

*piroliza, utylizacja, utylizacja termiczna,
opony, zużyte opony,
olej popirolityczny, sadza popirolityczna*

Dina CZAJCZYŃSKA, Renata KRZYŻYŃSKA*

PIROLIZA JAKO METODA TERMICZNEJ UTYLIZACJI ZUŻYTYCH OPON

Zużyte opony stanowią jeden z bardzo uciążliwych odpadów. Ze względu na swoje przeznaczenie muszą one być odporne chemicznie i mechanicznie, więc nawet po zużyciu stanowią odpad trudny do zagospodarowania. Około 1,5 miliarda opon jest produkowanych każdego roku, a w końcu każda z nich zasili strumień powstających odpadów. Zgodnie z przepisami krajowymi i międzynarodowymi zużyte opony nie mogą być składowane, powinno się je poddać procesom odzysku i recyklingu. Piroliza jest interesującą metodą utylizacji tego odpadu, ponieważ pozwala odzyskać cenne surowce. W procesie tym uzyskujemy gaz, pary, które możemy skroplić w celu uzyskania paliwa ciekłego oraz sadzę techniczną i stal. Olej popirolityczny uzyskiwany z opon ma skład podobny do oleju napędowego. Frakcja gazowa składa się głównie z wodoru, lekkich węglowodorów, tlenku i ditlenku węgla oraz siarkowodoru. Może być wykorzystywany jako paliwo gazowe. Powstająca sadza techniczna może być wzbogacana, co skutkuje uzyskaniem wartościowych węgli aktywnych. Badania prowadzone w skali laboratoryjnej i pilotowej pozwoliły na rozwój technologii pirolizy opon w takim stopniu, że funkcjonują już one w skali przemysłowej.

1. WSTĘP

Utylizacja odpadów wytwarzanych przez społeczeństwo jest jednym z największych wyzwań dwudziestego pierwszego wieku. Dodatkowo, idea zrównoważonego rozwoju nakłada na naukowców obowiązek poszukiwania takich metod i technologii zagospodarowania odpadów, które będą jak najmniej szkodliwe dla środowiska. Najbardziej pożądane przez użytkownika cechy opon, czyli odporność na uszkodzenia mechaniczne, długi okres eksploatacji i bezpieczeństwo użytkowania bez względu na warunki

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Klimatyzacji, Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony Powietrza, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, dina.czajczynska@pwr.edu.pl, renata.krzyzynska@pwr.edu.pl.

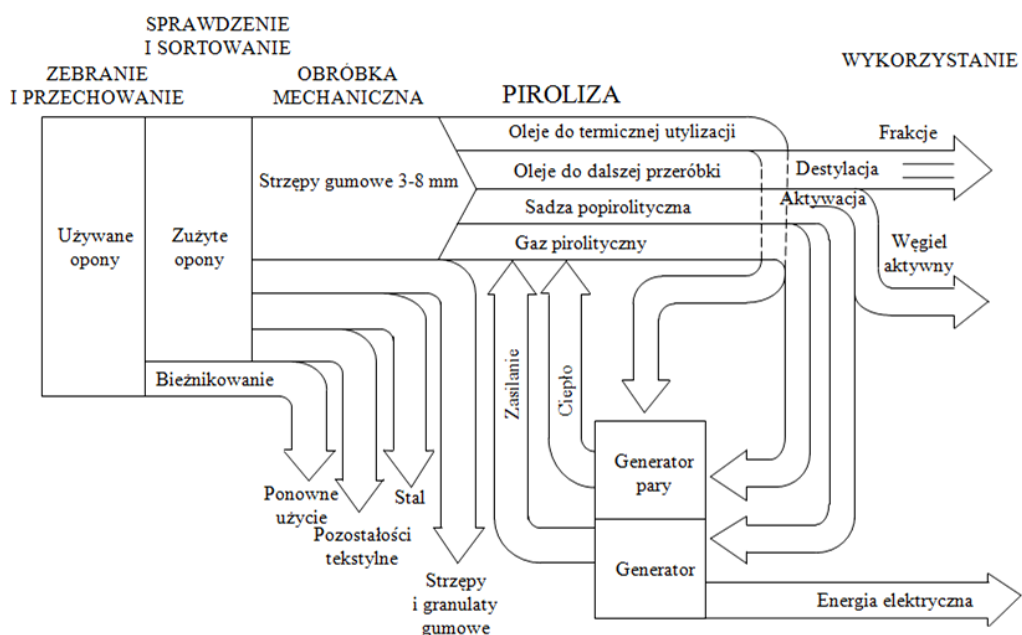
atmosferyczne, sprawiają, że napotykamy na duże trudności z ich zagospodarowaniem po zakończeniu okresu eksploatacji. Ponadto, zużyte opony są odpadami, które zajmują dużo przestrzeni [12]. W warunkach naturalnych nie ulegają biodegradacji nawet przez 100 lat, a spalane w niekontrolowanych warunkach generują dym, oleje i inne toksyczne substancje, które zanieczyszczają glebę, wody powierzchniowe i podziemne oraz powietrze.

W 2014 roku w Europie sprzedano 4,8 milionów ton opon, a na całym świecie każdego roku sprzedaje się około 1,4 miliarda nowych opon. Zgodnie z danymi statystycznymi liczba użytkowników samochodów na świecie cały czas się powiększa i przewiduje się, że w samej Europie może ona wzrosnąć z 322 milionów w 2014 roku do 347 milionów w 2025 [10]. Każda wyprodukowana opona w końcu się zużywa i musi być poddana procesom odzysku i recyklingu. Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej (tekst ujednolicony z dnia 4 września 2014 r.) [19] nakłada na polskich przedsiębiorców obowiązek zapewnienia odzysku, a w szczególności recyklingu, odpadów takiego samego rodzaju jak odpady powstałe z produktów wprowadzonych przez nich na terytorium kraju, na poziomie określonym w załączniku do ustawy, do 31 grudnia 2020 roku. W wypadku opon zakładany poziom odzysku wynosi 75%, a recyklingu – 15%. Ponieważ zużyta opona może stracić nawet 20–25% wagi w stosunku do opony nowej, to wymagany poziom odzysku oznacza w praktyce, że zbierana jest i poddawana odzyskowi blisko taka sama ilość opon zużytych, jaka wprowadzana jest w danym roku na rynek krajowy [23].

Gospodarka zużytymi oponami obejmuje następujące elementy: minimalizacja ilości powstających odpadów, ponowne wykorzystanie, recykling, odzysk energii i składowanie. Stosowanie wyżej wymienionych operacji zgodnie z hierarchią pozwala zmniejszyć negatywny wpływ odpadów na środowisko. Dyrektywa End of Life Vehicle stanowi, że na terenie Unii Europejskiej opony powinny być zdejmowane z samochodów przed ich złomowaniem, a Dyrektywa Waste Landfill zakazuje składowania zużytych opon [6, 7, 16]. Wprowadzenie tych Dyrektyw spowodowało istotną zmianę w sposobie zagospodarowania opon w ostatnich latach. W 1996 roku około 50% zużytych opon trafiało na składowiska, a w 2010 było to zaledwie 4% [9].

Najpowszechniejsze metody odzysku zużytych opon to: ponowne użycie całych opon, recykling materiałowy i surowcowy, piroliza oraz odzysk energii. Ponowne użycie całych opon w Polsce jest niewielkie i nie przekracza 4%, z czego połowa to opony bieżnikowane. Recykling materiałowy opon polega przede wszystkim na ich rozdrabnianiu, oddzieleniu tkaniny i metalu od frakcji gumowej oraz na późniejszym wykorzystywaniu. W wyniku rozdrabniania opon uzyskujemy frakcje o różnych rozmiarach. Są to strzępy (300–40 mm), chipsy (50–10 mm), granulaty (10–1 mm) oraz miął gumowy (0–1 mm lub 0–0,5 mm). Z granulatu gumowego w połączeniu ze stabilizatorem można wytworzyć nawierzchnie do różnych zastosowań, np. jako podłoże placów zabaw dla dzieci. Drugą grupę wyrobów z granulatu stanowią nawierzchnie o charakterze

warstw utwardzonych, kładzione w formie płyt lub w formie zastygającej masy. Nawierzchnie takie mają wiele zalet: są elastyczne, nie pękają, nie tworzą przełomów i są przepuszczalne dla wód opadowych. Opony mogłyby być spalane ze względu na ich wysoką kaloryczność. Niestety, nieunikniona jest wówczas wysoka emisja szkodliwych gazów, co sprawia, że jest to proces nieekonomiczny i nie przyjazny środowisku. Opony w całości lub pocięte na mniejsze fragmenty stanowią jednak bardzo dobre paliwo w cementowniach. Podaje się je do instalacji od tzw. zimnej strony pieca przez specjalne śluzy. Pojedynczo są one wtłaczane w obręb pieca, gdzie temperatura wynosi 1100–1200°C, a następnie wraz z materiałem przemieszczają się w stronę wyższych temperatur. Taka technologia gwarantuje całkowity rozkład w obrębie pieca [3, 24, 26].



Rys. 1. Zintegrowany system zagospodarowania zużytych opon [20]

Procesy, w których istotną rolę w przekształcaniu fizycznym bądź chemicznym materiału odgrywa ciepło, nazywane są procesami termicznymi. Odgrywają one istotną rolę zarówno w technice, jak i w życiu codziennym. Z punktu widzenia techniki istnieją różne procesy termiczne, które mogą być wykorzystane w utylizacji odpadów: suszenie, higienizacja, zeszklenie, zgazowanie, piroliza, spalanie [18]. Natomiast zgodnie z Ustawą o odpadach [25], przez termiczne procesy przekształcania odpadów rozumie się: spalanie odpadów przez ich utlenianie, oraz inne procesy termicznego przekształcania odpadów, w tym pirolizę, zgazowanie i proces plazmowy, o ile substancje powstające podczas tych procesów są następnie spalane.

Termin piroliza pochodzi z języka greckiego. Jest to połączenie dwóch słów: πῦρ [pyr] - ogień i λύσις [lis] – rozkład. Bardziej prawidłowe zapewne byłoby określenie termoliza, gdyż słowo „ogień” sugeruje obecność tlenu, a piroliza to proces przebiegający bez dostępu tlenu [17, 18]. Jest to przyjazny środowisku proces przekształcenia zużytych opon w użyteczne produkty. Jest to rozkład związków organicznych zawartych w oponie bez dostępu powietrza lub w atmosferze beztlenowej zazwyczaj w temperaturze 400–700°C. Zużyte opony rozkładają się do produktów popirolitycznych w formie: sadzy, olejów oraz frakcji gazowej [13, 22].

2. CHARAKTERYSTYKA ODPADU/SUROWCA

Opona jest złożoną konstrukcją wykonaną głównie z trzech rodzajów materiałów, są to: mieszanki gumowe, metal i tekstylia. Przeciętny skład produkowanych opon do samochodów osobowych i ciężarowych podano w tabeli 1.

Tabela 1. Przeciętny udział zastosowanych składników używanych do produkcji opon [17]

Składnik	Udział w oponach do samochodów osobowych, %	Udział w oponach do samochodów ciężarowych, %
Kauczuk	47	45
Sadza	21,5	22
Metal	16,5	25
Tekstylia	5,5	-
Tlenek cynku	1	2
Siarka	1	1
Dodatki	7,5	5

Guma stanowi 75–80% jej masy. W zależności od przeznaczenia mieszanek gumowych składają się one z kauczuku syntetycznego i/lub naturalnego w 65–70%. Kauczuk naturalny uzyskiwany jest z soku kauczukowca brazylijskiego (*Hevea brasiliensis*) i stanowi około 30–40% całkowitej proporcji elastomerowej opony samochodowej, zaś 60–80% – w przypadku opony do samochodu ciężarowego. Kauczuk syntetyczny uzyskuje się z petrochemikaliów. Najczęściej stosowane w oponach są kauczuk butylowy oraz kopolimer styren-butadien. W skład mieszanek gumowych oprócz kauczuków wchodzi także napełniacze, które nadają gumie określone właściwości (np.: sadza i krzemionka zapewniają wytrzymałość, odporność na ścieranie i rozdzarcia) oraz środki wulkanizujące (np.: siarka, tlenek cynku) i dodatki. Można stwierdzić, że około stu różnych związków może być dodawane do opony w zależności od przeznaczenia i producenta (np.: związki heterocykliczne, pochodne fenylendiaminy, stabilizatory fenolowe, sulfenamidy, tiazole, ditiofosforany, tiomoczniki) [16, 21, 24].

Drugi rodzaj materiału wykorzystywanego w oponach to metal (15–25%). Jest to głównie drut stalowy, często mosiądzowany lub ocynkowany. Metal zapewnia opornie sztywność i siłę. Stal stosowana w oponach jest wysokiej jakości i wytwarza ją tylko kilka zakładów na świecie.

Trzecią grupę materiałów stanowią tekstylia naturalne i syntetyczne (ok. 5%) – kord. Najczęściej są to włókna wiskozowe, poliestrowe lub poliamidowe [24].

3. CHARAKTERYSTYKA PROCESU

Piroliza (termoliza) to ciepło-chemiczna obróbka surowca, która umożliwia zniszczenie części wiązań chemicznych. Obejmuje ona ogrzewanie wsadu do temperatury przekraczającej najczęściej 400 °C w obojętnej lub pozbawionej tlenu atmosferze. W takich warunkach w surowcu zachodzą liczne reakcje takie jak: odwodnienie, odwodornienie, izomeryzacja, aromatyzacja i inne. Choć idea procesu wydaje się być dość prosta, to powstający produkt może być niskowartościową mieszaniną węglowodorów o szerokim składzie. Z tego względu, w zależności od tego jaki produkt finalnie chcemy uzyskać, należy dobrać optymalne warunki prowadzenia procesu pirolizy. Należy uwzględnić między innymi: wielkość cząstek surowca, temperaturę, czas reakcji, szybkość ogrzewania, skład atmosfery [16].

3.1. RODZAJE PIROLIZY

Można wyróżnić wiele typów pirolizy w zależności od warunków prowadzenia procesu. Najogólniej możemy podzielić te procesy na pirolizę wolną i szybkościową. Zazwyczaj w reaktorach ze złożem fluidalnym stosuje się proces szybkościowy, a w złożach stałych – pirolizę wolną.

Piroliza wolna charakteryzuje się wolnym tempem ogrzewania i powolnym rozkładem związków w temperaturze około 400°C. Odznacza się także stosunkowo długim czasem przebywania cząstki w komorze (od minut do godzin), co skutkuje wystąpieniem wtórnej konwersji pierwotnie powstałych produktów. W efekcie końcowym uzyskujemy więcej sadzy popirolitycznej, dlatego często piroliza wolna bywa określana mianem zwęglenia. Celem prowadzenia procesu w takich warunkach maksymalizacja produkcji sadzy, co nie znaczy, że nie powstaje frakcja ciekła i gazowa. Mogą jednak nie być one odzyskiwane [16].

Piroliza szybkościowa charakteryzuje się natomiast gwałtownym rozpadem termicznym surowca spowodowanym szybkim tempem ogrzewania. Czas przebywania w komorze powinien być krótszy niż 2 sekundy [2]. W procesie tym zazwyczaj wymagane jest rozdrobnienie surowca i zastosowanie urządzeń zaprojektowanych tak, by można było szybko odprowadzać powstające związki lotne. Szybkie tempo ogrzewania i krótki

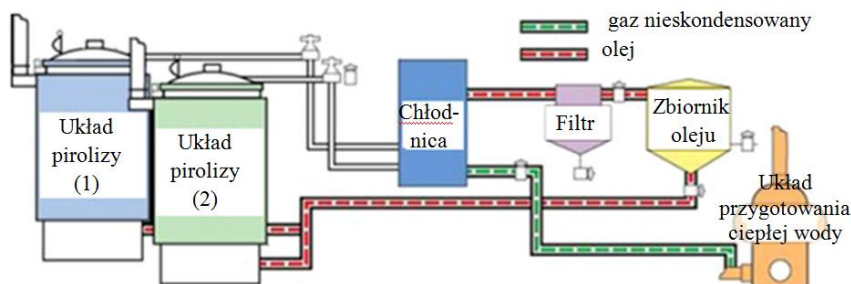
czas przebywania w komorze sprawiają, że uzyskujemy więcej oleju pirolitycznego, który kondensuje po odprowadzeniu z komory, ale zanim związki tworzące frakcję ciekłą ulegną dalszemu rozkładowi do frakcji gazowej. Produktem tego procesu jest paliwo ciekłe o dobrych właściwościach.

3.2. TYPY REAKTORÓW

Opracowano różne typy reaktorów i sposoby prowadzenia procesu pirolizy opon. Stosowane są między innymi reaktory ze stałym złożem, z piecem obrotowym, ze złożem fluidalnym, z rurą opadową, ze złożem sitowym oraz z tzw. złożem fontannowym, reaktory do pirolizy próżniowej i inne. W zastosowaniach przemysłowych przeważają piece obrotowe, ale wykorzystuje się także reaktory ze stałym złożem.

Reaktor badawczy zazwyczaj jest ogrzewany piecem elektrycznym. Azot lub inny gaz obojętny jest wykorzystywany jako nośnik. Po rozpoczęciu procesu termicznego rozkładu powstające związki lotne są odbierane z reaktora za pomocą tego nośnika. Część z nich kondensuje, a pozostałe niekondensujące związki również są zbierane i analizowane. Sadza popirolityczna i stal są usuwane z reaktora po zakończeniu procesu, a ich próbki poddaje się analizie [27].

Stosowane reaktory porcjowe ze złożem stałym zazwyczaj mają pojemność do 2 ton wsadu, ale można tworzyć z nich systemy wielomodułowe w celu zwiększenia wydajności. Firma Kouei Industries opracowała porcjowy reaktor ze złożem stałym, który w systemie złożonym z dwóch jednostek, może przetwarzać 16 ton zużytych opon na dobę, czyli około 2000 sztuk opon samochodowych. Reaktor jest przystosowany do przetwarzania całych opon, dzięki temu nie trzeba ich rozdrabniać. Takie zaprojektowanie sprawia, że proces staje się bardziej opłacalny. Ponadto, do ogrzewania reaktora wykorzystywany jest powstający olej pirolityczny. Firma chwali się, że jest to najbardziej efektywny ekonomicznie system pirolizy zużytych opon na świecie [14]. Poniższy schemat przedstawia główne elementy opracowanego systemu.



Rys. 2. System pirolizy zużytych opon [14]

Okolo 1 tony zużytych opon umieszczane jest w kasecie, która następnie trafia do pieca. Ogrzewanie wsadu trwa 3 godziny. Lotne produkty procesu pirolizy trafiają do pionowej kolumny kondensacyjnej. Cięższe i lżejsze frakcje olejowe kondensują, a frakcja gazowa opuszcza kolumnę górnym wylotem. Po zakończeniu procesu kaseta zawierająca sadzę popirolityczną i stal jest wyjmowana z pieca, a na jej miejsce trafia nowa porcja opon.

Firma Xinxiang Doing Renewable Energy Equipment Co. Ltd. produkuje w trzech rozmiarach systemy pirolizy opon pracujące w trybie ciągłym, które przetwarzają od 6 do 10 ton wsadu na dzień. Z takiej ilości surowca można uzyskać od 2,7 do 5,5 tony oleju. System taki jest oparty o reaktor z piecem obrotowym. Prędkość obrotu pieca wynosi 0,4 obrotu minutę. Powstający gaz pirolityczny jest oczyszczany i spalany, a gorące spaliny są wykorzystywane do ogrzewania reaktora [28].



Rys. 3. Urządzenie do procesu pirolizy zużytych opon [28]

4. PRODUKTY

Końcowym efektem pirolizy zużytych opon są cztery produkty: gas i olej pirolityczny, które powstają na skutek rozkładu makrocząsteczek i innych związków organicznych; węgiel popirolityczny, który w dużej części stanowi przekształcona sadza, (dodatkowo zanieczyszczona substancjami mineralnymi i osadami koksu) oraz stal, uzyskana z kordu i drutowki [5]. Z jednej opony ważącej 6 kg można uzyskać średnio 2,2 l frakcji ciekłej; 0,5 m³ gazu pirolitycznego; 2,5 kg węgla pirolitycznego oraz 1 kg złomu metalowego [22].

4.1. SKŁAD I ZASTOSOWANIE GAZU PIROLITYCZNEGO

Gaz pirolityczny jest mieszaniną złożoną głównie z następujących składników: tlenek węgla, ditlenek węgla, siarkowodór, wodór, azot, metan i inne węglowodory o liczbie atomów węgla od 2 do 6 i różnej konfiguracji. Mogą się również w nim pojawić niewielkie ilości innych związków siarki (np. SO₂, COS, CS₂) lub azotu (NH₃). Jego wartość opałowa waha się w granicach 30–40 MJ/Nm³. Skład gazu pirolitycznego zmienia się w zależności od typu zastosowanego reaktora i warunków prowadzenia procesu. Wraz ze wzrostem temperatury od 350 do 550°C maleje wartość jego opałowa, w strumieniu pojawia się więcej CO, CH₄ i H₂, a maleje zawartość CO₂ i węglowodorów C₂ do C₆ [15, 16]. W tabeli 2 przedstawiono skład gazu pirolitycznego uzyskanego w reaktorze ze stałym złożem.

Tabela 2. Skład gazu pirolitycznego uzyskanego w reaktorze ze stałym złożem [1]

Składnik	Udział, %
H ₂	30,40
CO ₂	2,90
CO	2,38
N ₂	9,93
H ₂ S	1,55
CH ₄	23,27
C ₂ H ₆	6,20
C ₂ H ₄	4,45
Propan	5,17
Propylen	2,48
Izobutan	1,24
Butan	0,72
Trans-2-buten	0,72
1-buten	0,10
Izobutylen	7,55
C2-buten	0,52
1,3-butadien	0,41

Właściwości gazu pirolitycznego sprawiają, że może on pokryć większą część zapotrzebowania energetycznego samego procesu pirolizy, co pozwala na zaprojektowanie efektywnego ekonomicznie, zintegrowanego procesu. Jednak trzeba pamiętać, że gdy spalamy gaz powstający w procesie pirolizy zużytych opon, to zgodnie z dyrektywą Waste Incineration [8], jest to traktowane jak proces spalania odpadów, co pociąga za sobą konieczność spełnienia wysokich standardów emisyjnych dla różnych rodzajów zanieczyszczeń. Większość z tych standardów nie zostanie przekroczona, np. stężenie metali ciężkich, fluorowodoru czy dioksyn i furanów. Zanotowano jednak zawartość SO₂ i HCl w spalinach wyższą niż dopuszczalna, co pociąga za sobą konieczność zastosowania instalacji redukującej stężenia tych związków [5].

4.2. SKŁAD I ZASTOSOWANIE OLEJU PIROLITYCZNEGO

Uzyskiwany zazwyczaj olej popirolityczny jest ciemną, mętną i gęstą cieczą o dość intensywnym zapachu. Składa się głównie z nasyconych i nienasyconych węglowodorów łańcuchowych i cyklicznych oraz aromatycznych o liczbie atomów węgla od 7 do 20. Mogą również pojawić się w nim substancje żywiczne. Wartość opałowa oleju pirolitycznego wynosi około 40 MJ/kg. Jego zaletą jest to, że nie zawiera wanadu, powodującego korozję systemów grzewczych. Jednak, ponieważ w procesie wulkanizacji gumy jednym z najistotniejszych składników jest siarka, to olej pirolityczny charakteryzuje duża jej zawartość – nawet powyżej 1%. W związku z tym najczęściej nie może być bezpośrednio wykorzystany np. jako paliwo silnikowe [3, 5, 11].

Dotychczas opracowano kilka metod odsiarczania oleju pirolitycznego. Dodawanie substancji alkaliczujących (np. CaO, Ca(OH)₂, NaOH), które modyfikują przebieg procesu pirolizy daje efekt, w postaci zdecydowanego obniżenia zawartości siarki we frakcji ciekłej. Związki alkaliczne można także zastosować do odsiarczania już w procesie destylacji oleju pirolitycznego. Inna metoda to utlenianie związków siarki przy pomocy nadtlenu wodoru w obecności kwasowych katalizatorów, połączone z systematycznym usuwaniem powstających produktów; a jedną z najnowszych jest hydrorafinacja [5]. Usunięcie nadmiernej ilości siarki zawartej w oleju pirolitycznym sprawia, że spełnia on wymagania stawiane olejom opałowym. Niestety, taki sposób pozyskiwania olejów opałowych – piroliza zużytych opon połączona z odsiarczaniem powstałego oleju pirolitycznego – jest dość drogi.

Jedną z możliwości uatrakcyjnienia (z ekonomicznego punktu widzenia) procesu pirolizy opon jest odzyskiwanie wartościowych chemikaliów. Olej popirolityczny zawiera takie cenne związki jak: dipenten, benzen, toluen, ksylen, etylobenzen i inne. Związki te są podstawowymi surowcami w produkcji plastików, żywic, surfaktantów, farmaceutyków i innych substancji. Największy udział wśród nich stanowi dipenten (w procesie pirolizy prowadzonej w stosunkowo niskiej temperaturze), dlatego wzbudza on duże zainteresowanie. Jest to racemiczna mieszanina dwóch enancjomerów D- i L-limonenu. Dipenten wykorzystywany jest do produkcji rozpuszczalników przemysłowych, środków czyszczących, może być użyty także jako składnik aktywnym pestycydów czy preparatów na komary. Co ciekawe, D-limonen pachnie pomarańczami, a L-limonen ma zapach sosnowy. Po rozdzieleniu te enancjomery mogą być wykorzystane w produkcji perfum i substancji zapachowych [4, 16].

4.3. SKŁAD I ZASTOSOWANIE WĘGLA POPIROLITYCZNEGO

Sadza popirolityczna powstająca z przeróbki zużytych opon może stanowić prawie do 50 % wagi uzyskanego produktu. Ilość oraz skład powstającej sadzy zależy od warunków prowadzenia procesu i składu opon użytych jako surowiec. Generalnie można

stwierdzić, że sadza popirolityczna charakteryzuje się wysoką zawartością węgla (dochodzącą nawet do 90%) oraz siarki ok. 2–3%. Zawartość popiołu waha się w granicach 8–15%, jest ona związana z dodawaniem metalu (zwłaszcza cynku) w procesie produkcji opon oraz zabrudzeniami obecnymi na zużytych oponach. Powierzchnia właściwa sadzy popirolitycznej wynosi około 45 do 90 m²/g [13, 27].

Nieprzerobiona sadza popirolityczna początkowo posiada niską wartość handlową, ponieważ – w porównaniu z sadzą stosowaną w produkcji nowych opon – jest zanieczyszczona związkami nieorganicznymi i ma nieodpowiednią strukturę cząstek. Zatem produkt będący wynikiem pirolizy nie posiada tej samej jakości, co oryginalne sadze wykorzystywane do wytwarzania opon. Jednak nowoczesne techniki pozwalają uzyskać produkt o czystości porównywalnej do pierwotnie zastosowanej sadzy [21].

Istotną możliwością zastosowania sadzy popirolitycznej jest produkcja węgla aktywnych. Przy pomocy pary lub ditlenku węgla udało się już wyprodukować ze zużytych opon węgle aktywne o powierzchni właściwej dochodzącej do 1000 m²/g. Inne sposoby wykorzystania sadzy popirolitycznej to użycie jej jako: napełniacza wzmacniającego w niskiej jakości produktach gumowych, napełniacza nawierzchni drogowych lub pigmentu drukarskiego [16].

Sadza popirolityczna ma wartość opałową od 25 do 34 MJ/kg, co sprawia, że stanowi potencjalnie wysokokaloryczne paliwo stałe, ale jej specyficzne właściwości sprawiają, że ten sposób wykorzystania napotyka duże na trudności. Może być spalana bezpośrednio, ale raczej w przystosowanych do tego instalacjach przemysłowych [24].

5. PODSUMOWANIE

Opony to ważny element naszego życia codziennego. Korzystamy z nich niemal cały czas – podróżując naszymi samochodami lub środkami transportu publicznego czy też w czasie lotów samolotowych, a samochody ciężarowe przewożą dla nas rozmaite materiały i produkty. Globalny popyt na opony wzrasta w ostatnich latach, jest to spowodowane ciągłym rozwojem gospodarczym. Prowadzi to jednak do zwiększania ilości zużytych opon, które jeśli nie zostaną odpowiednio zagospodarowane stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Dyrektywy UE zakazują składowania zużytych opon – muszą być one poddawane procesom odzysku i recyklingu. Najpowszechniejsze metody odzysku zużytych opon to: ponowne użycie całych opon, recykling materiałowy i surowcowy, piroliza oraz odzysk energii.

Piroliza polegająca na rozkładzie związków organicznych zawartych w zużytych oponach pod wpływem ciepła, ale bez dostępu tlenu, pozwala zutylizować kłopotliwy odpad, a dodatkowo uzyskuje się wartościowe produkty. Co więcej, można sterować procesem w taki sposób, by uzyskać jak najwięcej produktu, na który jest największe

zapotrzebowanie. Frakcja gazowa po oczyszczeniu może być wykorzystana jako paliwo. Frakcja ciekła stanowi potencjalne źródło cennych związków chemicznych, takich jak benzen, toluen, ksylen i dipenten. Może być też wykorzystana jako paliwo ciekłe o właściwościach zbliżonych do oleju opałowego lub napędowego. Frakcja stała z kolei może być poddana procesom aktywacji w celu wyprodukowania węgla aktywnego. Najtrudniejszym ograniczeniem, które trzeba pokonać jest wysoka zawartość siarki w produktach pirolizy, dlatego rozwijane są różne metody ich odsiarczenia.

Zainteresowanie procesem pirolizy zużytych opon pojawiło się już w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Od tego czasu opracowano wiele rozwiązań w skali laboratoryjnej i pilotażowej. Część z nich została wdrożona na skalę przemysłową. Najpopularniejsze urządzenia do procesu pirolizy zużytych opon to reaktory porcjowe ze stałym złożem oraz reaktory z piecem obrotowym. Wykorzystanie części powstających produktów do uzyskania ciepła niezbędnego do prowadzenia procesu oraz stosowanie technologii pozwalających na przetwarzanie całych opon sprawia, że piroliza staje się coraz bardziej efektywnym ekonomicznie, a jednocześnie przyjaznym środowisku procesem utylizacji zużytych opon.

Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową nr S50532 Katedry Klimatyzacji, Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony Powietrza.

LITERATURA

- [1] AYLÓN E., MURILLO R., FERNÁNDEZ-COLINO A., ARANDA A., GARCÍA T., CALLÉN M.S., MASTRAL A.M., *Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, Vol. 79, 210–214.
- [2] BRIDGWATER A.V., PEACOCK G.V.C., *Fast pyrolysis process for biomass*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, Vol. 4, 1–73.
- [3] CHOI G-G., JUNG S-H., OH S-J., KIM J-S., *Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char*, Fuel Processing Technology, 2014, Vol. 123, 57–64.
- [4] DANON B., VAN DER GRYP P., SCHWARZ C.E., GÖRGENS J.F., *A review of dipentene (DL-limonene) production from waste tire pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, Vol. 112, 1–13.
- [5] DĘBEK C., WALENDZIEWSKI J., *Hydrotreating of oil from pyrolysis of whole tyres for passenger cars and vans*, Fuel, 2015, Vol. 159, 659–665.
- [6] EC, 1999. European Council Directive, Waste Landfill Directive (1999/31/EC, 1999) Official Journal of the European Communities, Brussels, Belgium.
- [7] EC, 2000. European Council Directive, End-of-Life-Vehicle (ELV) Directive (2000/53/EC, 2000) Official Journal of the European Communities, Brussels, Belgium.
- [8] EC, 2000. European Council Directive, The Waste Incineration Directive (2000/76/EC, 2000) Official Journal of the European Communities, Brussels, Belgium.
- [9] ETRMA, 2011. End of Life Tyres: A Valuable Resource with Growing Potential; Edition 2011, European Tyre and Rubber Manufacturers Association, Brussels, Belgium.

- [10] ETRMA, 2015. *European Tyre & Rubber Industry, Statistics*, Edition 2015, N.7, European Tyre and Rubber Manufacturers Association, Brussels, Belgium.
- [11] GONZÁLEZ J.F., ENCINAR J.M., CANITO J.L., RODRÍGUEZ J.J., *Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, Vol. 58–59, 667–683.
- [12] GRONOWICZ J., KUBIAK T., *Recykling zużytych opon samochodowych*, Problemy Eksploatacji, 2007, Vol. 2, 5–17.
- [13] KANDASAMY J., GÖKALP I., *Pyrolysis, Combustion, and Steam Gasification of Various Types of Scrap Tires for Energy Recovery*, Energy Fuels, 2015, Vol. 29, 346–354.
- [14] Kouei Industries, <http://koueiinternational.com>, on-line: styczeń 2016.
- [15] LARESGOITI M.F., DE MARCO I., TORRES A., CABALLERO B., CABRERO A., CHOMON M.J., *Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, Vol. 55, 43–54.
- [16] MARTINEZ J.D., PUY N., MURILLO R., GARCIA T., NAVARRO M.V., MASTRAL A.M., *Waste tyre pyrolysis – A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, Vol. 23, 179–213.
- [17] MICHALSKI R., WOJCIECHOWSKI A., *Guma w pojazdach samochodowych*, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 2016, No. 6.
- [18] NADZIAKIEWICZ J., WACŁAWIAK K., STELMACH S., *Procesy termicznej utylizacji odpadów*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007, 978-83-7335-413-5.
- [19] OBWIESZCZENIE MARSZAŁKA SEJMU RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ z dnia 4 września 2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej, Dz.U. 2014 poz 1413.
- [20] ONDREY G., *Tires, old and new*, Chemical Engineering, 2011, 17–21.
- [21] PROGRAM NARODÓW ZJEDNOCZONYCH DS. OCHRONY ŚRODOWISKA, *Wytyczne techniczne w sprawie bezpiecznej dla środowiska gospodarki zużytymi oponami pneumatycznymi i ich odpadami*, 2011, UNEP//CHW.10/CRP.24, Cartagena, Kolumbia.
- [22] RYMS M., JANUSZKIEWICZ K., LEWANDOWSKI W.M., KLUGMANN-RADZIEMSKA E., *Pyrolysis process of whole waste tires as a biomass energy recycling*, Ecological Chemistry and Engineering, 2013, Vol. 20, No. 1, 93–107.
- [23] SOBIECKI M., *Rozwój systemu gospodarki odpadami po oponach w Polsce*, [w:] Zarządzanie gospodarką odpadami: gospodarowanie odpadami ze szczególnym uwzględnieniem zużytych opon, sprzętu elektronicznego i elektrycznego, osadów ściekowych, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski, Poznań 2009.
- [24] URBANIAK W., *Ocena gospodarki zużytymi oponami*, Recykling, 2011, Vol. 12.
- [25] USTAWA z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz.U. 2013 poz. 21.
- [26] WESOŁOWSKI A., *Opona w chodniku*, Recykling, 2010, Vol. 5.
- [27] WILLIAMS P.T., *Pyrolysis of waste tyres: review*, Waste Management, 2013, Vol. 33, 1714–1728.
- [28] Xinxiang Doing Renewable Energy Equipment Co. Ltd., <http://www.china-doing.com>, on-line: styczeń 2016.

PYROLYSIS AS A METHOD OF THERMAL UTYLIZATION OF WASTE TIRES

Waste tires are one of the very burdensome waste. Because of their destiny, they must be chemically and mechanically resistant, so even after use they are difficult to management. About 1.5 billion tires are produced each year, and at the end all of them augments the stream of waste. According to national and international legislation waste tires cannot be stored, they should be recovered and recycled. Pyrolysis is an

interesting method of disposal of this waste, because it allows to recover valuable raw materials. In this process four fraction are obtained: the gas, the vapor that condenses to obtain a liquid fuel, the carbon black and steel. Pyrolysis oil extracted from the tire has a composition similar to diesel oil. The gaseous fraction consists mainly of hydrogen, light hydrocarbons, carbon monoxide and carbon dioxide, and hydrogen sulfide. It can be used as a fuel gas. The carbon black can be enriched, which provide to obtain a valuable activated carbons. Studies carried out on a laboratory scale and pilot plant led to the development of tire pyrolysis technology and they are already work in an industrial scale.