ministerstwo Ochrony Środowiska przez wydawanie odpowiednich dokumentacji prawnych próbuje zwalczyć ten problem. Podstawowym założeniem Dyrektywy [Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z 19 listopada 2008] jest stworzenie przepisów prawnych, promujących ideę recyklingu, dążących do ograniczenia wytwarzania odpadów i wykorzystywania ich jako zasobu surowców oraz materiałów.

W poniższym artykule skupiono się na porównaniu dwóch paliw alternatywnych otrzymanych podczas procesu pirolizy. Piroliza jest to proces zachodzący w środowisku beztlenowym – termotechniczny 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 otrzymanie jednego z trzech preferowanych produktów: karbonizatu, oleju, bądź gazu.

Stosowanie umiarkowanego reżimu temperaturowego (300–500°C) umożliwia produkcję głowieni oleju pirolitycznego, podczas gdy w wysokich temperaturach (500–900°C) preferowane jest wytwarzanie gazu [Martin-Gullon, Esperanza i Font 2001; Basau 2010]. Naukowcy, którzy podejmują to wyzwanie, stają przed wieloma niewiadomymi. Głównymi zmiennymi procesu są temperatura oraz zastosowany rodzaj odpadu. Do pirolizy głównie stosowane są osuszone tworzywa sztuczne z grup PS, PP, PE.

W artykule przedstawiono dokładny opis przebiegu pirolizy dla dwóch rodzajów odpadów, tj. tworzyw sztucznych z grupy PE oraz odpadów mieszanych.

2. OPIS PRZEBIEGU PROCESU PIROLIZY – METODYKA BADAŃ

Do doświadczeń wybrano jeden szeroko wykorzystywany polimer – PE (polietylen) oraz mieszaninę różnych grup polimerowych (HD-PE, LD-PE, PP, PET, papier, aluminium, resztki żywności). Surowce poddano pirolizie niskociśnieniowej z chłodzeniem bezpośrednim w układzie przedstawionym na rysunku 2.

Główny element instalacji stanowi reaktor zbudowany z następujących elementów:

- komory wsadowej o pojemności 20 l izolowanej termicznie;
- palnika LPG o mocy grzewczej 12 kW;
- układu schładzania par (chłodnica wodna z odprowadzeniem gotowych produktów gazowych i olejowych);
- szafki sterującej.

Przygotowanie wsadu. Do badań przygotowano dwa zestawy odpadów. Pierwszy odpad stanowiły wyłącznie tworzywa z grupy 02 (HD-PE), a w drugim wykorzystano odpady zmieszane ze wszystkich dostępnych obecnie na rynku (HD-PE, LD-PE, PP, PS, PET, papier, aluminium itp.).

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia odpadów użytych do pirolizy.

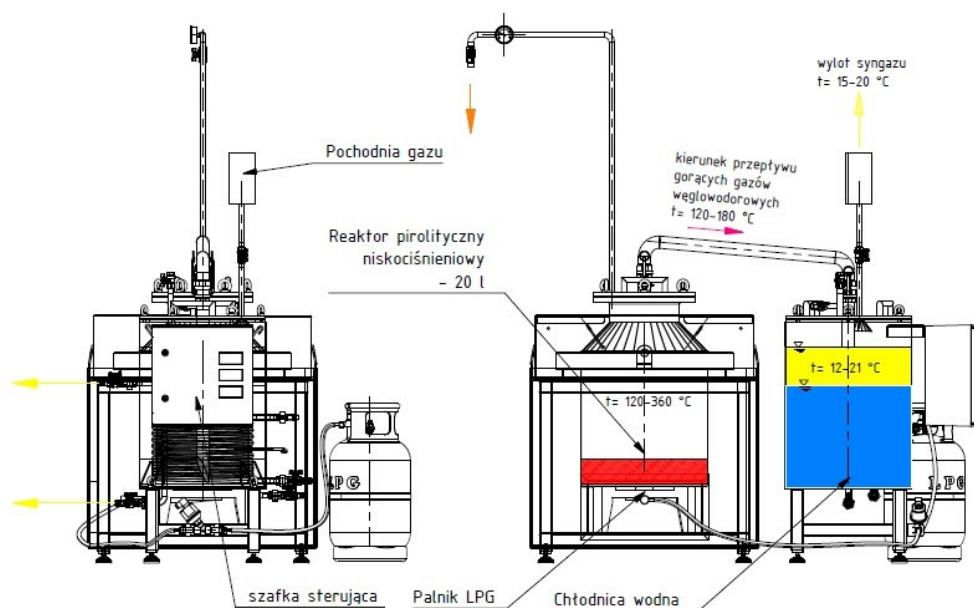


Rys. 1. Wsad: a) tworzywa sztuczne z grupy PE, b) odpady mieszane

Fig. 1. Batch: a) PE group plastics, b) mixed waste

Opis procesu. Po uprzednim przygotowaniu wsadu przystąpiono do dalszego etapu procesu. Odpady zostały umieszczone w reaktorze i szczelnie zamknięte. Uruchomiono palnik oraz układ sterowania i automatyki. W pierwszej fazie następuje podgrzanie reaktora do uzyskania temperatury 120°C par węglowodorowych. Następnie para węglowodorowa kierowana jest do układu chłodzenia. W przeprowadzonych badaniach zastosowano chłodzić wodną, gdzie para schładzana jest bezpośrednio w wodzie samej chłodzić. Pod wpływem różnicy gęstości frakcja olejowa powstała w wyniku procesu pirolizy gromadzi się na powierzchni lustra wody, gdzie nadmiar trafia do przelewu, a dalej do osobnego zbiornika oleju. Układ chłodzenia par i gazu jest dodatkowo chłodzony w celu utrzymania stałej temperatury. Gazy i pary węglowodorowe muszą pokonać ciśnienie wyższe od atmosferycznego ze względu na wysokość słupa wody w chłodzić.

W procesie pirolizy tworzyw sztucznych powstaje pewna ilość mieszaniny gazów palnych, która jest spalana w pochodni gazowej samej chłodzić.



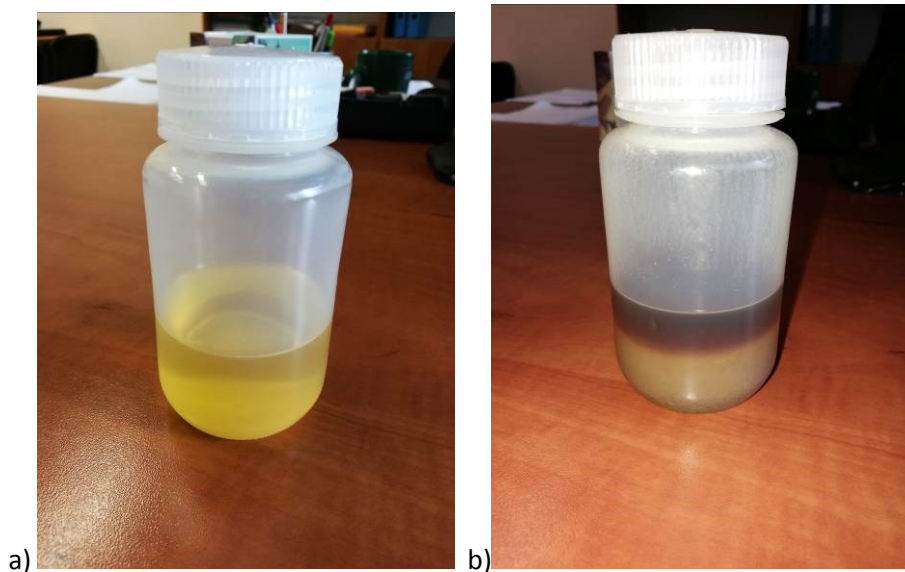
Rys. 2. Schemat technologiczny reaktora

Fig. 2. Reactor technological diagram

Zakończenie procesu. Zakończenie procesu reakcji pirolizy sygnalizowane jest brakiem widocznego płomienia na pochodni zamontowanej w układzie chłodzenia oraz temperatury 360°C par węglowodorowych w górnej części reaktora.

Otrzymane próbki. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano dwie różne próbki paliw alternatywnych. Oba procesy przebiegły w tych samych warunkach, tj. w temperaturze par węglowodorowych 120–360°C, czasie procesu około 4 godzin, przy wadze wsadu 1 kg.

Na rysunku 3 przedstawiono próbkę A i B. Ze względu na zanieczyszczenie stałe w próbce B należało wykonać proces filtracji, do którego wykorzystano laboratoryjną bibułę. Zanieczyszczenie próbki B było spowodowane rozkładem termicznym pod wpływem wysokiej temperatury odpadów wielomateriałowych. Cząsteczki zostały niesione z reaktora do układu chłodzenia wraz z parą węglowodorową.



Rys. 3. Próbki otrzymanych paliw: a) paliwo otrzymane z tworzyw sztucznych z grupy 2 HD-PE, b) paliwo otrzymane z mieszaniny różnych grup polimerowych

Fig. 3. Received fuel samples: a) fuel obtained from Group 2 HD-PE plastics, b) fuel obtained from a mixture of different polymer groups

Na rysunku 4 przedstawiono próbkę B po oddzieleniu zanieczyszczeń stałych.



Rys. 4. Próbką B po wykonaniu filtracji

Fig. 4. Purified B sample

Próbki przebadano pod kątem wartości opałowej, gęstości i lepkości. Pomiar wartości opałowej wykonano w kalorymetrze IKA C 600 (rys. 5). Do badania użyto 0,50 g próbki.



Rys. 5. Kalorymetr IKA C 600

Fig. 5. IKA C 600 calorimeter

Pomiar gęstości paliw wykonano za pomocą gęstościomierza oscylacyjnego DA-640 (rys. 6).



Rys. 6. Gęstościomierz oscylacyjny DA-640

Fig. 6. DA-640 oscillatory density meter

Pomiar lepkości wykonano z użyciem reometru rotacyjnego HAAKE MARS (rys. 7).



Rys. 7. Reometr rotacyjny HAAKE MARS

Fig. 7. HAAKE MARS rotational rheometer

3. WYNIKI

Wsad odpadowy w jednym i drugim przypadku wynosił 1 kg. Podczas procesu pirolizy tworzyw sztucznych z grupy 2 HD-PE otrzymano około 0,85 kg paliwa alternatywnego, a w drugim przypadku z wsadu mieszaniny uzyskano tylko 0,1 kg paliwa alternatywnego. Mała ilość produktów dla próbki B była prawdopodobnie związana z różnicą temperatury rozkładu polimerów dla poszczególnych surowców np. opakowań wielomateriałowych po mlekach czy sokach oraz odpadów typu PET.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań dla próbki A i B.

Tabela 1. Wyniki przeprowadzonych badań

Table 1. Results of tests performed

Parametry	Próbka A	Próbka B
Wartość opałowa [J/g]	46 143	45 369
Gęstość temp.20°C [g/cm ³]	0,7471	0,7897
Gęstość temp.40°C [g/cm ³]	0,7300	0,7699
Lepkość temp.20°C [mPas]	0,65	7,85
Lepkość temp.40°C [mPas]	0,48	1,15

Zgodnie z tymi wynikami, wartość opałowa dla obu próbek wynosi odpowiednio dla próbki A – 46 143 J/g, próbki B – 45 369 J/g. Dla porównania wartość opałowa olejów napędowych wynosi 4200–4400 J/g [Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 27 grudnia 2007], a benzyny 42 600–4400 J/g [Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 27 grudnia 2007].

Badanie gęstości dla próbki A i B wykonano dla dwóch różnych temperatur 20 i 40°C, uzyskując następujące wyniki: dla próbki A – 0,7471 g/cm³ i 0,73 g/cm³ oraz próbki B – 0,7897 g/cm³ i 0,7699 g/cm³. Porównując wartości gęstości próbki A i B z wartością gęstości oleju napędowego 0,82–0,845 g/cm³ [Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 27 grudnia 2007] oraz benzyny 0,67–0,8 g/cm³ [Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 27 grudnia 2007], wynika że próbki A i B mają zbliżoną wartość gęstości do benzyny średniej, której gęstość wynosi ok. 0,773 g/cm³ [Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 27 grudnia 2007].

Badanie lepkości próbki A i B wykonano w temperaturze 20 i 40°C. Dla próbki A lepkość przy 20°C zbliżona jest do wartości lepkości paliwa E20 (20% etanol + benzyna), która wynosi 0,65 mPas przy 20°C [Broniarz-Pres, Róžańska i Kmiecik 2013], natomiast analiza wartości lepkości próbki B wymaga dalszych badań, gdyż wartości lepkości nie są jednoznaczne. Przy temperaturze 20°C wartość lepkości próbki B wynosi 7,85 mPas i można ją próbować porównać z Bioestrem o wartości lepkości 6,39 mPas dla 20°C [Broniarz-Pres, Róžańska i Kmiecik 2013]. Prawdopodobnie wynik lepkości próbki B może świadczyć o zbyt łagodnych warunkach prowadzenia procesu samej pirolizy oraz zróżnicowanego wsadu.

4. WNIOSKI

Przedstawiono wyniki pirolizy dla jednej grupy odpadów z tworzyw sztucznych oraz mieszaniny innych odmian. Wykazano, że duży wpływ na końcowy rezultat otrzymanych produktów ma odpowiednia ich segregacja. Proces pirolizy niskotemperaturowej odpadów z tworzyw sztucznych powinien odbywać się osobno dla każdej z grupy odpadu. Ma to na celu przede wszystkim ujednolicenie przeprowadzonego procesu oraz dobór odpowiedniej technologii. Mieszanie odpadów z różnych grup materiałowych powoduje znaczne pogorszenie procesu technologicznego samej pirolizy, co wpływa bezpośrednio na jakość otrzymanych produktów oraz uzyskanie niejednoznacznych wyników badań. Zanieczyszczenia mogą powodować konieczność wprowadzania dodatkowych procesów technologicznych, jak np. filtracji.

Piroliza jest skutecznym procesem przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych. W przypadku innych rozwiązań technologicznych, z innymi metodami utylizacji, np. spalaniem odpadów, metoda pirolizy wyróżnia się tym, że istnieje możliwość częściowego odzysku produktów w postaci oleju oraz gazu, który można ponownie wykorzystać. Porównując obie próbki uzyskanych paliw alternatywnych, można stwierdzić, że po odpowiedniej obróbce paliwo to może służyć w celach podtrzymania samego procesu pirolizy, grzewczych oraz zasilania silników tłokowych.

LITERATURA

- Basau, P., 2010, *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory*, Oxford.
- Broniarz-Pres, L., Różańska, S., Kmieciak, J., 2013, *Analiza reologiczna paliw i biopaliw ciekłych*, Inż. Ap. Chem., vol. 52, nr 3, s. 159–160.
- Czop, M., 2015, *Kompleksowe zagospodarowanie tworzyw sztucznych ze strumienia odpadów komunalnych. Aktualne zagadnienia w inżynierii środowiska*, Barbusiński, K., (red.), Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- Martin-Gullon, I., Esperanza, M., Font, R., 2001, *Kinetic Model for the pyrolysis and Combustion of Poly-ethylene terephthalate (PET)*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 58–59, s. 635–650.
- PEP Annual Report, 2014, <https://www.plasticseurope.org/pl/resources/publications/235-pep-annual-report-2014>.
- Przybylski, M., 2017, *GUS: Polacy produkują coraz więcej śmieci*, <http://www.pap.pl/aktualnosci/news,115082olacy-produkuja-coraz-wiecej-smieci.html>.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 27 grudnia 2007 r., w sprawie wartości opałowej poszczególnych biokomponentów i paliw ciekłych, DzU 2008, nr 3, poz. 12.