

# PIROLIZA ODPADÓW JAKO ELEMENT GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

**Sławomir STELMACH**



GLIWICE 2019

**MONOGRAFIA**



**Piroliza odpadów  
jako element gospodarki o obiegu zamkniętym**

**Sławomir Stelmach**

**Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla  
Zabrze, 2018**

## SPIS TREŚCI:

<b>NAJWAŻNIEJSZE SKRÓTY</b> .....	5
<b>NAJWAŻNIEJSZE SYMBOLE</b> .....	6
<b>1. WPROWADZENIE</b> .....	8
<b>2. GOSPODARKA O OBIEGU ZAMKNIĘTYM</b> .....	10
<b>3. PIROLIZA</b> .....	16
3.1. Mechanizm pirolizy odpadów .....	20
3.2. Bilans masy i energii procesu pirolizy odpadów .....	25
3.3. Kinetyka pirolizy odpadów .....	32
3.4. Badania procesu pirolizy odpadów .....	38
3.5. Przykłady komercyjnych instalacji pirolizy odpadów .....	42
3.5.1. Technologia Standard Gas.....	43
3.5.2. Technologia BTG-BTL .....	44
3.5.3. Technologia Fortum/Valmet .....	46
3.5.4. Technologia Ensyn .....	47
3.5.5. Technologia Karlsruhe Institute of Technology (KIT).....	48
3.5.6. Technologia Okadora.....	50
<b>4. ADSORBENTY WĘGLOWE</b> .....	53
4.1. Wprowadzenie do tematyki adsorbentów węglowych.....	53
4.2. Rynek adsorbentów węglowych .....	59
4.3. Przykłady zastosowań adsorbentów węglowych .....	61
4.3.1. Zastosowanie adsorbentów węglowych do usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej .....	62
4.3.2. Zastosowanie adsorbentów węglowych do usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej .....	65
<b>5. EKSPERYMENTALNE BADANIA PIROLIZY ODPADÓW</b> .....	69
5.1. Osady ściekowe – ogólna charakterystyka .....	69
5.1.1. Badania pirolizy osadów ściekowych.....	76
5.1.1.1. Termogravimetryczne badania pirolizy osadów ściekowych .....	76
5.1.1.2. Badania pirolizy osadów ściekowych w skali wielkolaboratoryjnej .....	85
5.1.1.3. Kopiroliza osadów ściekowych w bateriach koksowniczych .....	98
5.1.2. Ocena możliwości wykorzystania karbonizatów z osadów ściekowych .....	103
5.1.2.1. Adsorpcja z fazy ciekłej.....	104
5.1.2.2. Adsorpcja i kataliza w fazie gazowej .....	110
5.2. Zużyte opony samochodowe – ogólna charakterystyka .....	116
5.2.1. Termogravimetryczne badania pirolizy zużytych opon samochodowych.....	119

5.2.2. Badania wielkolaboratoryjne pirolizy zużytych opon samochodowych.....	121
5.2.3. Badania nad wykorzystaniem karbonizatów ze zużytych opon samochodowych do preparacji adsorbentów węglowych .....	127
5.2.3.1. Badania adsorpcyjnego doczyszczania ścieków.....	133
5.2.3.2. Badania usuwania rtęci ze spalin.....	137
5.2.3.3. Próby wytwarzania formowanych adsorbentów węglowych na bazie karbonizatów z opon samochodowych .....	140
5.2.4. Ocena możliwości zastosowania karbonizatu z opon w procesie spiekania rud żelaza .....	140
5.2.5. Analiza innych możliwości wykorzystania karbonizatów z opon samochodowych .....	144
5.2.5.1. Paliwo.....	144
5.2.5.2. Substytut sadzy .....	145
5.2.5.3. Prekursor adsorbentów .....	146
5.2.5.4. Surowiec w procesach metalurgicznych i odlewnictwie.....	146
5.2.5.5. Surowiec dla przemysłu materiałów ogniotrwałych .....	149
5.2.5.6. Składnik węglowej mieszanki koksowniczej.....	149
5.2.5.7. Surowiec do produkcji elektrod dla baterii i ogniw.....	150
5.2.5.8. Inne sposoby .....	151
5.3. Odpadowe drewno impregnowane olejem kreozotowym – ogólna charakterystyka .....	152
5.3.1. Badania pirolizy odpadowego drewna impregnowanego olejem kreozotowym w skali laboratoryjnej .....	155
5.3.2. Piroliza odpadowego drewna impregnowanego olejem kreozotowym w skali przemysłowej .....	158
5.4. Odpady komunalne – informacje ogólne.....	162
5.4.1. Badania pirolizy odpadów komunalnych w skali wielkolaboratoryjnej .....	164
5.5. Paliwa z odpadów – informacja ogólna.....	168
5.5.1. Badania pirolizy paliwa z odpadów w skali wielkolaboratoryjnej.....	170
5.6. ASR – informacja ogólna.....	173
5.6.1. Badania pirolizy ASR .....	174
5.7. Odpadowe jonity – informacja ogólna.....	180
5.7.1. Badania kopirolizy zużytych jonitów w skali przemysłowej .....	181
5.8. Odpady tekstylne – informacja ogólna .....	187
5.8.1. Badania pirolizy odpadów tekstylnych w skali wielkolaboratoryjnej .....	188
5.8.2. Badania aktywacji fizycznej karbonizatu z odpadów tekstylnych .....	192
<b>6. PODSUMOWANIE .....</b>	<b>194</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>198</b>
<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>209</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>211</b>



## CONTENTS:

<b>IMPORTANT SHORTCUTS</b> .....	5
<b>IMPORTANT SYMBOLS</b> .....	6
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	8
<b>2. CIRCULAR ECONOMY</b> .....	10
<b>3. PYROLYSIS</b> .....	16
3.1. Mechanism of waste pyrolysis .....	20
3.2. Mass and energy balance of waste pyrolysis .....	25
3.3. Pyrolysis kinetics of waste .....	32
3.4. Investigations of waste pyrolysis .....	38
3.5. Examples of commercial waste pyrolysis installations .....	42
3.5.1. Standard Gas .....	43
3.5.2. BTG-BTL .....	44
3.5.3. Fortum/Valmet .....	46
3.5.4. Ensyn .....	47
3.5.5. Karlsruhe Institute of Technology (KIT) .....	48
3.5.6. Okadora .....	50
<b>4. CARBONACEOUS ADSORBENTS</b> .....	53
4.1. Introduction to the subject of carbonaceous adsorbents .....	53
4.2. The market of carbonaceous adsorbents .....	59
4.3. Examples of applications of carbonaceous adsorbents .....	61
4.3.1. The use of carbonaceous adsorbents to remove impurities from the gas phase .....	62
4.3.2. The use of carbon adsorbents to remove impurities from the liquid phase .....	65
<b>5. INVESTIGATIONS OF WASTE PYROLYSIS</b> .....	69
5.1. Sewage sludge – general characteristics .....	69
5.1.1. Studies on sewage sludge pyrolysis .....	76
5.1.1.1. Thermogravimetric studies of sewage sludge pyrolysis .....	76
5.1.1.2. Studies of sewage sludge pyrolysis on a large laboratory scale .....	85
5.1.1.3. Co-pyrolysis of sewage sludge in coke oven batteries .....	98
5.1.2. Assessment of the possibility of using char from sewage sludge .....	103
5.1.2.1. Liquid phase adsorption .....	104
5.1.2.2. Gas phase adsorption .....	110
5.2. Used tires – general characteristics .....	116
5.2.1. Thermogravimetric studies on the pyrolysis of used tires .....	119
5.2.2. Research of used tires pyrolysis on a large laboratory scale .....	121

5.2.3. Research on the use of char from used tires for the preparation of carbonaceous adsorbents.....	127
5.2.3.1. Research on adsorptive treatment of wastewater.....	133
5.2.3.2. Tests of mercury removal from flue gases .....	137
5.2.3.3. Attempts to produce extruded carbonaceous adsorbents based on char from used tires .....	140
5.2.4. Evaluation of the possibility of using a char from used tires in the process of iron ore sintering.....	140
5.2.5. Analysis of other possibilities of using char from used tires.....	144
5.2.5.1. Fuel .....	144
5.2.5.2. Carbon black substitute.....	145
5.2.5.3. Adsorbents precursor .....	146
5.2.5.4. Raw material in metallurgy and foundry .....	149
5.2.5.5. Raw material for the refractory industry .....	149
5.2.5.6. The constituent of the coal blend for coke production.....	155
5.2.5.7. Raw material for the production of electrodes for batteries and cells .....	150
5.2.5.8. Other methods .....	151
5.3. Waste wood impregnated with creosote oil – general characteristics.....	152
5.3.1. Waste wood impregnated with creosote oil – pyrolysis investigation in laboratory scale.....	155
5.3.2. Pyrolysis of waste wood impregnated with creosote oil on an industrial scale.....	158
5.4. Municipal solid waste – general information .....	162
5.4.1. Studies of municipal solid waste pyrolysis on a large laboratory scale .....	164
5.5. Solid recovered fuels – general information.....	168
5.5.1. Studies of solid recovered fuel pyrolysis on a large laboratory scale .....	170
5.6. ASR – general information .....	173
5.6.1. Studies of ASR pyrolysis.....	174
5.7. Spent ion exchange resins – general information .....	180
5.7.1. Investigations of spent ion exchange resins pyrolysis in industrial scale .....	181
5.8. Textile wastes – general information .....	187
5.8.1. Investigations of textile waste pyrolysis on a large laboratory scale .....	188
5.8.2. Research on physical activation of char from textile waste .....	192
<b>6. SUMMARY .....</b>	<b>194</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHY .....</b>	<b>198</b>
<b>ABSTRACT (in Polish).....</b>	<b>209</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>211</b>

## NAJWAŻNIEJSZE SKRÓTY

- ACI – (ang. *activated carbon injection*) wtrysk pylistego węgla aktywnego
- AOX – (ang. *adsorbable organohalogens*) adsorbowalne organicznie związane chlorowce
- ASR – (ang. *automotive shredder residue*) lekka frakcja z mechanicznej rozbiórki samochodów
- BTX – (ang. *benzene, toluene, xylenes*) benzen, toluen, ksyleny
- CHP – (ang. *combined heat and power*) produkcja energii elektrycznej i ciepła użytkowego w kogeneracji
- ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu
- CRI – (ang. *coke reactivity index*) indeks reaktywności koksu
- CSR – (ang. *coke strength after reaction*) wytrzymałość poreakcyjna koksu
- DIC – (ang. *differential interferential contrast*) interferencyjny kontrast różnicowy
- EAC – (ang. *extruded activated carbon*) formowany węgiel aktywny
- GAC – (ang. *granular activated carbon*) ziarnowy węgiel aktywny
- GlcNAc – N-acetyloglukozoamina
- GOZ – gospodarka o obiegu zamkniętym
- IChPW – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla
- ISS – (ang. *industrial sewage sludge*) przemysłowy osad ściekowy
- LZO – lotne związki organiczne
- MBP – mechaniczno-biologiczne przetwarzanie
- MSS – (ang. *municipal sewage sludge*) komunalny osad ściekowy
- MurNAc – kwas N-acetylmuraminowy
- OTS – odpadowe tworzywa sztuczne
- PAC – (ang. *powder activated carbon*) pylisty węgiel aktywny
- PAH / WWA – (ang. *polycyclic aromatic hydrocarbons*) wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
- PCB – (ang. *polychlorinated biphenyls*) polichlorowane bifenyle
- PCDD – (ang. *polychlorinated dibenzo-p-dioxins*) polichlorowane dibenzo-p-dioksyny
- PCDF – (ang. *polychlorinated dibenzofurans*) polichlorowane dibenzofurany
- RDF – (ang. *refuse derived fuel*) paliwo z odpadów
- SRF – (ang. *solid recovered fuel*) stałe paliwo wtórne

TDF – (ang. *tyre derived fuel*) paliwo wytworzone z odpadowych opon  
TEQ – (ang. *toxic equivalency*) równoważnik toksyczny  
TGA – (ang. *thermogravimetric analysis*) analiza termogravimetryczna

## NAJWAŻNIEJSZE SYMBOLE

$\alpha$  – stopień konwersji, [-]  
 $\alpha_{Hg}$  – bezwymiarowy stopień adsorpcji par rtęci, [-]  
 $\alpha_{SO_2}$  – bezwymiarowy współczynnik będący ilorazem aktualnej różnicy stężenia wlotowego i wylotowego  $SO_2$ , [-]  
 $d\alpha/dt$  – szybkość procesu izotermicznego, [ $s^{-1}$ ]  
 $f(\alpha)$  – funkcja konwersji reprezentująca przyjęty model reakcji  
 $\beta$  – szybkość ogrzewania, [K/s]  
 $\beta_{NO}$  – stopień redukcji NO, [-]  
 $\lambda$  – średnie przewodnictwo cieplne, [J/(m·s·K)]  
 $\rho$  – gęstość rzeczywista, [ $g/m^3$ ]  
 $\rho_n$  – gęstość nasypowa, [ $g/m^3$ ]  
 $A$  – współczynnik częstotliwości, [ $s^{-1}$ ]  
 $A^a$  – zawartość popiołu w stanie analitycznym, [%<sub>mas.</sub>]  
 $A^d$  – zawartość popiołu w stanie suchym, [%<sub>mas.</sub>]  
 $A_k$  – zawartość popiołu w karbonizacji w stanie suchym, [%<sub>mas.</sub>]  
 $A^r$  – zawartość popiołu w stanie roboczym, [%<sub>mas.</sub>]  
 $C_{fix}$  – zawartość stałej frakcji węglowej po karbonizacji, [%<sub>mas.</sub>]  
 $c_p$  – pojemność cieplna, [J/K]  
 $D_{BET}$  – średnia średnica porów, [nm]  
 $E_A$  – energia aktywacji, [J/mol]  
 $G$  – dynamiczna pojemność adsorbentu względem par rtęci, [ng/kg]  
 $k$  – stała Arrheniusa reakcji pirolizy, [ $s^{-1}$ ]  
 $k(T)$  – stała szybkości reakcji wydzielania się części lotnych

$k_i(T)$  – stała szybkości reakcji wydzielania się i-tej frakcji części lotnych  
 LJ – liczba jodowa, [mg/g]  
 LM – liczba metylenowa, [cm<sup>3</sup>/g]  
 $m_0$  – masa początkowa paliwa, [g]  
 $m_1$  – masa wydzielonych części lotnych, [g]  
 $m_k$  – masa karbonizatu, [g]  
 $m_{k\infty}$  – masa karbonizatu po całkowitym odgazowaniu paliwa, [g]  
 n – rząd reakcji  
 NW – nasiąkliwość wodna, [cm<sup>3</sup>/g]  
 Py – liczba pirolizy, [-]  
 $Q_i^a$  – wartość opałowa w stanie analitycznym, [J/g]  
 $Q_i^r$  – wartość opałowa w stanie roboczym, [J/g]  
 $Q_{s,p}$  – ciepło spalania paliwa, [J/g]  
 $Q_{odg}$  – ciepło odgazowania (pirolizy), [J/g]  
 $Q_{s,k}$  – ciepło spalania karbonizatu, [J/g]  
 $Q_{s,l}$  – ciepło spalania części lotnych, [J/g]  
 r – średnica cząstki, [m]  
 R – uniwersalna stała gazowa, [J/(mol·K)]  
 $R_{SO}$  – stopień rozkładu substancji organicznej osadów ściekowych, [%<sub>mas.</sub>]  
 $S_{BET}$  – powierzchnia właściwa, [m<sup>2</sup>/g]  
 $S_{BET(b)}$  – powierzchnia właściwa określona metodą adsorpcji benzenu, [m<sup>2</sup>/g]  
 t – czas pirolizy, [s]  
 T – temperatura, [K]  
 $V_{BJH}^d$  – całkowita objętość porów o średnicach 1,7÷300 nm obliczona według teorii BJH z desorpcyjnej gałęzi izotermy, [cm<sup>3</sup>]  
 $V^d$  – zawartość części lotnych w stanie suchym, [%<sub>mas.</sub>]  
 $V^{daf}$  – zawartość części lotnych w stanie suchym bezpopiołowym, [%<sub>mas.</sub>]  
 $V_i$  – całkowita ilość i-tej frakcji części lotnych wydzielającej się po czasie t, [g/g]  
 $V_i^*$  – całkowita zawartość i-tej frakcji części lotnych, [g/g]  
 $W^a$  – zawartość wilgoci w stanie analitycznym, [%<sub>mas.</sub>]  
 WM – wytrzymałość mechaniczna, [%<sub>mas.</sub>]  
 $W_t^r$  – zawartość wilgoci w stanie roboczym, [%<sub>mas.</sub>]  
 $x_{0NO}$  – stężenie tlenu azotu w gazach wprowadzanych do reaktora, [%<sub>obj.</sub>]  
 $x_{NO}^*$  – stężenie tlenu azotu na wylocie z reaktora po osiągnięciu stanu stacjonarnego, [%<sub>obj.</sub>]  
 $x_{0SO_2}$  – stężenie wlotowe SO<sub>2</sub>, [%<sub>obj.</sub>]  
 $x_{SO_2}$  – stężenie wylotowe SO<sub>2</sub>, [%<sub>obj.</sub>]  
 $z_T$  – stosunek odgazowania, [g/g]



## 1. WPROWADZENIE

Rozwój gospodarczy prowadzi do poprawy jakości i komfortu życia ludzi, jednak jego skutkiem jest nieustająca degradacja środowiska naturalnego, której przyczyną jest emisja wytwarzanych przez człowieka zanieczyszczeń do atmosfery, wód powierzchniowych i podziemnych oraz gruntu. Coraz większa świadomość społeczeństw co do konieczności ochrony środowiska powoduje, że podejmowane są szeroko zakrojone działania na rzecz ograniczania niekorzystnego wpływu ludzkiej działalności na naturę. Przejawia się to przede wszystkim w ustanawianiu przepisów formalnoprawnych regulujących zasady funkcjonowania poszczególnych dziedzin gospodarki, które z kolei wpływają na konieczność doskonalenia środków technicznych usprawniających produkcję oraz minimalizujących niekorzystne oddziaływanie technologii na otoczenie zewnętrzne.

Życie i działalność człowieka są nierozdzielnie związane z powstawaniem odpadów zarówno bytowych, jak i produkcyjnych. Postęp cywilizacyjny jest przyczyną niepojętego generowania odpadów, czego skutki stają się coraz bardziej dostrzegalne i uciążliwe mimo funkcjonowania coraz bardziej wysublimowanych systemów gospodarki odpadami. Jedną z najnowszych koncepcji, promowanej już praktycznie na całym świecie, jest wprowadzenie w życie tzw. gospodarki o obiegu zamkniętym [1]. Ogólnie mówiąc, idea ta ma polegać na zwiększaniu poziomu recyklingu i ponownego użycia materiałów, co pozwoli zmaksymalizować wykorzystanie wszystkich dostępnych surowców, produktów i odpadów, a to z kolei ma umożliwić oszczędzanie energii i zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery.

Niniejsza monografia koncentruje się na specyficznym, niewielkim wycinku zagadnienia, jakim jest termiczne zagospodarowanie odpadów, a konkretnie na ich pirolizie. Piroliza jako proces termiczny różni się (w uproszczeniu) od innych procesów (spalania i zgazowania) tym, że w jej wyniku z dowolnego paliwa stałego uzyskuje się między innymi produkt stały (karbonizat) oraz olej pirolityczny. Racjonalne użytkowe zagospodarowanie takich produktów pozwala wpisać się tej metodzie przeróbki odpadów w łańcuch działań gospodarki odpadami spójny z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym. Szczególnie trudne, ale dzięki temu stanowiące

duże wyzwanie jest zdefiniowanie możliwości użytecznego zastosowania karbonizatów uzyskiwanych z pirolizy różnych rodzajów odpadów [2, 3]. Zagadnienie to było przedmiotem wielu lat pracy naukowo-badawczej autora niniejszej monografii wraz z zespołem współpracowników i to ono zdominuje znaczącą jej część. Jednak pozostałe kwestie związane z procesem pirolizy odpadów również nie zostaną pominięte.

Zagospodarowanie odpadów z zastosowaniem metod termicznych jest ważną dziedziną każdej rozwiniętej gospodarki. Wszędzie podlega ono szczegółowym, coraz ostrzejszym regulacjom prawnym. Ponieważ prawo – również w zakresie ochrony środowiska – podlega systematycznej ewolucji, autor zasadniczo nie odnosi się do kwestii prawnych dotyczących praktycznej realizacji opisywanych procesów, koncentrując się przede wszystkim na aspektach technicznych analizowanych zagadnień. Niemniej jednak należy mieć świadomość istnienia relacji pomiędzy regulacjami prawnymi (mogą być różne w zależności od lokalizacji) a możliwością praktycznej realizacji konkretnego procesu technologicznego w ramach termicznego przekształcania odpadów, jak również możliwością użytecznego wykorzystania substancji powstałych w procesie kwalifikowanego, termicznego przetworzenia konkretnego odpadu.

W tym miejscu autor chciałby serdecznie podziękować swoim współpracownikom, z którymi przez lata prowadził wspólnie wiele prac badawczych z zakresu pirolizy różnych odpadów. Ich wysiłek w ocenie autora zasługuje na głębokie docenienie i uznanie, czego skromnym wyrazem niech będzie niniejsza monografia.

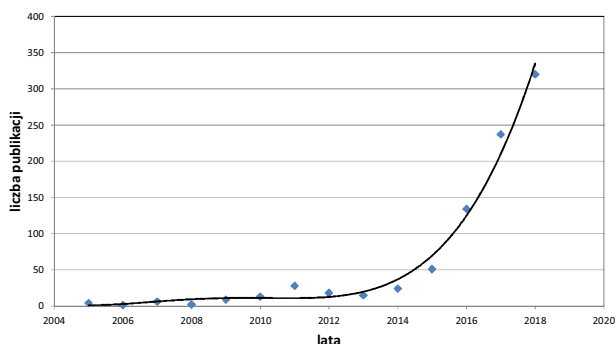
## 2. GOSPODARKA O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

Racjonalne gospodarowanie zasobami materialnymi nie jest ideą nową i było prowadzone (w dużej mierze pod wpływem czynników zewnętrznych wymuszających takie działanie, a nie w wyniku świadomego wyboru ludzi) od początku rozwoju cywilizacji. Oszczędne, wielokrotne wykorzystywanie materiałów i surowców było w dawnych czasach działaniem naturalnym, a wynikało często z braku dostępu do wystarczającej ilości koniecznych do życia zasobów. Obecnie, przy praktycznie nieograniczonych możliwościach eksploracji ziemskich dóbr, występuje pewne sformalizowanie, prawne usankcjonowanie niezbędnych działań i zachowań koniecznych do podjęcia w celu ochrony środowiska naturalnego, zdegradowanego przez ostatnie około 150÷200 lat w sposób dotychczas nienotowany. Działania te są prowadzone pod szyldem tzw. gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ).

Za twórcę pojęcia „gospodarka o obiegu zamkniętym” uważa się najczęściej Kennetha Buildinga, który w swoim eseju [4] podkreślił różnicę pomiędzy tzw. ekonomią otwartą, opartą na praktycznie nieograniczonych zasobach i nieograniczonym popycie, a gospodarką zamkniętą, w której zasoby i popyt są ograniczone. Publikacja ta jest uznawana za pierwowzór zwrotu „gospodarka o obiegu zamkniętym”, który w obecnych czasach staje się dogmatem nie tylko w dziedzinie ochrony środowiska, lecz także w całej gospodarce. Od tego czasu wprowadzanie w życie tej idei zaczęło cieszyć się coraz większym zainteresowaniem i nabierało stopniowego tempa. Przykładem wzrostu zainteresowania ideą gospodarki o obiegu zamkniętym jest liczba przedmiotowych publikacji naukowych w wydawnictwie Elsevier. Dane zaprezentowane na rysunku 2.1 jednoznacznie potwierdzają gwałtowne nasilenie zainteresowania się środowiska naukowego tą tematyką w ostatnich latach.

Wydaje się, że główną przyczyną intensyfikacji działań na rzecz ochrony środowiska – również przez wdrażanie w życie idei gospodarki o obiegu zamkniętym – stały się kwestia emisji do atmosfery tzw. gazów cieplarnianych (między innymi CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, freonów i innych) i powiązany z nią lub nie (na ten temat trwają nieustające spory) efekt ocieplania klimatu [5]. Bez względu na motywacje można przypuszczać, że rzeczywiste wdrożenie w życie tej koncepcji – choć w pewnej

mierze wydaje się ona utopijna – jest wysoce uzasadnione. Jej utopijność może wynikać z ideowej konieczności ograniczenia popytu (a nawet jego zatrzymania na aktualnym poziomie), co wydaje się jednak przy obecnym tempie rozwoju cywilizacji niemożliwe. W swoim założeniu koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym jest z pewnością słuszną, a jej wdrażanie w życie powinno pozwolić przynajmniej na spowolnienie zużywania nowych zasobów, a także ograniczyć istotnie wpływ działalności człowieka na środowisko naturalne.



Rys. 2.1. Liczba publikacji dotyczących gospodarki o obiegu zamkniętym w czasopiśmie wydawnictwa Elsevier (stan na dzień 30 czerwca 2018 roku)

Fig. 2.1. Number of publications on the circular economy published by Elsevier (as of June 30, 2018)

Źródło: Elsevier

Za rozpoczęcie na poziomie europejskim dyskusji dotyczącej wdrażania w życie idei gospodarki o obiegu zamkniętym można uznać opublikowanie przez Komisję Europejską pod koniec 2015 roku projektu pakietu znolizowanych dyrektyw odpadowych [6]. Ustanowił on jasną, ambitną i długoterminową strategię zwiększenia recyklingu i ograniczenia składowania odpadów, proponując jednocześnie konkretne środki likwidacji przeszkód na drodze do poprawy systemów gospodarki odpadami i uwzględnienia różnych sytuacji w tym zakresie w poszczególnych państwach członkowskich. W przedmiotowych materiałach informacyjnych Komisji Europejskiej można przeczytać, że rozpoczyna ona wsparcie transformacji obecnej gospodarki na gospodarkę o obiegu zamkniętym z zastosowaniem szerokiego wachlarza środków, z zachowaniem jakości i dostępności produktów, materiałów i surowców (tak długo, jak to tylko możliwe) przy jednoczesnej minimalizacji wytwarzania odpadów [7].

Ogólna idea gospodarki o obiegu zamkniętym wprowadzana obecnie w życie jest zaprezentowana schematycznie na rysunku 2.2. Można ją w uproszczeniu sprowadzić do trzech działań związanych z wykorzystaniem zasobów, czyli

zmniejszania/optimalizowania ich zużycia, ponownego wykorzystywania oraz powtórnego wprowadzania do obiegu [8]. Należy przy tym pamiętać, że gospodarka o obiegu zamkniętym nie jest koncepcją rozwijaną jedynie w Europie. Staje się ona bardzo popularna na całym świecie, lecz w pierwszej kolejności w krajach o wysokim poziomie rozwoju (Stany Zjednoczone, Kanada, Japonia, Chiny i inne) [9].



Rys. 2.2. Idea gospodarki o obiegu zamkniętym

Fig. 2.2. The idea of a circular economy

Źródło: opracowanie własne

Wiele kluczowych dla rozwoju gospodarki zasobów surowców jest praktycznie na wyczerpaniu. Ciekawym przykładem w kontekście GOZ są fosforyty, będące głównym źródłem fosforu w przyrodzie. Są one podstawowym surowcem do jego pozyskiwania, a także do produkcji nawozów fosforowych. Naturalne fosforyty są nieodnawialnym źródłem fosforu oraz nawozów fosforowych. Systematyczne wyczerpywanie się złóż tych minerałów jest zagrożeniem dla utrzymania produkcji fosforu, a przede wszystkim nawozów fosforowych, co groziłoby załamaniem intensywnej produkcji rolnej, a więc również problemami w żywności. Wprawdzie nowe badania wskazują, że rezerwy fosforytów są większe niż dotychczas szacowano, to jednak prowadzi się intensywne prace badawcze i podejmowane są liczne działania mające na celu wprowadzenie w życie na możliwie dużą skalę recyklingu fosforu [10, 11, 12].

Idea gospodarki o obiegu zamkniętym w swej sformalizowanej formie zaczyna dopiero być wdrażana w życie. Proces jej wdrażania jest wielowątkowy i potrwa wiele lat. Trudno więc w tym momencie przewidywać, jaka będzie skuteczność wprowadzania w życie idei gospodarki o obiegu zamkniętym. Jeżeli gospodarki



najbardziej rozwiniętych regionów świata będą konsekwentnie podążać drogą rozwoju spójną z ideologią GOZ, pozwoli to z pewnością na znaczne wydłużenie dostępności złóż surowców mineralnych niezbędnych dla cywilizacyjnego rozwoju, a przede wszystkim ograniczy negatywny wpływ człowieka na środowisko naturalne.

Wdrażanie idei gospodarki o obiegu zamkniętym może napotykać jednak różne przeszkody, zagospodarowanie odpadów z globalnego punktu widzenia jest bowiem uzależnione od aktualnej sytuacji gospodarczo-politycznej w kluczowych krajach mających największy wpływ na rozwój światowej ekonomii. Na przykład zakaz importu wybranych frakcji odpadów (w tym między innymi tworzyw sztucznych oraz papieru), wprowadzony przez władze Chin w 2017 roku, przyczynił się do poważnych perturbacji dotyczących gospodarowania odpadami na rynku europejskim. Zakaz ten spowodował komplikacje w dotychczasowym globalnym obrocie odpadami, które w znacznych ilościach były wysyłane z innych krajów do Chin (między innymi z USA, UE i Japonii). Odpady te po przetworzeniu trafiały na rynek globalny w postaci nowych produktów. Było to możliwe między innymi dzięki bardzo liberalnemu podejściu chińskich władz do norm środowiskowych, co powodowało, że koszty poddania recyklingowi wybranych odpadów były tam bardzo niskie.

Wspomniany zakaz doprowadził do spadku popytu w UE na makulaturę i odpady z tworzyw sztucznych, gdyż pojawił się problem ze zbytem niektórych asortymentów surowców wtórnych. Paradoksalnie jednak zakaz importu odpadów do Chin może być jednym z motorów napędzających działania w kierunku przechodzenia na gospodarkę o obiegu zamkniętym. Dla takiej transformacji konieczne będzie doskonalenie systemów segregowania odpadów, zwiększanie nakładów na budowę nowoczesnych zakładów recyklingowych, a także dostosowywanie aktualnych lub opracowywanie nowych technologii wykorzystujących odpady pochodzące z recyklingu dla produkcji wyrobów charakteryzujących się wymaganą jakością.

Plany co do wdrażania w życie gospodarki o obiegu zamkniętym są bardzo ambitne, również w odniesieniu do rynku polskiego. Gremia decyzyjne ustalają konkretne wartości koniecznych do osiągnięcia poziomów recyklingu poszczególnych grup odpadów w kolejnych latach [13]. Istnieje jednak trudna do dokładnego określenia maksymalna wartość możliwego do uzyskania poziomu recyklingu i żadne nakazy legislacyjne nie pozwolą na jej przekroczenie. Jakość odpadów pozyskiwanych z recyklingu bardzo często bowiem nie odpowiada wymaganiam jakościowym procesów produkcyjnych, w których odzyskane odpady mają być przetwarzane na użyteczne produkty. Na przykład papier odzyskiwany z odpadów komunalnych charakteryzuje się coraz niższą jakością, dlatego coraz trudniej znajduje nabywców chcących go wykorzystać jako surowiec wtórny. Z makulatury niskojakościowej nie jest możliwe wytworzenie nowego produktu (papieru) o dobrych właściwościach jakościowych [14]. To samo dotyczy innych wydzielanych z odpadów

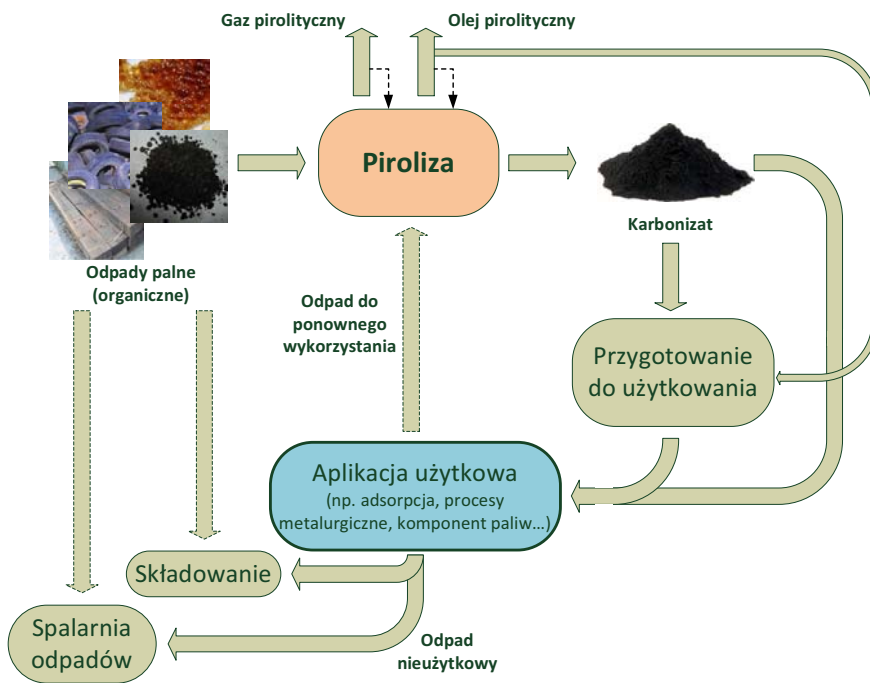
zmieszanych frakcji – szkła, metali (być może w najmniejszym wymiarze), czy też tworzyw sztucznych. Przetworzenie surowców odpadowych na nowe produkty charakteryzujące się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi jest niezwykle trudne, a często wręcz niemożliwe.

Trzeba mieć na uwadze, że wdrażanie w życie koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym będzie także wymagać poniesienia znacznych nakładów finansowych. Uruchamiane są już w kraju różne programy wsparcia finansowego inicjatyw związanych z tą ideą. Takie programy przewidują finansowanie przedmiotowych przedsięwzięć w formie dotacji lub pożyczki [15]. Nie da się jednak oszacować, jakie będą pełne koszty transformacji aktualnego systemu gospodarki odpadami na obieg zamknięty, gdyż nawet ramy tej transformacji są trudne do precyzyjnego zdefiniowania.

Zgodnie z obecnymi trendami i ideą gospodarki o obiegu zamkniętym zagospodarowanie odpadów powinno się odbywać z zachowaniem hierarchicznej struktury postępowania (zapobieganie powstawaniu, ponowne wykorzystywanie, recykling, odzysk oraz unieszkodliwianie) [15]. Spalanie odpadów jest najmniej pożądaną z punktu widzenia GOZ formą ich wykorzystania [16], ale wiele rodzajów odpadów nie nadaje się do zagospodarowania w inny sposób, dlatego spalarnie będą musiały pozostać trwałym elementem łańcucha gospodarki odpadami [16].

Ciekawym wariantem termicznego przekształcania wybranych rodzajów odpadów mogłaby w kontekście GOZ stać się piroliza. Jest to proces termiczny, w którym następuje termochemiczna przemiana substancji organicznych w gazowe, ciekłe i stałe produkty. W zależności od jakości tych produktów może pojawić się możliwość ich dalszego, racjonalnego wykorzystania. Występuje zatem przekształcenie odpadu w materiał użyteczny (produkt), a fakt ten stoi w pełnej zgodności z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym. Koncepcję takiego podejścia zaprezentowano na rysunku 2.3.

Badania nad możliwością wykorzystania pirolizy jako metody przeróbki wybranych rodzajów odpadów w celu pozyskania użytecznych produktów są prowadzone w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym praktycznie na całym świecie. Takie badania były prowadzone z wykorzystaniem takich odpadów jak kompozyty włókien węglowych i włókien szklanych [17, 18, 19], odpady z farm oliwnych [20], odpadowe tworzywa sztuczne z produkcji rolnej [21], odpadowe tworzywa sztuczne pozyskiwane ze składowisk odpadów [22], odpady z przetwórstwa owoców cytrusowych [23], zużyte opony samochodowe [24, 25], odpady z produkcji papieru [26, 27], odpady z produkcji oleju słonecznikowego [28] czy też odpady z produkcji biogazu [29]. Trudno tutaj wymienić wszystkie rodzaje odpadów, jakie mogą być poddawane termicznemu przetwarzaniu z zastosowaniem procesu pirolizy w celu uzyskiwania użytecznych produktów.



Rys. 2.3. Koncepcja pirolizy odpadów jako elementu gospodarki o obiegu zamkniętym

Fig. 2.3. The idea of waste pyrolysis as a part of a circular economy

Źródło: opracowanie własne

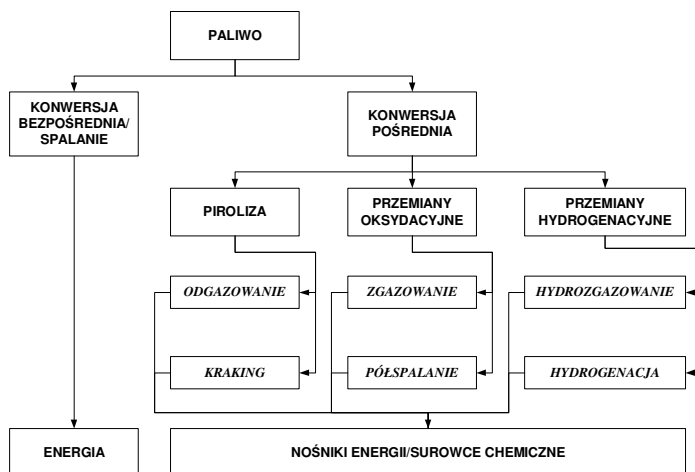
Zagadnienia związane z pirolizą niektórych rodzajów odpadów, prowadzoną w celu oceny możliwości ich przetwarzania na użyteczne produkty, zostaną zaprezentowane w dalszej części monografii. Praktyczne wdrożenie takiego sposobu przeróbki wybranych rodzajów odpadów i użytkowa aplikacja wytwarzanych w tym procesie produktów stały się zgodne z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.

### 3. PIROLIZA

Przemiany fizykochemiczne (konwersja) paliw są procesami, których celem jest transformacja energii chemicznej paliwa w inny rodzaj energii (przemiana bezpośrednia), lub też przemiana paliwa z jednej formy w inną, najczęściej łatwiejszą w dalszym operowaniu (przemiana pośrednia) [30]. Przykładem konwersji bezpośredniej jest spalanie paliwa. Z kolei procesy konwersji pośredniej paliw można podzielić na:

- procesy pirolityczne, w których zasadniczym czynnikiem zachodzących przemian jest ciepło doprowadzane do przetwarzanego paliwa,
- procesy oksydacyjne, w których głównym czynnikiem powodującym przemianę paliwa jest tlen zarówno wolny, jak i związany chemicznie (np. w postaci  $\text{CO}_2$  lub  $\text{H}_2\text{O}$ ),
- procesy hydrogenacyjne, w których głównym czynnikiem powodującym przemianę paliwa jest wodór.

Schematycznie podział procesów konwersji paliw przedstawiono na rysunku 3.1.

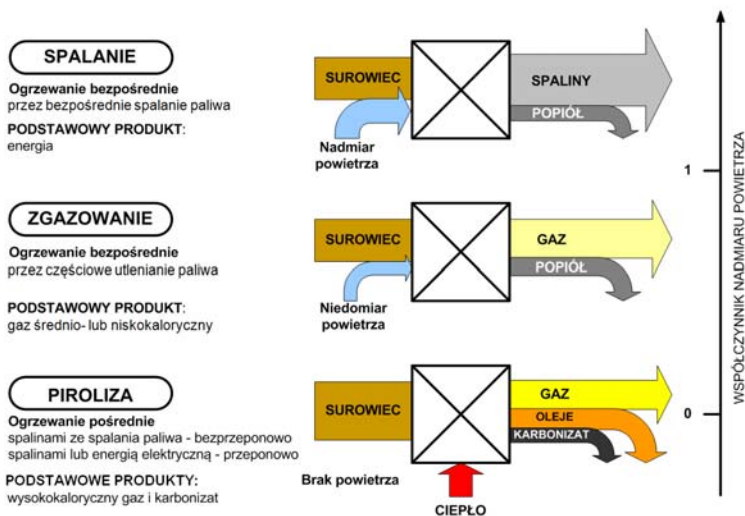


Rys. 3.1. Podział procesów konwersji paliw

Fig. 3.1. Division of fuel conversion processes

Źródło: [30]

Procesy konwersji paliw wykorzystuje się również do termicznego przetwarzania odpadów (konwersję z zastosowaniem wodoru jedynie w ramach badań). Realizowane w praktyce metody termicznego przekształcania odpadów obejmują przede wszystkim ich spalanie, zgazowanie oraz pirolizę. Schemat przedstawiony na rysunku 3.2 ilustruje w uproszczeniu podstawowe cechy tych trzech sposobów termicznego przetwarzania odpadów (a *de facto* wszystkich paliw stałych).



Rys. 3.2. Charakterystyka procesów spalania, zgazowania i pirolizy

Fig. 3.2. Characteristics of combustion, gasification and pyrolysis processes

Źródło: opracowanie własne

Zasadniczą cechą procesu pirolizy paliw stałych (w tym odpadów) jest konieczność doprowadzania ciepła dla podtrzymania procesu konwersji. Ciepło konieczne do przeprowadzenia procesu pirolizy może być przekazywane do konwertowanego paliwa w sposób bezpośredni (tzw. piroliza allotermiczna) lub pośredni (tzw. piroliza autotermiczna). W pierwszym przypadku odbywa się to zwykle za pomocą strumienia gazu beztlenowego (częściej uboższego w tlen) lub stałego nośnika o wysokiej temperaturze, które przez konwekcję i przewodzenie przekazują ciepło do pirolizowanego paliwa. W drugim nośnik ciepła nie kontaktuje się z paliwem, a ciepło jest przekazywane konwertowanemu wsadowi poprzez przeponę (ścianę reaktora) [31].

Słowo „piroliza” pochodzi z języka greckiego (pýr=ogień, lýsis=rozpuszczenie, rozłożenie) i w dosłownym, słowotwórczym ujęciu oznacza rozłożenie czegoś



(w domyśle jakiejś złożonej substancji) za pomocą ognia, a precyzyjniej – ciepła [32]. Obecnie funkcjonuje wiele prostszych lub bardziej złożonych definicji procesu pirolizy. Generalnie można przyjąć, że piroliza to proces degradacji (rozkładu) złożonej cząsteczki związku chemicznego pod wpływem dostatecznie wysokiej temperatury w środowisku beztlenowym [33]. Piroliza jest zatem konwersją termiczną paliw w układzie zamkniętym, a więc bez doprowadzania z zewnątrz dodatkowych substratów (przede wszystkim tlenu), których obecność wpływa na zmianę spektrum uzyskiwanych produktów. W zależności od wysokości temperatury procesu rozróżnia się pirolizę niskotemperaturową (720÷970 K) oraz wysokotemperaturową (1170÷1370 K). W przypadku przeróbki paliw węglowych nazywane są one potocznie odpowiednio wytlewaniem i koksowaniem. Gdy proces ten dotyczy rozkładu paliw stałych jest nazywany odgazowaniem, a w przypadku rozkładu paliw ciekłych bądź gazowych – krakowaniem (krakingiem) [30]. W zależności od szybkości przebiegu procesu rozróżnia się pirolizę powolną/konwencjonalną (szybkości przyrostu temperatury  $<0,3$  K/s), pirolizę szybką (szybkości przyrostu temperatury paliwa  $0,3\div 170$  K/s) oraz pirolizę błyskawiczną (szybkości przyrostu temperatury paliwa  $>170$  K/s). Produkty uzyskane w wyniku pirolizy paliw są wyłącznie wynikiem termicznej destrukcji wsadu i wtórnych reakcji zachodzących pomiędzy związkami chemicznymi powstałymi w trakcie rozpadu surowca.

Zbliżonym do pirolizy, lecz nieco węższym zakresowo pojęciem jest karbonizacja. Według [34] karbonizacja jest procesem wytwarzania materiału o zwiększonej w stosunku do organicznego surowca zawartości węgla, zwykle przez pirolizę (ale niekoniecznie), kończącym się powstaniem praktycznie czystej pozostałości węglowej, prowadzonym w temperaturach do około 1570 K. Karbonizat jest produktem karbonizacji naturalnego lub syntetycznego materiału, który nie przeszedł przez stan plastyczny podczas procesu obróbki termicznej (przez stan plastyczny przechodzi mieszanka węglowa poddawana koksowaniu). Pomimo że pojęcia karbonizacji i pirolizy nie są w pełni tożsame, to w praktyce są często zamiennie stosowane dla nazwania procesów termicznej przeróbki paliw w warunkach beztlenowych.

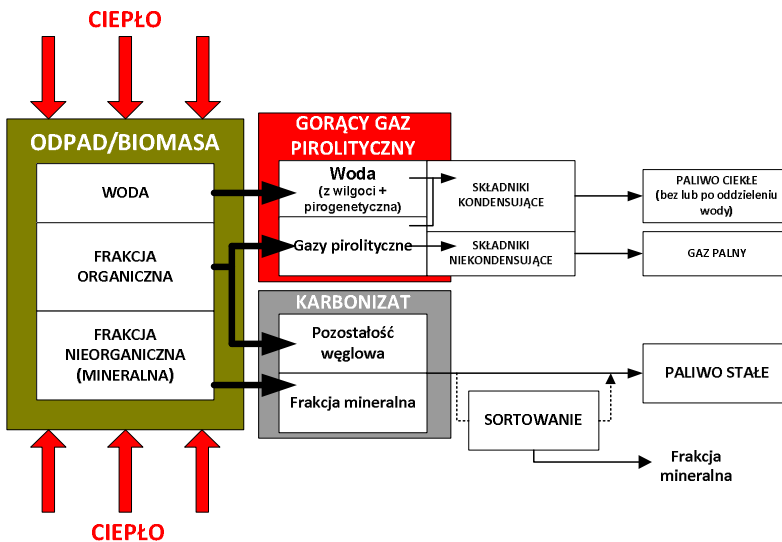
Realizowane w praktyce przemysłowej pirolityczne procesy termicznej przeróbki odpadów przebiegają najczęściej przy niewielkim udziale powietrza. Prowadzi to w rezultacie do częściowego zgazowania, a nie czystej pirolizy wsadu. W literaturze procesy te bywają określane jako „quasi-pirolityczne” [35, 36]. W takim przypadku można przyjąć, że absolutna piroliza przebiega jedynie w wewnętrznej strefie złoża przetwarzanego materiału, do której penetracja wolnego tlenu jest utrudniona, co występuje szczególnie w reaktorach ze złożem stałym.

Produktami pirolizy paliw stałych (w tym odpadów) są najczęściej:

- gaz pirolityczny, zawierający zwykle  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , pył i inne śladowe zanieczyszczenia,
- ciekła frakcja wodno-smołowo-olejowa,
- karbonizat, zawierający również składniki nieorganiczne przetwarzanego paliwa.

Schematycznie ideę procesu pirolizy biomasy i odpadów (a *de facto* wszystkich paliw) prezentuje rysunek 3.3.

Na skład i uzysk produktów pirolizy odpadów wpływa wiele czynników. W pierwszym rzędzie o właściwościach produktów decyduje rodzaj poddanego pirolizie odpadu. Dodatkowo o jakości i ilości powstających produktów decydują liczne parametry, w tym między innymi rodzaj i konfiguracja reaktora (prawdopodobnie najszerszy wachlarz możliwych rozwiązań konstrukcyjnych wśród procesów termicznych), sposób przygotowania wsadu, rozmiar cząstek, czas przebywania paliwa w reaktorze, sposób ogrzewania, temperatura procesu czy też czas przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie wysokiej temperatury [37].



Rys. 3.3. Idea pirolitycznego rozkładu biomasy i odpadów

Fig. 3.3. The idea of a pyrolytic decomposition of biomass and waste

Źródło: opracowanie własne

Piroliza (jako proces fizykochemiczny, a nie technologia) jest fundamentalnym elementem wszystkich przemian termicznych paliw stałych, gdyż inicjuje zachodzenie konwersji termochemicznej paliwa, także w procesach zgazowania i spalania. Jest ona pierwszym etapem rozkładu paliwa i decyduje o przebiegu

dalszych reakcji chemicznych zachodzących zarówno w fazie homogenicznej, jak i heterogenicznej [31].

### 3.1. Mechanizm pirolizy odpadów

Wpływ warunków procesowych pirolizy na przebieg i efekty tego procesu jest niezwykle istotny. Niższe temperatury konwersji oraz dłuższe czasy przebywania lotnych produktów rozkładu w reaktorze skutkują większymi uzyskami karbonizatu. Wysokie temperatury i krótkie czasy przebywania lotnych produktów pirolizy w strefie wysokiej temperatury sprzyjają z kolei wzrostowi stopnia konwersji paliwa (większe uzyski produktów ciekłych i gazowych). Dla przykładu w tabeli 3.1 przedstawiono zmiany uzysków produktów pirolizy drewna podczas jego konwersji w różnych warunkach procesowych [37].

Tabela 3.1

Typowe uzyski produktów pirolizy drewna dla różnych sposobów prowadzenia procesu [37]

Rodzaj pirolizy	Warunki procesu	Uzysk produktów		
		Fracja ciekła	Karbonizat	Gaz
Piroliza szybkościowa	umiarkowana temperatura (820±970 K), krótki czas przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie konwersji	75% <sub>mas.</sub>	12% <sub>mas.</sub>	13% <sub>mas.</sub>
Piroliza powolna (karbonizacja)	niska temperatura (<820 K), bardzo długi czas przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie konwersji	30% <sub>mas.</sub>	35% <sub>mas.</sub>	35% <sub>mas.</sub>

Określenie jednoznacznego mechanizmu pirolizy w odniesieniu do wszystkich typów odpadów jest właściwie niemożliwe. Odpady stanowią bowiem niezwykle zróżnicowaną pod względem rodzajów substancji chemicznych grupę materiałów. Mechanizm pirolizy różnych odpadów jest przedmiotem wielu prac badawczo-naukowych [38, 39, 46]. Dotyczą one zwykle odpadów o możliwie jednorodnej kompozycji, dla których można (z lepszym lub gorszym statystycznym przybliżeniem) określić chemiczną strukturę substancji, z której zbudowany jest dany odpad (np. dla odpadów gumowych lub odpadowych tworzyw sztucznych). Nie jest to możliwe w przypadku odpadów wielomateriałowych (np. odpadów komunalnych).

Najprościej jest próbę przedstawienia mechanizmu pirolizy rozpocząć od opisu pirolitycznego rozkładu drewna (który będzie odpowiadać *de facto* także przemianom zachodzącym podczas pirolizy drewna odpadowego). Mechanizm pirolizy drewna prowadzonej przy niskich szybkościach nagrzewania – a więc np. w warunkach

powszechnie stosowanych w układach produkcyjnych węgla drzewnego – obejmuje następujące stadia:

- przy wzroście temperatury drewna od 420 do 440 K następuje wydzielanie się wody niezwiązanej chemicznie z organiczną materią drewna (woda zaadsorbowana),
- przy dalszym wzroście temperatury od 520 do 540 K następuje wydzielanie się wody związanej chemicznie w strukturze celulozy oraz wydzielanie się  $\text{CO}_2$ , CO i małych ilości kondensujących par kwasu octowego i metanolu; zaczynają również wydzielać się małe ilości smoły drzewnej,
- powyżej 540÷550 K proces nabiera charakteru egzotermicznego, następuje silne wydzielanie metanolu, kwasu octowego, acetonu, lżejszych węglowodorów, smoły drzewnej i małych ilości wodoru; zmniejsza się ilość wydzielanego  $\text{CO}_2$  i CO,
- w temperaturze powyżej 670 K następuje aromatyzacja pozostałej materii organicznej, w wyniku której tworzą się warstwy quasi-grafitowe; przemiana drewna w węgiel drzewny (karbonizat) jest praktycznie zakończona.

Całościowo proces pirolizy drewna (tzw. sucha destylacja) jest uważany za proces heterogeniczny z częścią oddziaływań drugorzędowych i wewnątrzcząsteczkowych przeszerogowań wpływających na jego złożoność. Uważa się, że podczas pirolizy drewna powstają takie same produkty, jakie powstałyby podczas rozdzielnego termicznego rozkładu jego trzech głównych składników – celulozy, hemicelulozy i ligniny. Ich rozkład przebiega w różnych temperaturach: hemiceluloza – 470÷530 K, celuloza – 510÷620 K, lignina – 550÷770 K. Przebieg rozkładu zależy również od atmosfery reakcji, ciśnienia i składu materiału wyjściowego. Z reguły zwiększanie ciśnienia i niskie szybkości nagrzewania skutkują zwiększeniem wydajności karbonizatu (w tym przypadku węgla drzewnego).

Generalnie można przyjąć, że mechanizmy pirolizy biomasy oraz odpadów organicznych o charakterze naturalnym będą podobne do mechanizmu pirolizy węgla. Głównymi grupami funkcyjnymi występującymi w strukturze chemicznej biomasy są grupy:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COC}-$ ,  $-\text{OCH}_3$ , mostki C–C w pierścieniach alicyklicznych oraz pojedyncze pierścienie aromatyczne. W procesie równoczesnego rozkładu (pirolizy) poszczególnych składników biomasy będzie następować pękanie najsłabszych energetycznie wiązań z powstaniem wolnych rodników (w szczególności chodzi tu o  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$  i  $\text{CH}_2^\cdot$  z mostków C–C, O i CO z mostków eterowych oraz rodniki arylowe zawierające jeden pierścień). Szybkie reakcje rekombinacji rodników (reakcje wtórne) prowadzić będą do tworzenia się CO,  $\text{CO}_2$ , małowcząsteczkowych gazowych węglowodorów i wody, a fragmenty pierścieniowe po rekombinacji z rodnikiem wodorowym lub tlenowym będą destylować jako smoła o średniej masie cząsteczkowej, ale o dużej zawartości tlenu

(wysoka zawartość tlenu jest charakterystyczną cechą biomasy; w przypadku różnych rodzajów odpadów zawartość tlenu może wahać się w dość dużym przedziale, co nie pozostanie bez wpływu na mechanizm zachodzących przemian). Podobnie jak dla węgla główne reakcje będą obejmować również kraming połączeń mostkowych, alifatycznych oraz tlenowych, reakcje wodorodonorowe i utworzenie małowcząsteczkowych węglowodorów i wody, rekombinację i stabilizację rodników oraz polimeryzację i utworzenie smoły, a także reakcje polikondensacji, kopolimeryzacji z utworzeniem koksu oraz wydzieleniem wodoru i tlenków węgla. Odmienne od węgla budowa chemiczna biomasy determinuje ilość i jakość powstających produktów. W przypadku pirolizy drewna w temperaturze 790 K (według testu Fischera) powstaje więcej produktów ciekłych z większym udziałem wody pirogenetycznej oraz gazu pirolitycznego, a mniej karbonizatu w porównaniu z węglem [40, 41].

W porównaniu z gazem z pirolizy węgla gaz z termicznego rozkładu drewna zawiera mniej wodoru i mniej węglowodorów nienasyconych, a jednocześnie więcej węglowodorów nasyconych oraz tlenków węgla. Równocześnie w lotnych produktach niskotemperaturowego odgazowania drewna (biomasy) występują związki chemiczne nietypowe dla produktów pirolizy węgla, np. kwas octowy.

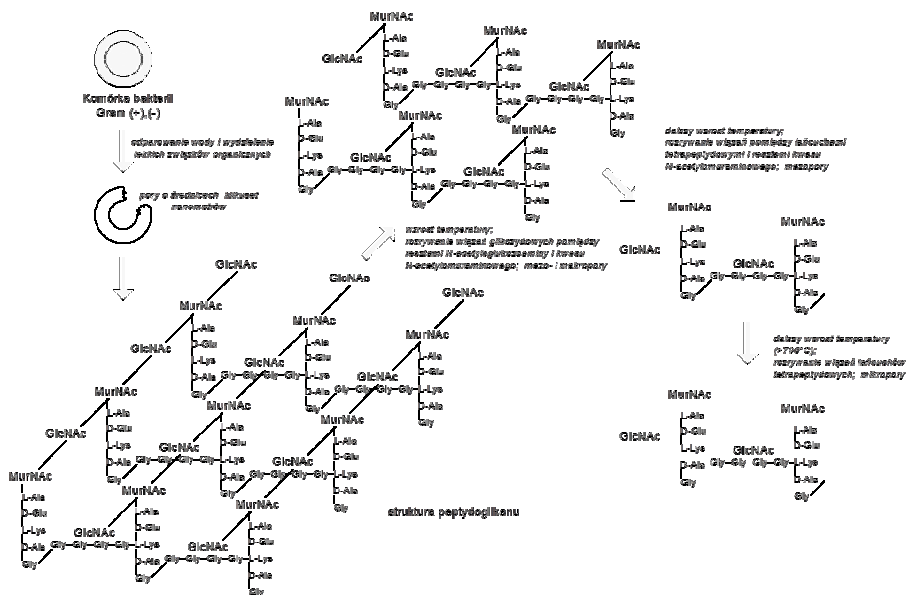
Piroliza odpadów komunalnych o charakterze biomasy (drewno odpadowe, papier, tektura itp.) będzie przebiegać podobnie do beztlenowej termicznej konwersji drewna. Natomiast w przypadku tworzyw sztucznych o charakterze polimerów polietylenowych głównymi pośrednimi produktami reakcji pirolizy będą grupy etenowe, etylowe i wodór. Inne tworzywa będą dawać, jako pośrednie produkty reakcji pirolizy, grupy chemiczne stanowiące podstawową jednostkę strukturalną monomeru danego tworzywa. W każdym przypadku będą również powstawać struktury o charakterze wodorodonorowym. Najbardziej niebezpieczne w procesach termicznego przetwarzania są odpady organiczne zawierające halogeny, np. PCV, PCB, czy też tworzywa sztuczne zawierające retardanty płomienia, bazujące na związkach chloru i bromu. W takim przypadku zastosowanie niewłaściwej technologii konwersji termicznej tych odpadów może spowodować zagrożenie emisją polihalogenodibenzodioksyn i polihalogenodibenzofuranów [42].

Złożoność przemian termicznych materii organicznej odpadów (mechanizmu pirolizy) można przedstawić na przykładzie pirolizy osadów ściekowych. W publikacji [43] zaproponowano model zmian struktury porowatej osadów ściekowych podczas ich pirolitycznej konwersji. Model ten zakłada, że fizyczna struktura karbonizatu jest pochodną pierwotnej struktury wyjściowego materiału bakteryjnego zawartego w osadzie czynnym. Można przypuszczać, że założenie to jest właściwe w przypadku, gdy zasadniczą część frakcji organicznej osadu ściekowego pochodzi od flory bakteryjnej osadu czynnego. Typowe bakterie aerobowe (tlenowe)

heterotroficzne (cudzożywne) występujące w osadzie czynnym to między innymi *Escherichia coli* (Gram(-)), *Pseudomonas* (Gram(-)), *Salmonella* (Gram(-)), *Flavobacterium* (Gram(-)), *Bacillus* (Gram(-)), *Arthrobacter* (Gram(+)), *Staphylococcus* (Gram(+)) i *Streptococcus* (Gram(+)). Bakterie są organizmami o mikroskopijnych rozmiarach – 0,2÷80 µm. Porowatą, mocną ścianę większości bakterii – oprócz *Archea* i *Mycoplasmatales* – tworzy liniowy polimer – peptydoglikan, mureina lub mukopeptyd zbudowany z naprzemiennie ułożonych reszt N-acetyloglukozoaminy (GlcNAc) i kwasu N-acetylmuraminowego (MurNAc), połączonych wiązaniem β1,4-glikozydowym. Do cząsteczek kwasu MurNAc dołączone są łańcuchy tetrapeptydowe (L-alanina, kwas D-glutaminowy, kwas diaminopimelinowy lub L-lizyna i D-alanina). Tetrapeptydy sąsiednich łańcuchów peptydoglikanu są połączone poprzecznymi mostkami peptydowymi. Błona komórkowa bakterii Gram(+) charakteryzuje się grubością 20÷80 nm i jest złożona z kilkudziesięciu warstw peptydoglikanu. Peptydoglikan stanowi 50÷90%<sub>mas.</sub> składników ściany komórkowej tych bakterii (reszta to kwasy tejchajowe, kwasy tejchuronowe, polisacharydy i białka). Bakterie Gram(-) charakteryzują się błoną peptydoglikanową o grubości 8÷11 nm, otoczoną zewnętrzną warstwą złożoną z lipopolisacharydów i białek. Peptydoglikan stanowi 5÷20%<sub>mas.</sub> składników ściany komórkowej bakterii Gram(-).

Komórki bakterii mają przeważnie kształt kulisty, cylindryczny lub spiralny. Proponowany przez autorów publikacji [43] model kształtowania się struktury porowatej podczas pirolizy osadów ściekowych zakłada, że sucha bakteria stanowi małą sferę otoczoną grubą, sztywną mureinową warstwą (rysunek 3.4).

We wstępnej fazie nagrzewania osadów ściekowych następuje odparowanie wody i małych cząsteczkowych związków organicznych, co powoduje rozrywanie ścian komórkowych i jest przyczyną powstania porów o średnicach rzędu setek nanometrów (makroporów). Podczas dalszego wzrostu temperatury następuje rozrywanie wiązań glikozydowych pomiędzy GlcNAc i MurNAc. Pomędzy fragmentami ściany komórkowej o grubości wynoszącej kilkadziesiąt nanometrów powstają makro- i mezopory. Gdy temperatura jest dostatecznie wysoka, pękają wiązania pomiędzy MurNAc a łańcuchami tetrapeptydowymi. Łańcuchy peptydowe o długości kilku nanometrów splątują się, tworząc pory o średnicach kilku-, kilkunastu nanometrów (mezopory). Gdy temperatura pirolizy przekracza 970 K, zostają zerwane wiązania łańcuchów tetrapeptydowych i powstają pory o średnicach ułamków nanometrów (mikropory).



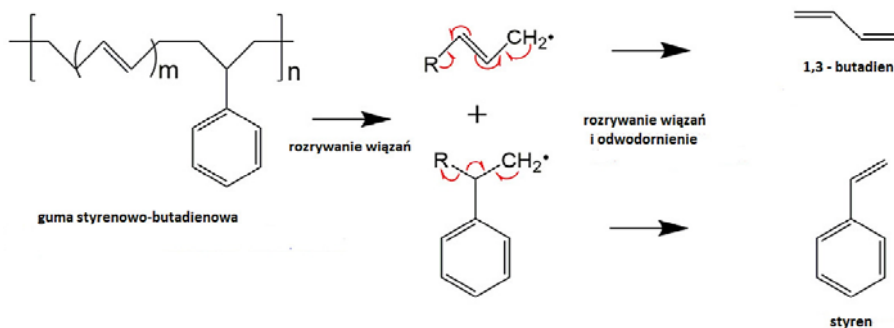
Rys. 3.4. Schemat kształtowania się struktury porowatej podczas pirolizy osadów ściekowych

Fig. 3.4. Scheme of the formation of the porous structure during the pyrolysis of sewage sludge

Źródło: [43]

Innym przykładem próby określenia mechanizmu pirolizy konkretnego odpadu mogą być badania pirolitycznego rozkładu gumy ze zużytych opon rowerowych [44]. Opony rowerowe są zwykle zbudowane z trzech rodzajów gumy – naturalnej, styrenowo-butadienowej oraz butylowej. Podczas pirolizy zużytych opon rowerowych następuje depolimeryzacja łańcuchów polimerów i powstają różne wolne rodniki monomerów, podlegające dalszym złożonym reakcjom chemicznym. Autorzy publikacji [44] opisują prawdopodobne modele pirolizy poszczególnych rodzajów gumy będących komponentami opon rowerowych. Tutaj jedynie dla przykładu zostanie omówiony mechanizm pirolizy gumy styrenowo-butadienowej. W trakcie pirolizy tego polimeru następuje wolnorodnikowa reakcja rozszczepienia jego wiązań chemicznych. Głównymi produktami tej reakcji są rodnik 2-butenylowy oraz rodnik fenyloizopropylowy. Przez dalsze rozszczepienie wiązań i reakcje odwodornienia z rodnika 2-butenylowego powstaje 1,3-butadien. Jednocześnie z rodnika fenyloizopropylowego w wyniku zachodzącego rozrywania wiązań i odwodornienia tworzy się styren. Ze styrenu znajdującego się w fazie gazowej w strefie reakcji

wtórnych mogą powstawać inne pochodne związki aromatyczne, np.  $\alpha$ -metylostyren, izopropylbenzen i inne pochodne benzenu. Opisany mechanizm pirolizy gumy styrenowo-butadienowej przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Prawdopodobny mechanizm pirolizy gumy styrenowo-butadienowej

Fig. 3.5. Possible mechanism of styrene-butadiene rubber pyrolysis

Źródło: [44]

Jak już wspomniano, określenie rzeczywistych mechanizmów pirolizy odpadów wieloskładnikowych jest niezwykle trudne. Prawdopodobne mechanizmy pirolitycznego rozkładu konkretnych substancji odpadowych (najczęściej jednoskładnikowych) są opisywane w licznych publikacjach naukowych prezentujących nowe wyniki badań z tego obszaru wiedzy [45, 46]. Coraz doskonalsze narzędzia badawcze (np. jednoczesna analiza termiczna (STA)) pozwalają na jeszcze bardziej precyzyjne ich określanie i następuje ciągły postęp w poznawaniu tych mechanizmów. Jednak zbiór substancji odpadowych jest niezwykle bogaty i z pewnością na tym polu jest jeszcze wiele do zrobienia.

### 3.2. Bilans masy i energii procesu pirolizy odpadów

Ażeby dokonać bilansu masowego i pierwiastkowego procesu pirolizy, muszą być znane następujące wielkości:

- na wejściu do układu pirolizy:
  1. ilość paliwa doprowadzana do procesu pirolizy  $m_B$
  2. skład pierwiastkowy paliwa  $\Sigma e_B$
  3. ilość gazu inertnego (o ile jest doprowadzany)  $m_{Vm}$
  4. skład pierwiastkowy gazu inertnego  $\Sigma e_{Vm}$



- na wyjściu z układu pirolizy:
 

5. ilość wytwarzanego gazu suchego	$m_V$
6. skład pierwiastkowy wytwarzanego gazu suchego	$\Sigma e_V$
7. ilość wilgoci w wytwarzanym gazie	$m_{D(V)}$
8. skład pierwiastkowy wilgoci	$\Sigma e_{D(V)}$
9. ilość wytwarzanych frakcji smołowych i olejowych	$m_T$
10. skład pierwiastkowy frakcji olejowych i smołowych	$\Sigma e_T$
11. ilość wytwarzanego karbonizatu	$m_S$
12. skład pierwiastkowy karbonizatu	$\Sigma e_S$
13. ilość wytwarzanych pyłów lotnych	$m_F$
14. skład pierwiastkowy pyłów lotnych	$\Sigma e_F$

Znając powyższe wielkości, można napisać ogólne równanie bilansu masowego procesu pirolizy:

$$\sum_{i=1}^{i=n} m_{zi} = m_B + m_{Vm} = \sum_{i=1}^{i=n} m_{ai} = m_V + m_{D(V)} + m_T + m_S + m_F \quad (3.1)$$

podczas gdy bilans pierwiastkowy procesu przyjmuje następującą formę:

$$\sum_{i=1}^{i=n} e_{zi} = \sum e_B + \sum e_{Vm} = \sum_{i=1}^{i=n} e_{ai} = \sum e_V + \sum e_{D(V)} + \sum e_T + \sum e_S + \sum e_F \quad (3.2)$$

Najważniejsze bilanse pierwiastków przygotowywane dla procesów pirolizy paliw to bilanse masy węgla, wodoru oraz tlenu. Jeżeli bilanse te są niewłaściwe, należy je skorygować. Przy starannie przeprowadzonych pomiarach granica błędu przy wyznaczaniu bilansu węgla wynosi zazwyczaj 2÷3%<sub>omas.</sub>

Jak już wiadomo, rozkład termiczny w warunkach beztlenowych stałej substancji organicznej (paliwa) skutkuje tworzeniem się surowego gazu pirolitycznego. Intensywność wydzielania się gazu pirolitycznego podczas rozkładu paliwa zależy przede wszystkim od jego budowy chemicznej, szybkości nagrzewania, temperatury końcowej konwersji i czasu przebywania paliwa w tej temperaturze. Po dostatecznie długim czasie przebywania paliwa w stałej temperaturze następuje wydzielenie się pewnej określonej, stałej dla konkretnego paliwa ilości lotnych produktów rozkładu. Stan ten jest nazywany odgazowaniem zupełnym (osiągniętym w danej końcowej temperaturze konwersji). Nie jest to stan pełnego pirolitycznego rozkładu substancji organicznej paliwa. Maksymalne odgazowanie próbki paliwa zachodzi wtedy, gdy wszystkie związki organiczne wchodzące w jego skład ulegną rozkładowi. Maksymalnie możliwy pirolityczny rozkład substancji organicznej paliwa jest nazywany odgazowaniem całkowitym [47]. Stan odgazowania zupełnego dla różnych paliw jest osiągany w różnych temperaturach końcowych, zwykle mieszczących się w przedziale 770÷1170 K. Pozostałością po rozkładzie termicznym paliwa jest karbonizat, składający się z części organicznej (w przypadku odgazowania

całkowitego głównie pierwiastkowego węgla) oraz części mineralnych, których skład, wskutek obróbki termicznej, również może ulec zmianie w porównaniu ze składem pierwotnym.

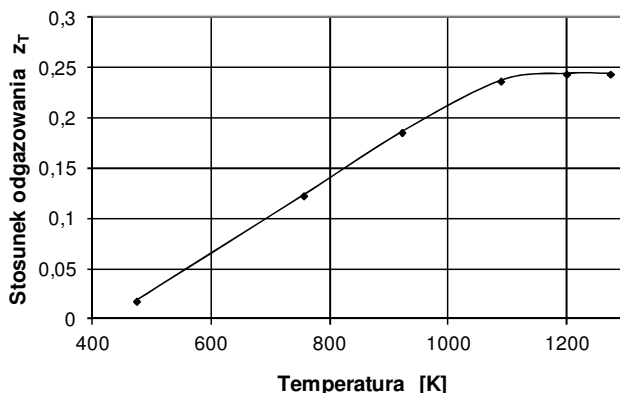
Miarą stopnia odgazowania substancji jest tzw. stosunek odgazowania  $z_T$ , zdefiniowany jako iloraz masy części lotnych wydzielonych podczas rozkładu paliwa oraz masy początkowej paliwa:

$$z_T = \frac{m_1}{m_0} = \frac{m_0 - m_k}{m_0} \quad (3.3)$$

gdzie:  $m_1$  – masa wydzielonych części lotnych,  $m_0$  – masa początkowa paliwa,  $m_k$  – masa karbonizatu. Stosunek ten określa względny ubytek masy paliwa w odniesieniu do jego początkowej masy. Ponieważ ubytek masy części lotnych jest określany przez pomiar masy pozostałego po konwersji karbonizatu, większą wartość praktyczną ma drugi człon wzoru (3.3). W praktyce dla nazwania stosunku odgazowania używa się również innych określeń, np. stopień konwersji lub stopień rozkładu. Trzeba również zaznaczyć, że konwersja substancji organicznej (paliwa) może być również określana przez stosunek odgazowania zupełnego:

$$z_T = \frac{m_0 - m_k}{m_0 - m_{k\infty}} \quad (3.4)$$

gdzie:  $m_1$ ,  $m_0$ ,  $m_k$  – jak we wzorze (3.3),  $m_{k\infty}$  – masa karbonizatu po całkowitym odgazowaniu paliwa. W tym przypadku określony jest względny ubytek części lotnych paliwa w odniesieniu do ich maksymalnej zawartości w paliwie. Na rysunku 3.6 przedstawiono przykład zmian stosunku odgazowania (określonego według wzoru (3.3)) dla odpadów komunalnych w funkcji temperatury.



Rys. 3.6. Zmiany stosunku odgazowania odpadów komunalnych w funkcji temperatury

Fig. 3.6. Changes in the degassing ratio of municipal waste as a function of temperature

Źródło: [47]

Znajomość zależności stosunku odgazowania paliwa od temperatury pozwala określić ilość części lotnych uwalnianych podczas termicznego rozkładu paliwa w poszczególnych stadiach procesu pirolizy, a więc dla dowolnej końcowej temperatury konwersji. Poza temperaturą istotną rolę w procesie odgazowania odgrywa również szybkość jego nagrzewania. Jednak w praktyce zależność stosunku całkowitego odgazowania od temperatury dostarcza informacji wystarczających dla obliczeń przebiegu procesu rozkładu pirolitycznego paliwa. Informacje te pozwalają na dokonanie bilansu masowego rozkładu termicznego paliwa w określonej temperaturze z uwzględnieniem wyłącznie dwóch produktów pirolizy – karbonizatu i surowego gazu pirolitycznego. W wielu przypadkach jest to wystarczające dla zbilansowania instalacji. Dotyczy to instalacji, w których surowy gaz pirolityczny jest w całości spalany, bez pośredniego wydzielania z niego frakcji ciekłych. W przypadkach gdy surowy gaz pirolityczny jest poddawany chłodzeniu i wydzielana jest z niego frakcja wodno-smołowo-olejowa, informacje na temat ilości frakcji ciekłej pochodzą najczęściej z badań eksperymentalnych. Jest to szczególnie charakterystyczne dla odpadów, gdyż w ich przypadku (ze względu na bardzo złożony, często nieokreślony skład) zamodelowanie składu gazu pirolitycznego i pośrednio określenie ilości związków kondensujących jest bardzo trudne. Trzeba jednak powiedzieć, że takie próby są podejmowane.

Oprócz omówionego powyżej stosunku odgazowania, czy też stopnia konwersji paliw, ważna w przypadku bilansowania procesu pirolizy jest również znajomość właściwości termicznych i fizycznych części lotnych oraz karbonizatu. Najważniejszymi z tych właściwości są entalpia chemiczna i entalpia fizyczna. W termodynamice klasycznej używa się wartości opałowej jako miary entalpii chemicznej paliwa, jednak jej wyznaczenie wymaga znajomości składu pierwiastkowego paliwa, co jest utrudnione z powodu niejednorodności składu odpadów. W tym przypadku łatwiejsze jest zastosowanie ciepła spalania, ponieważ parametr ten można wyznaczyć przez bezpośredni pomiar. Poznanie wartości ciepła spalania części lotnych oraz karbonizatu jest istotne z punktu widzenia bilansowania procesów termicznej przeróbki paliw. Ciepło spalania karbonizatu ( $Q_s$ ) można wyznaczyć przez spalenie go w tzw. naczyniu kalorymetrycznym. Wartość ciepła spalania zależy od elementarnego składu paliwa, ilości popiołu oraz ilości wilgoci w nim zawartej. Wyznaczenie ciepła spalania części lotnych nie jest niestety możliwe za pomocą tak prostego pomiaru. Można jednak określić wartości entalpii części lotnych z bilansu energii odgazowanej próbki paliwa. Bilans ten dla jednostkowej masy paliwa można przedstawić następująco:

$$Q_{s,p} + Q_{odg} = (1 - z_T) \cdot Q_{s,k} + z_T \cdot Q_{s,l} \quad (3.5)$$

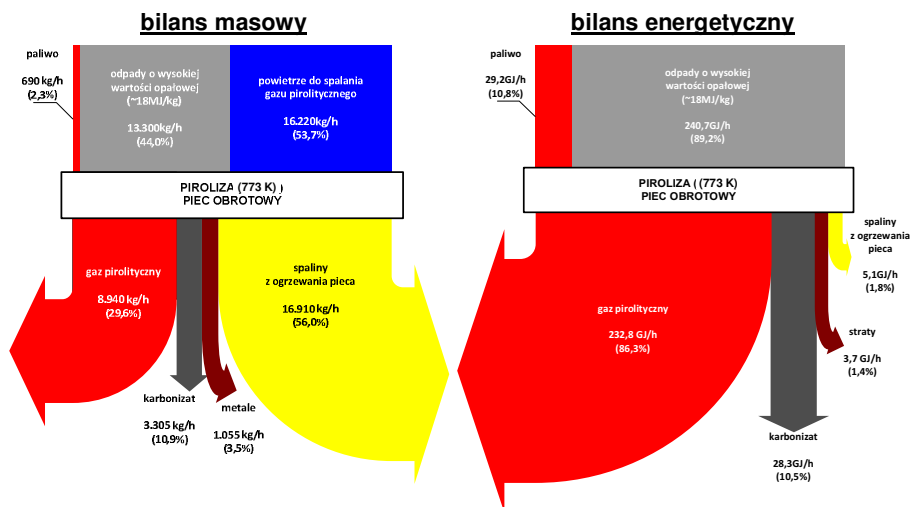
gdzie:  $Q_{s,p}$  – ciepło spalania paliwa [kJ/kg],  $Q_{odg}$  – ciepło odgazowania (całkowite ciepło dostarczone do paliwa) [kJ/kg],  $z_T$  – stosunek odgazowania [-],  $Q_{s,k}$  – ciepło spalania karbonizatu [kJ/kg],  $Q_{s,l}$  – ciepło spalania części lotnych [kJ/kg]. Równanie (3.5) pozwala określić wartości ciepła spalania części lotnych ( $Q_{s,l}$ ) na podstawie znajomości pozostałych parametrów. Wartość ciepła odgazowania można wyznaczyć przy wykorzystaniu analizy termicznej. Wartości tej nie można jednak utożsamiać z całkowitym ciepłem dostarczanym do procesu pirolizy (jest to formalnie najmniejsza ilość ciepła niezbędna dla rozłożenia paliwa do określonego poziomu stosunku odgazowania, a więc nie uwzględnia ona wszelkich potencjalnych strat). Ponieważ analiza dostępnych wartości ciepła reakcji odgazowania ( $Q_{odg}$ ) wskazuje, że stanowią one tylko kilka procent wartości ciepła spalania paliw, więc można przybliżoną wartość ciepła spalania części lotnych obliczyć z uproszczonego wzoru:

$$Q_{s,l} = \frac{Q_{s,p} - (1 - z_T) \cdot Q_{s,k}}{z_T} \quad (3.6)$$

Podobnie jak w przypadku opisanych wcześniej zagadnień bilansowania masowego trzeba stwierdzić, że powyższe zależności dotyczą procesu pirolizy, w której uzyskuje się wyłącznie karbonizat i surowy gaz pirolityczny. Mogą więc być one użyteczne dla bilansowania instalacji, w których surowy gaz pirolityczny jest w całości spalany.

Jako przykłady bilansów procesu pirolizy przedstawione zostaną bilans masowy i energetyczny tzw. pirolizy zintegrowanej [48] oraz teoretyczny bilans instalacji wytwarzania karbonizatów z osadów ściekowych [49]. Koncepcja pirolizy zintegrowanej polega na połączeniu systemu pirolizy odpadów z funkcjonującymi instalacjami energetycznymi wykorzystującymi paliwa kopalne. Ma ona następujące zalety: niskie koszty kapitałowe i operacyjne, wykorzystanie istniejącej infrastruktury technicznej, prostotę projektowania, wysoką wydajność konwersji energii, odzysk cennych surowców (metali żelaznych i nieżelaznych oraz produktów inertnych), zastąpienie części paliw kopalnych gazem poprocesowym i koksem popirolitycznym, a także bardzo niską emisję dioksyn i furanów. Na rysunku 3.7 przedstawiono w formie wykresów Sankeya bilans masowy oraz energetyczny pirolizy odpadów o stosunkowo wysokiej wartości ciepła spalania (około 18 MJ/kg). Piroliza jest prowadzona w piecu obrotowym w temperaturze około 770 K. Jak wynika z wykresu, największy masowy strumień stanowią spaliny generowane dla dostarczania ciepła niezbędnego do rozłożenia odpadów. W procesie wytwarzany jest również duży strumień gazu pirolitycznego, który – jak widać z bilansu energetycznego – jest nośnikiem bardzo dużej ilości energii zawartej pierwotnie w przetwarzanym odpadzie. Udziały masowe i energetyczne karbonizatu w strumieniu produktów są stosunkowo nieduże i w obydwu przypadkach wynoszą około 11%. Widać więc, że w tej sytuacji

celem procesu jest konwersja energii chemicznej zawartej w paliwie stałym (odpadzie) na energię zawartą w paliwie gazowym.



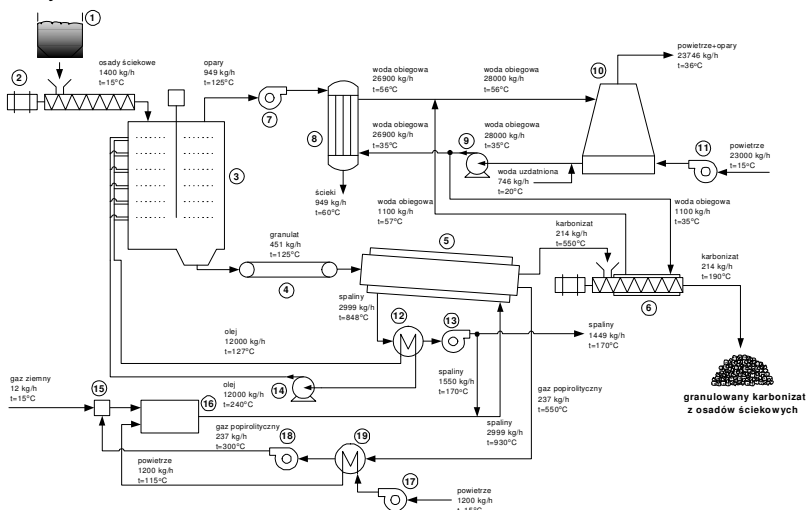
Rys. 3.7. Bilans masowy i energetyczny pirolizy odpadów

Fig. 3.7. Mass and energy balance of waste pyrolysis

Źródło: [48]

Na rysunku 3.8 przedstawiono koncepcję technologii wytwarzania karbonizatów z osadów ściekowych wraz z wartościami poszczególnych strumieni, będącymi podstawą do sporządzenia bilansu instalacji [49]. Obliczenia bilansowe instalacji wykonano z zastosowaniem programu ChemCad. W przedstawionej na schemacie koncepcji technologii prefermentowane anaerobowo i odwodnione mechanicznie osady ściekowe są magazynowane w bunkrze betonowym (1), skąd podajnikiem (2) są transportowane do kontaktowej suszarki półkowej ze zgarniaczami (3). W suszarce (3) osady są przesuwane po powierzchni ogrzewanych olejem półek za pomocą obracających się zgarniaczy, połączonych centralnym wałem napędowym. Powstające w trakcie procesu granulki są transportowane przesypami z talerza na talerz i po osiągnięciu poziomu zawartości wilgoci  $5\div 7\%_{mas.}$  – odbierane z dołu urządzenia. Następnie przenośnikiem taśmowym (4) zgranulowany osad ściekowy jest podawany do pieca obrotowego (5) ogrzewanego przeponowo spalinami. Wytworzony podczas pirolizy w piecu obrotowym karbonizat z osadów ściekowych jest odbierany za pomocą przenośnika ślimakowego chłodzonego wodą (6). Powstające podczas suszenia osadów ściekowych opary odbierane z suszarki za pomocą wentylatora (7) są poddawane kondensacji w przeponowym wymienniku ciepła (8). Założono, że powstające podczas kondensacji oparów ścieki są przesyłane do

przemysłowej bądź komunalnej oczyszczalni ścieków, w zależności od lokalizacji prezentowanej instalacji. Przeponowe chłodzenie oparów z suszenia osadów oraz karbonizatu odbywa się za pomocą krążącej w obiegu zamkniętym wody, tłoczonej pompą (9). Woda ta jest chłodzona w chłodni wentylatorowej (10) za pomocą powietrza podawanego wentylatorem (11). Olej grzewczy suszarki osadów (np. Dowtherm) jest ogrzewany w wymienniku ciepła (12) ciepłem spalin z opalania pieca. Olej krąży w obiegu zamkniętym i jest tłoczony pompą (14). Spaliny z ogrzewania pieca i oleju grzewczego są odprowadzane z instalacji za pomocą wentylatora (13). Spaliny te są generowane w komorze spalania (16) z mieszanki gazu ziemnego i gazu pirolitycznego powstającej w komorze mieszania (15). Gaz pirolityczny po wstępnym schłodzeniu jest doprowadzany do komory spalania wentylatorem (18). Gaz ten jest lekko schładzany w chłodnicy przeponowej (19) powietrzem kierowanym do spalania za pomocą wentylatora (17). W tabeli 3.2 zestawiono bilanse godzinowe i roczne dla surowca, czynników pomocniczych, produktu oraz strumieni odpadowych instalacji wytwarzania karbonizatów z osadów ściekowych.



Rys. 3.8. Schemat technologiczny instalacji wytwarzania karbonizatu z osadów ściekowych  
Fig. 3.8. Technological scheme of the installation for the production of char from sewage sludge

Źródło: opracowanie własne

Tabela 3.2

Bilanse godzinowe i roczne dla instalacji wytwarzania  
karbonizatu z osadów ściekowych

Lp.	Czynnik	Zużycie			
		wartość	jednostka	wartość	jednostka
<b>surowce</b>					
1.	osady ściekowe	1400	kg/h	9744	Mg/rok
<b>czynniki pomocnicze</b>					
2.	woda	746	dm <sup>3</sup> /h	5192,2	m <sup>3</sup> /rok
3.	gaz ziemny	16,5	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /h	114 840	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /rok
4.	powietrze	18 829,6	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /h	131,06·10 <sup>6</sup>	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /rok
5.	energia elektryczna	133,3	kW	927,8	MWh
<b>produkty</b>					
6.	karbonizat	214	kg/h	1489,4	Mg/rok
<b>strumienie odpadowe</b>					
7.	ścieki	949	dm <sup>3</sup> /h	6605	m <sup>3</sup> /rok
8.	powietrze+opary	18 824,5	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /h	131,02·10 <sup>6</sup>	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /rok
9.	spaliny	1193,9	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /h	8,31·10 <sup>6</sup>	m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /rok

*Indeks n oznacza warunki normalne – ciśnienie 101 325 Pa i temperaturę 273,15 K*

Przedstawione przykładowe bilanse procesów pirolizy pozwalają jedynie ogólnie zapoznać się z problematyką bilansowania tej metody konwersji odpadów. Specyfika pirolitycznej konwersji odpadów, ich złożony skład chemiczny, a także niezwykle skomplikowany skład produktów pirolizy (szczególnie ciekłych) sprawiają, że sporządzanie poprawnych bilansów tego procesu jest zagadnieniem trudnym. Najczęściej każdy specyficzny proces opierający się na konkretnym rozwiązaniu technicznym i przeznaczony dla konkretnych odpadów wymaga indywidualnego podejścia do rozwiązania tego zadania.

### 3.3. Kinetyka pirolizy odpadów

Szybkość przemian fizykochemicznych konwertowanego paliwa może być przedstawiona przez modelowy opis kinetyki zachodzących reakcji chemicznych. Kluczowym warunkiem dla opracowania modelu kinetycznego przemian paliwa jest znajomość prawdopodobnego mechanizmu zachodzących reakcji. Podczas pirolitycznej transformacji paliwa zachodzi wiele niezwykle skomplikowanych przemian heterogenicznych. Ich opisu próbuje się dokonywać z zastosowaniem rozmaitych modeli, lecz najczęściej próby te sprowadzają się do wykorzystania stałej szybkości reakcji przyjmującej postać klasycznego równania Arrheniusa, a szybkość przemiany paliwa jest uzależniona od jednego parametru – zawartości części lotnych. W takim przypadku układ zostaje opisany z zastosowaniem dwóch

parametrów – tzw. energii aktywacji ( $E_A$ ) i tzw. współczynnika częstości ( $A$ ), które charakteryzują reaktywność konkretnego paliwa [31].

Różnorodność składu chemicznego odpadów, które mogą być paliwami poddawanyymi przeróbce termicznej (w tym pirolizie), nie pozwala na opracowanie jednego uniwersalnego modelu kinetyki przemiany termochemicznej. Od lat próbuje się opracowywać modele kinetyczne procesów termochemicznego przetwarzania różnych rodzajów substancji odpadowych [45, 50, 51, 52,]. W opisie kinetyki pirolizy różnych odpadów stosuje się jednak znaczące uproszczenia ze względu na trudności w określeniu najbardziej prawdopodobnych mechanizmów zachodzących reakcji. Na przykład w publikacji [53] dla opisu kinetyki pirolizy odpadów komunalnych zakłada się, że przemiana następuje w dwóch niezależnych fazach – reakcje pierwotne obejmujące rozkład frakcji celulozowej w przedziale temperatur 583÷653 K i reakcje wtórne, obejmujące rozkład frakcji niecelulozowej w przedziale temperatur 473÷773 K. Widać więc, że często autorzy prac badawczych dotyczących kinetyki pirolizy odpadów odwołują się do osiągnięć z obszaru relatywnie dobrze poznanej kinetyki przemian składników biomasy. Dlatego też poniżej zaprezentowane zostaną jedynie ogólne informacje dotyczące kinetyki pirolitycznej konwersji biomasy, gdyż szczegółowa analiza osiągnięć w tym obszarze wiedzy mogłaby być przedmiotem odrębnej monografii.

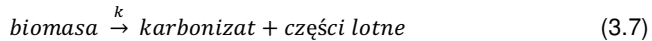
Badania nad kinetyką i mechanizmami pirolizy biomasy są wciąż intensywnie prowadzone i trwa nieustająca dyskusja dotycząca usystematyzowania osiągnięć w tej dziedzinie, ponieważ mnogość dotychczasowych ujęć stwarza wrażenie nieuporządkowania. Mimo że w porównaniu z niehomogenicznymi odpadami (np. zmieszanyymi odpadami komunalnymi) struktura chemiczna biomasy jest zdecydowanie łatwiejsza do opisanie, to i tak jej pirolityczna konwersja jest procesem bardzo złożonym. Składają się na nią opisane wcześniej fazy cząstkowe, takie jak odparowanie wilgoci, przemiany poszczególnych składników biomasy (celulozy, hemicelulozy i ligniny) oraz tworzenie produktów stałych (karbonizat), ciekłych (tzw. bioolej) i gazowych. W zależności od stopnia uproszczenia podejścia do zagadnienia przyjmuje się różne typy modeli kinetyki pirolizy biomasy – od modeli globalnych po modele złożone. Opracowane liczne modele kinetyki pirolizy biomasy mogą być zakwalifikowane do trzech podstawowych grup [54]:

- modele opisane jednostopniową ogólną reakcją, która nie pozwala określić zależności wydajności produktów od warunków reakcji i które przyjmują stały stosunek produkty lotne/karbonizat,
- modele półogólne, w przypadku których kinetyczny mechanizm uwzględnia zarówno pierwotne, jak i wtórne reakcje, a produkty pirolizy obejmują trzy grupy – smołę, gaz i karbonizat,



- modele wieloreakcyjne, w przypadku których używanych jest co najmniej kilka reakcji w celu skorelowania danych eksperymentalnych.

W modelach jednostopniowych ogólnych piroliza biomasy jest przedstawiana za pomocą pojedynczej reakcji pierwszego rzędu:



Taki zapis nie odzwierciedla rzeczywistej przemiany zachodzącej podczas pirolizy biomasy, stanowiąc jedynie jej znaczące uproszczenie. Zgodnie z zasadą tzw. czarnej skrzynki informacje o przebiegu procesu dotyczą jedynie danych wejściowych i wyjściowych. Główną wadą tych modeli kinetycznych jest konieczność uprzedniego założenia ilości wydzielanych części lotnych i powstającego karbonizatu, co wprawdzie pozwala na obliczenie parametrów równania Arrheniusa, ale nie sprawdza się przy przewidywaniu uzysków poszczególnych produktów pirolizy.

W półogólnych modelach pirolizy biomasy występuje bardziej zróżnicowany podział produktów konwersji (części lotne, smoła i karbonizat). Modele te pozwalają na uproszczoną analizę kinetyczną pirolizy różnych rodzajów biomasy przy założeniu podobnych warunków prowadzenia procesu konwersji. Niestety, obliczanie parametrów kinetycznych pirolizy różnych odmian biomasy dla odmiennych warunków procesowych wciąż przysparza wielu trudności. Ponadto kinetyka wtórnych reakcji krakingu smół w fazie gazowej jest związana ze zjawiskami transportu masy i wymiany ciepła oraz czasu przebywania części lotnych w strefie reakcji, co dodatkowo komplikuje wykonywanie bardziej szczegółowych obliczeń.

W modelach wieloreakcyjnych przyjmuje się, że rozkład pirolityczny biomasy dokonuje się przez przebiegające równolegle niezależne lub konkurencyjne reakcje chemiczne. Podobnie jak w modelach półogólnych wyróżnia się trzy produkty procesów pirolizy – karbonizat, części lotne i smołę, przy czym nie uwzględnia się reakcji krakingu składników smoły. Modele wieloreakcyjne mogą być użyteczne, gdy występuje niewielka liczba niezależnych reakcji. Przy założeniu dużej liczby reakcji konkurencyjnych lub uwzględnianiu reakcji następujących po pierwotnych reakcjach równoległych błędy w określaniu parametrów kinetycznych osiągają duże wartości.

Podstawowym równaniem kinetycznym opisującym ogólnie pirolizę biomasy w warunkach izotermicznych jest równanie:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3.8)$$

gdzie:  $\alpha$  – stopień konwersji,  $t$  – czas pirolizy,  $d\alpha/dt$  – szybkość procesu izotermicznego,  $k(T)$  – stała szybkości reakcji wydzielania się części lotnych,  $f(\alpha)$  – funkcja konwersji reprezentująca przyjęty model reakcji,  $A$  – współczynnik częstości,  $E_A$  – energia aktywacji,  $R$  – uniwersalna stała gazowa,  $T$  –

temperatura. Stopień konwersji może być definiowany zarówno jako udział masowy rozłożonego paliwa jak i udział masowy wydzielonych części lotnych.

W celu precyzyjnego scharakteryzowania pirolizy biomasy konieczna jest znajomość tzw. trypletu kinetycznego, obejmującego parametry równania Arrheniusa (współczynnik częstotliwości A i energię aktywacji  $E_A$ ) oraz funkcję konwersji  $f(\alpha)$ . Dla procesów nieizotermicznych zmianę stopnia konwersji wraz ze zmianą temperatury przy szybkości ogrzewania  $\beta = dT/dt$  przedstawia się następująco:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{d\alpha}{\beta \cdot dt} \quad (3.9)$$

Stąd po podstawieniu wyrażenia ogólnego na szybkość pirolizy izotermicznej do powyższego równania otrzymuje się zależność uwzględniającą szybkość ogrzewania:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} \cdot f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3.10)$$

Dodatkowym czynnikiem uwzględnianym przy modelowaniu kinetyki pirolizy musi być rząd reakcji (n) występujący w równaniach jako wykładnik potęgi, do której należy podnieść udział masowy nieprzereagowanej części paliwa  $(1-\alpha)$ :

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(T) \cdot (1-\alpha)^n \quad (3.11)$$

Równanie (3.11) jest często przedstawiane w sposób uwzględniający tworzenie się części lotnych:

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i(T) \cdot (V_i^* - V_i) \quad (3.12)$$

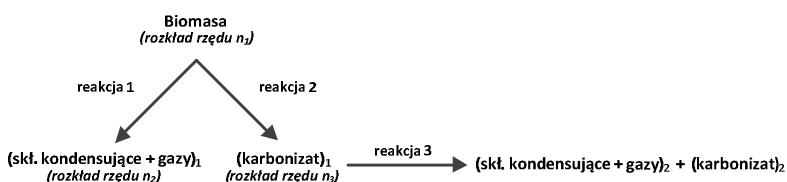
gdzie:  $k_i(T)$  – stała szybkości reakcji wydzielania się i-tej frakcji części lotnych,  $V_i$  – całkowita ilość i-tej frakcji części lotnych wydzielającej się po czasie t, a  $V_i^*$  – całkowita zawartość i-tej frakcji części lotnych.

W większości schematów pirolizy biomasy frakcje wydzielających się części lotnych są klasyfikowane przy uwzględnieniu występowania w biomacie jej trzech podstawowych składników: ligniny, celulozy i hemicelulozy (niekiedy brana jest także pod uwagę wilgoć badanego materiału). Całkowita szybkość pirolizy jest określana przez liniową sumę indywidualnych szybkości odgazowania dla poszczególnych frakcji, ważonych względem zawartości odpowiednich komponentów obecnych początkowo w nieprzereagowanej biomacie. Alternatywnym ujęciem jest przedstawienie procesu pirolizy jako układu niezależnych reakcji równoległych, których efektem jest zestaw grup produktów lotnych. W takim ujęciu do obliczeń wykorzystywane jest ostatnie równanie (3.12).

Analiza literaturowa modeli kinetycznych pirolitycznego rozkładu biomasy wskazuje, że w matematycznym opisie wydzielania się kondensujących składników

części lotnych najlepiej sprawdzają się modele Koufopanosa i in. [55, 56], Babu-Chaurasia [57] oraz Grieci-Baldiego [58].

Model Koufopanosa i współpracowników prezentuje rysunek 3.9. Model ten zakłada, że piroliza biomasy przebiega w wyniku zachodzenia dwóch konkurujących ze sobą reakcji, prowadzących do powstania gazu pirolitycznego i smoł (reakcja 1) oraz karbonizatu (reakcja 2). Dodatkowo została wprowadzona reakcja pirolizy wtórnej (reakcja 3), przebiegająca pomiędzy częściami lotnymi a karbonizatem. Szybkość termicznego rozkładu biomasy w tym modelu jest wyrażona równaniem potęgowym, natomiast szybkość reakcji karbonizatu z produktami lotnymi jest przedstawiona za pomocą równania pierwszego rzędu [55, 56]. Model opracowany przez Koufopanosa i współpracowników został zmodyfikowany przez Babu i Chaurasia [57].

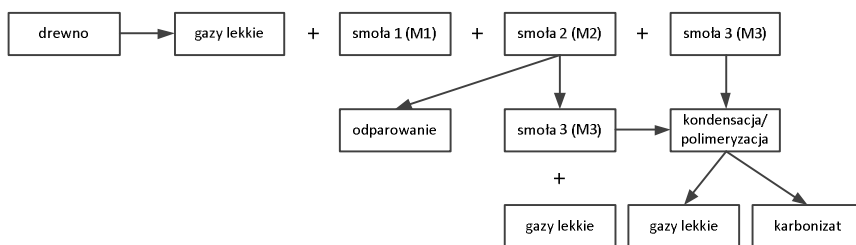


Rys. 3.9. Schemat modelu pirolizy biomasy według Koufopanosa i in.

Fig. 3.9. Scheme of the biomass pyrolysis model according to Koufopanous et al.

Źródło: [55]

Grieco i Baldi [58] proponują schemat pirolizy biomasy, według którego rozpadanie się cząsteczek związków składowych konwertowanej biomasy prowadzi do wydzielenia gazów lekkich oraz szerokiego spektrum związków o znacznym zakresie wartości mas molowych (rysunek 3.10). W modelu tym związki te zostały podzielone na trzy klasy – smoła 1 (o niskiej masie molowej M1), smoła 2 (o średniej masie molowej M2) i smoła 3 (o wysokiej masie molowej M3). Smoła 1 jest produktem pirolizy biomasy niepodlegającym przemianom wtórnym. Smoła 2 odparowuje i jednocześnie podlega przemianom zwiększającym ilość produktów gazowych i cięższych związków organicznych (smoła 3). Smoła 3 z pierwotnego rozkładu biomasy i smoła 3 z wtórnych przemian smoły 2 podlegają dalszym transformacjom w kierunku wytworzenia gazów lekkich i karbonizatu.



Rys. 3.10. Schemat modelu pirolizy biomasy zaproponowany przez Griecę i Baldiego

Fig. 3.10. Scheme of the biomass pyrolysis model proposed by Grieco and Baldi

Źródło: [58]

Z uwagi na różnorodność materiałów zaliczanych do biomasy uzyskanie wiarygodnych parametrów kinetycznych pirolizy prowadzonej w różnych warunkach – tak jak dla odpadów – jest zadaniem niezwykle trudnym. Trudności dotyczą zwłaszcza procesów pirolizy szybkiej lub błyskawicznej, w których praktycznie nie występuje stan równowagi chemicznej. W przypadku szybkiej pirolizy ważną rolę – poza temperaturą i szybkością jej przyrostu (kinetyka procesu) – odgrywają również procesy wymiany ciepła i masy oraz przemiany fazowe cząstki paliwa. W artykule [59] przedstawiono kryterium określające, czy na proces pirolizy większy wpływ mają kinetyka zachodzących przemian, czy też warunki wymiany ciepła w układzie. Kryterium to, nazwane „liczbą pirolizy”, ma następującą postać:

$$Py = \frac{\lambda}{k \cdot \rho \cdot c_p \cdot r^2} \quad (3.13)$$

gdzie:  $Py$  – liczba pirolizy,  $\lambda$  – średnie przewodnictwo cieplne,  $k$  – stała Arrheniusa reakcji pirolizy,  $\rho$  – gęstość rzeczywista cząstki,  $c_p$  – pojemność cieplna,  $r$  – średnica cząstki. Dla  $Py \gg 1$  przebieg procesu pirolizy jest limitowany jego kinetyką, natomiast dla  $Py \ll 1$  – proces jest ograniczany warunkami wymiany ciepła.

Wyznaczanie parametrów kinetycznych termicznego rozkładu biomasy (to samo dotyczy odpadów) jest żmudne i wymaga wielu uproszczeń oraz weryfikacji przy wykorzystaniu danych eksperymentalnych. Najczęściej parametry kinetyczne są określone na podstawie analizy wyników badań pirolitycznego rozkładu konkretnego paliwa otrzymanych z zastosowaniem termowag (termograwimetria, TGA), ale używane są także inne techniki badawcze, między innymi analizy termoelektryczna (TEA), termooptyczna (TOA) i termoakustyczna (TAA).

Wyniki publikowanych prac badawczych świadczą o dużym postępie w zakresie matematycznego modelowania procesu pirolizy biomasy i odpadów. Są one potwierdzeniem, że modelowy opis tak skomplikowanego rzeczywistego procesu, jakim jest piroliza złożonych substancji chemicznych, jest możliwy. Jednak

najczęściej zgodność zamodelowanych wyników z rzeczywistymi danymi eksperymentalnymi jest zadowalająca, ale tylko w wąskich zakresach doświadczalnie przyjętych parametrów procesowych. W obszarze badań kinetycznych pirolizy różnych paliw prowadzone są nieustannie badania, należy więc oczekiwać systematycznego postępu w tej dziedzinie wiedzy.

### **3.4. Badania procesu pirolizy odpadów**

Piroliza jest wciąż zdecydowanie mniej popularnym procesem termicznej utylizacji odpadów w porównaniu ze spalaniem. Można postawić tezę, że nieprzerwanie od dziesiątków lat wiązane są duże nadzieje z jej wykorzystaniem w celu przetwarzania odpadów, w szczególności w przypadkach, kiedy możliwe jest w wyniku zastosowania tego procesu pozyskanie użytecznych produktów. W dobie gospodarki o obiegu zamkniętym wykorzystanie procesu pirolizy do przetwarzania niektórych strumieni odpadów na utylitarne produkty wydaje się szczególnie zasadne.

O niesłabnącym zainteresowaniu pirolizą odpadów świadczą na pewno ukazujące się nieustannie tematyczne publikacje naukowe, co potwierdza, że jest ona przedmiotem nieustających badań mających na celu dokładne poznanie przebiegu termicznego rozkładu różnych grup odpadów w warunkach ograniczonej dostępności tlenu. Jednym z wielu powodów ciągłego zainteresowania pirolizą odpadów jest możliwość łatwego optymalizowania parametrów tego procesu (np. temperatury końcowej, szybkości przyrostu temperatury, czasu przebywania, ciśnienia) w celu uzyskania maksymalnej wydajności produktów, tj. karbonizatu, frakcji ciekłej bądź gazu. Ponadto emisja tlenków azotu i siarki jest znacznie niższa w procesach pirolitycznych niż przy spalaniu [60].

Prowadzone od wielu lat liczne prace badawcze z zakresu pirolizy paliw stałych innych niż węgiel kamienny czy brunatny dotyczą przede wszystkim pirolizy biomasy. Przykładami takich prac są badania przedstawione w publikacjach [61, 62, 63, 64]. W [61] przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury pirolizy mieszaniny odpadów drzewnych w złożu fluidalnym na jakość i wydajność produktów, stwierdzając między innymi wzrost zawartości niebezpiecznych dla środowiska naturalnego policyklicznych węglowodorów aromatycznych we frakcji ciekłej ze wzrostem temperatury procesu. W publikacji [62] R. Zanzi i in. przedstawili wyniki badań procesu pirolizy odpadów drewnianych i odpadów z przerobu trzciny cukrowej. Przedmiotem badań przedstawionych w tej pracy był wpływ szybkości nagrzewania, temperatury, rozmiaru cząstek i czasu przebywania w warunkach szybkiej pirolizy na reaktywność uzyskiwanego karbonizatu. Jednym z wniosków płynących z tej pozycji

było stwierdzenie wyższej reaktywności karbonizatów uzyskanych w warunkach szybkiej pirolizy w porównaniu z produktami stałymi otrzymanymi w czasie pirolizy z powolnym ogrzewaniem wsadu, co ma istotne znaczenie np. w przypadku ich zgazowywania.

Reaktywność karbonizatów z biomasy była również przedmiotem badań, których wyniki zaprezentowano w publikacji Surup i in. [63]. Parametr ten testowano w kontekście wykorzystania karbonizatów z biomasy w charakterze reduktorów w produkcji żelazostopów. Autorzy przedstawiają wyniki badań nad wpływem rodzaju biomasy oraz parametrów pirolitycznej konwersji (czasu przebywania i finalnej temperatury) na reaktywność uzyskiwanych karbonizatów w stosunku do CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>. W badaniach tych karbonizaty z różnych rodzajów biomasy wytwarzano w bardzo wysokich temperaturach (1573÷3073 K) w procesie powolnej pirolizy. Uzyskane wyniki wskazują, że skład popiołu i czas trwania pirolizy mają mniejszy wpływ na reaktywność powstających karbonizatów niż końcowa temperatura konwersji. Wzrost temperatury pirolizy w przypadku drewna sosnowego i kopioliza uzyskanego karbonizatu z wytworzonym bioolejem obniżały reaktywność otrzymywanego reduktora względem CO<sub>2</sub> do poziomu zbliżonego do reaktywności koksu metalurgicznego. Reaktywności karbonizatów uzyskiwanych w wysokich temperaturach (2673÷3073 K) były bardzo zbliżone do reaktywności koksu metalurgicznego, co potwierdza istotność wpływu grafityzacji na strukturę wytwarzanych karbonizatów.

Interesujące badania dotyczące zdolności do samozapłonu karbonizatów uzyskiwanych z biomasy zaprezentowano w publikacji [64]. Karbonizaty z biomasy są porowatymi, wysoce reaktywnymi materiałami i mogą w niekorzystnych warunkach ulegać samozapłonowi, doprowadzając do groźnych pożarów. Autorzy publikacji przeprowadzili wiele eksperymentów pirolizy biomasy (peletów z mieszanki drewna sosnowego i świerkowego) z zastosowaniem laboratoryjnego pieca obrotowego. Piroliza była prowadzona w przedziale temperatur 623÷1073 K. Badania wykazały, że reaktywność karbonizatów z drewna miękkiego nie jest monotoniczną funkcją temperatury pirolizy, a najbardziej podatny na samoczynne nagrzewanie i zapłon jest karbonizat wytworzony w temperaturze 723 K. Karbonizaty powstałe w wyższych temperaturach charakteryzowały się mniejszą skłonnością do samonagrzewania i zapłonu.

Ciekawy przegląd dotyczący szybkościowej pirolizy biomasy został zaprezentowany w publikacjach [65, 66]. Autor przedstawił i omówił w nich podstawowe aspekty projektowe decydujące o przebiegu procesu pirolizy, uwzględniając suszenie wsadu, rozmiar cząstek, wstępną przeróbkę wsadu, konfigurację reaktora, sposób dostarczania ciepła, sposób i szybkość wymiany ciepła, temperaturę procesu, czas przebywania lotnych produktów rozkładu w strefie

pirolizy, wtórny kraking, separację karbonizatu, separację popiołu oraz odbiór frakcji ciekłej. Ponadto w publikacjach tych zestawiono tabelarycznie typy reaktorów stosowanych w pirolizie biomasy wraz z charakterystyką sposobów ich ogrzewania. Przedstawione w tych artykułach reaktory, w których można realizować pirolizę biomasy, obejmują reaktory ablacyjne (wężownice, młyny, płyty, reaktory wirowe), piece śrubowe, reaktory fluidyzacyjne, reaktory cyklonowe, reaktory przepływowo, reaktory ze złożem stałym, reaktory półkowe, piece obrotowe, reaktory z obrotowym stożkiem, reaktory ze złożem mieszanym, ze złożem ruchomym, reaktory próżniowe oraz mikrofalowe.

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla (Zabrze) oraz Instytucie Chemii Przemysłowej (Warszawa) w ramach wspólnych badań nad wykorzystaniem procesu pirolizy do utylizacji odpadów została opracowana oryginalna metoda utylizacji frakcji tworzyw sztucznych wyselekcjonowanej ze zmieszanych odpadów komunalnych. Frakcja ta była poddawana konwersji pirolitycznej w środowisku olejowo-pakowym (tzw. termoliza), a uzyskany stały kompozyt był kopirolizowany wraz ze wsadem węglowym w komorze koksowniczej [67]. Uzyskano bardzo dobre wyniki prób przemysłowych, jednak relatywnie wysokie koszty przygotowania kompozytu z tworzyw sztucznych sprawiły, że metoda ta do tej pory nie została wdrożona w branży koksowniczej.

Bardzo interesujący przegląd stanu wiedzy dotyczącej pirolizy tworzyw sztucznych w celach analitycznych i produkcyjnych przedstawiono w pracy [68]. Z publikacji tej wynika, że rozwój analitycznych technik pirolitycznych (piroliza on-line połączona z chromatografią gazową, spektrometrią masową i spektroskopią w podczerwieni) jest ściśle związany z postępowaniem w analizie instrumentalnej. Autor ocenił publikacje na temat pirolizy stosowanej w konwersji polimerów na włókna węglowe i ceramikę oraz produkcji użytecznych monomerów i paliw z tworzyw odpadowych. Przedstawił ostatnie wyniki badań dotyczące mechanizmów rozkładu poliolefin, polistyrenów, polimerów akrylowych, poliestrów, polieterów, żywic formaldehydowych, poliamidów oraz polimerów zawierających siarkę i krzem.

Pojawiające się w literaturze fachowej liczne publikacje dotyczące badań nad pirolizą różnych rodzajów odpadów pozwalają stwierdzić, że piroliza odpadów – pomimo stosunkowo niewielu przemysłowych wdrożeń – znajduje się wciąż w kręgu zainteresowania wielu badaczy. Prowadzone badania nie ograniczają się tylko do pirolizy biomasy, czy też specyficznych odpadów poprodukcyjnych o w miarę jednorodnym składzie jakościowym, ale w dużej części dotyczą pirolizy wyselekcjonowanej frakcji odpadów komunalnych, tzw. frakcji palnej określanej skrótem RDF (ang. *refuse derived fuel*), złożonej między innymi z tworzyw sztucznych, papieru, gumy, odpadów drewnianych i skóry [69, 70, 71, 72]. Podane tu dla przykładu pozycje literaturowe stanowią tylko niewielki wycinek pojawiających się

w fachowej literaturze publikacji dotyczących prac nad pogłębianiem wiedzy odnośnie do tego zagadnienia.

Podsumowując, można stwierdzić, że naukowcy zajmujący się omawianą tematyką rozważają możliwość wykorzystania pirolizy dla utylizacji szerokiej gamy odpadów – zawierających oczywiście znaczny udział frakcji organicznej – począwszy od osadów ściekowych, poprzez biomasę i różnego rodzaju odpady produkcyjno-przemysłowe, a na odpadach komunalnych skończywszy. Piroliza odpadów jest ukierunkowana głównie na maksymalny uzysk frakcji ciekłej, która może być wykorzystana jako paliwo zarówno w procesie, w którym jest wytwarzana, jak i w odrębnych układach spalania. Frakcja ciekła może zostać poddana przerobowi w celu polepszenia jakości tego paliwa bądź odzyskania cennych związków organicznych. Również wysokokaloryczny gaz pirolityczny może służyć jako paliwo, w tym przypadku jednak spalane najkorzystniej w miejscu powstawania, co pozwala na ograniczenie kosztów ogrzewania reaktora pirolizy. Największy problem może stanowić zagospodarowanie stałej pozostałości popirolitycznej – karbonizatu. Najprostszym rozwiązaniem jest jego składowanie, co ma swoje zalety w porównaniu ze składowaniem odpadu, z którego karbonizat został wytworzony, przede wszystkim ze względu na jego znacznie mniejszą objętość oraz potwierdzoną eksperymentalnie niższą wymywalność metali ciężkich. W niektórych przypadkach rozważana jest możliwość adsorpcyjnego wykorzystania karbonizatu do doczyszczania ścieków lub gazów procesowych, a także jako czynnika redukcyjnego w różnych procesach metalurgicznych. Karbonizat po rozdrobnieniu do właściwego uziarnienia może być również spalany jako paliwo pyłowe zarówno w układzie pirolitycznym, w którym jest wytwarzany, jak i w innych układach technologicznych. Możliwości rozmaitych sposobów wykorzystania karbonizatów z różnych rodzajów odpadów są przedmiotem licznych prac badawczo-rozwojowych prowadzonych na całym świecie.

Prace testowe z zakresu pirolizy odpadów obejmują – jak już powiedziano – wiele odmiennych jakościowo odpadów i są prowadzone w różnych układach badawczych – od laboratoryjnych (przede wszystkim termograwimetrycznych), poprzez pilotowe aż do instalacji przemysłowych. Mnogość rozwiązań procesowo-aparaturowych oraz metodycznych pozwala stwierdzić, że obecnie nie istnieje żaden standard w ramach badania pirolizy odpadów. Wyjątek mogą tu stanowić badania termograwimetryczne, choć i tak są one prowadzone w rozmaitych warunkach procesowych, tzn. przy różnych temperaturach końcowych, przy różnych szybkościach nagrzewania próbek i w różnych atmosferach inertnych. Badania termograwimetrycznego rozkładu substancji – a właściwie dziedzina badawcza zwana analizą termiczną (TA – *thermal analysis*), obejmująca całą grupę metod analitycznych – stanowią bardzo ważne narzędzie pozwalające na szczegółowe poznanie przemian fizykochemicznych i/lub określenie efektów cieplnych towarzyszących tym przemianom podczas konwersji



termicznej paliwa. Wśród metod analizy termicznej dekompozycji substancji najbardziej rozpowszechniona jest analiza termogravimetryczna (TGA), która jest techniką pozwalającą określać zmiany masy próbki w funkcji czasu i temperatury przy jej kontrolowanym nagrzewaniu w różnych atmosferach. Z kolei termiczna analiza różnicowa (DTA) pozwala na określanie różnic temperatur pomiędzy próbką a materiałem referencyjnym podczas ich obróbki termicznej prowadzonej zgodnie z zaplanowanym programem wzrostu (lub spadku) temperatury. Inną techniką jest skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), która umożliwia prowadzenie pomiarów przepływu ciepła pomiędzy badaną próbką a materiałem referencyjnym.

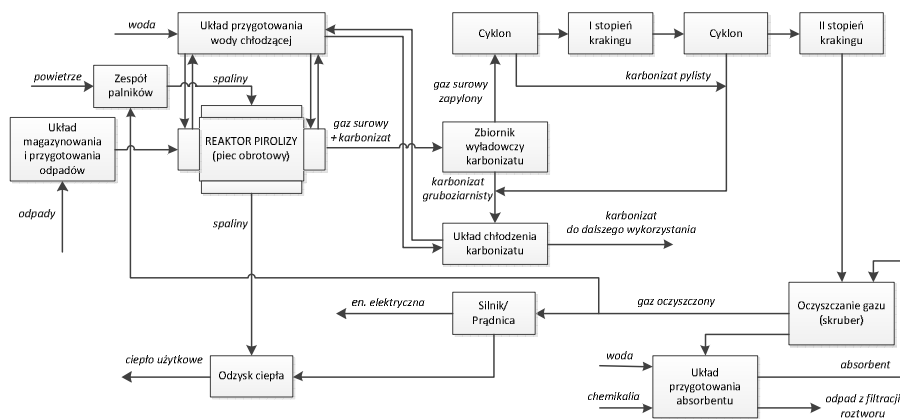
Możliwość prowadzenia badań pirolizy w rozmaitych układach aparaturowych – prawdopodobnie najszerszy wachlarz możliwości w porównaniu z innymi procesami termicznymi – praktycznie wyklucza szanse na stworzenie jednolitego standardu dla prowadzenia badań pirolizy odpadów. Wydaje się, że najbardziej uzasadnione jest prowadzenie badań pirolizy w układach testowych symulujących jak najwierniej układy rzeczywiste, co w dalszym etapie rozwoju technologii ułatwia powiększanie skali procesu na skale pilotową, demonstracyjną i przemysłową.

### **3.5. Przykłady komercyjnych instalacji pirolizy odpadów**

Instalacje pirolizy odpadów są wciąż nielicznie stosowanymi rozwiązaniami technicznymi dla termicznego przekształcania odpadów. W tym względzie zdecydowanie bardziej rozpowszechnione są instalacje badawcze i prace badawczo-rozwojowe prowadzone przy ich wykorzystaniu, co ma konsekwencje w znacznej liczbie publikacji naukowych z tego obszaru tematycznego. Niemniej jednak na przestrzeni lat funkcjonowały rozmaite instalacje komercyjne przetwarzające różnego rodzaju odpady o charakterze palnym. Wiele z nich z różnych względów zakończyło pracę, część w dalszym ciągu funkcjonuje, a powstają również nowe. W rozdziale tym przedstawiono jedynie kilka relatywnie nowych technologii pirolizy odpadów jako przykład funkcjonujących w momencie tworzenia tej pracy instalacji komercyjnych. Trzeba pamiętać, że właściciele technologii i instalacji traktują znaczną część informacji technicznych dotyczących tychże jako poufne, dlatego opisy przedstawianych procesów są prezentowane na wysokim poziomie ogólności.

### 3.5.1. Technologia Standard Gas

Firma Standard Gas zaprojektowała i wybudowała demonstracyjną instalację SG50 w skali przemysłowej, charakteryzującą się wydajnością 50 Mg/dobę i mocą 2,5 MW<sub>e</sub>. Schematycznie technologia ta jest zaprezentowana na rysunku 3.11. Instalacja oddana do użytku w 2012 roku znajduje się w Wielkiej Brytanii, w miejscowości Huntingdon. W instalacji przetwarzane są różne odpady, których nie można poddać procesowi recyklingu, takie jak: RDF, SRF, odpadowe drewno, odpady zoolejne, odpady medyczne, zużyte opony, tworzywa sztuczne zawierające duże ilości chloru, papier i karton nienadające się do recyklingu, a także produkty uboczne pochodzenia zwierzęcego. W instalacji wytwarzany jest czysty i wysokojakościowy gaz palny. W skład gazu wchodzi głównie metan, wodór i tlenek węgla. Gaz ten może być wykorzystany do produkcji energii elektrycznej przez spalanie w silniku tłokowym zintegrowanym z prądnicą oraz do produkcji użytkowego ciepła. W instalacji powstaje również karbonizat, który według twórców technologii może być wykorzystany między innymi jako nawóz, paliwo oraz sorbent węglowy.



Rys. 3.11. Schemat technologii pirolizy odpadów firmy Standard Gas

Fig. 3.11. Scheme of Standard Gas waste pyrolysis technology

Źródło: [73]

W instalacji SG50 generowana jest również para wodna o temperaturze ponad 673 K, która może być wykorzystana do napędzania turbiny w celu produkcji energii elektrycznej w cyklu gazowo-parowym lub jako medium w różnych procesach przemysłowych. Para wodna o niższych parametrach może być stosowana w systemach centralnego ogrzewania. Proces przetwarzania odpadów w instalacji

SG50 obejmuje następujące etapy: dostarczanie odpadów, pirolizę, kraking wyższych węglowodorów, chłodzenie gazu, odbiór i chłodzenie karbonizatu, odzysk ciepła oraz magazynowanie i/lub sprężanie gazu. Firma Standard Gas zaplanowała na 2019 rok uruchomienie nowej instalacji SG100 o mocy 5 MW<sub>e</sub> [73].

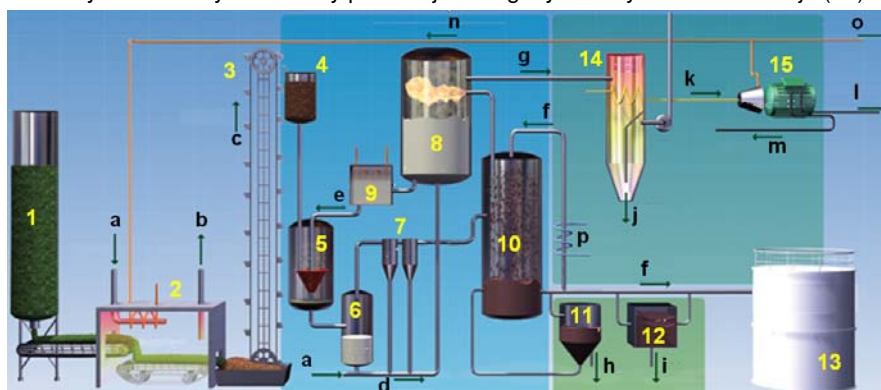
### 3.5.2. Technologia BTG-BTL

W 2005 roku firma BTG-BTL uruchomiła w Malezji instalację szybkościowej pirolizy odpadowej biomasy o wydajności 2 Mg/h. Wsadem do instalacji jest odpad biomasowy powstający w wyniku tłoczenia oleju palmowego. Głównym produktem instalacji jest olej pirolityczny. Ciepło potrzebne do podszuszenia biomasy (o wstępnej wilgotności około 65%<sub>mas.</sub>) pochodzi z instalacji pirolizy. Biomasa zostaje podszuszona do poziomu 5÷10%<sub>mas.</sub>. Para technologiczna wytwarzana w instalacji może być również wykorzystana do produkcji energii elektrycznej. Powstały olej pirolityczny jest wykorzystywany jako zastępnik oleju napędowego w instalacji zagospodarowania odpadów, która znajduje się około 300 km od instalacji pirolizy [74].

Na podstawie wcześniejszych doświadczeń z technologią firmy BGT-BGL w styczniu 2014 roku firma Empyro BV rozpoczęła budowę instalacji szybkościowej pirolizy w miejscowości Hengelo w Holandii. Instalację uruchomiono w 2015 roku. Materiałem wsadowym jest biodpad – pozyskiwane lokalnie drewno odpadowe. W instalacji wytwarzane są olej pirolityczny, energia elektryczna oraz para wodna. Wydajność instalacji to 120 Mg/dobę, produkcja energii elektrycznej – 4500 MWh/rok, produkcja oleju pirolitycznego – 20 mln dm<sup>3</sup>/rok oraz produkcja pary użytkowej – 80 tys. Mg/rok [75]. Schematycznie instalację firmy Empyro BV prezentuje rysunek 3.12.

Biomasa odpadowa ze zbiornika magazynowego (1) jest wstępnie poddawana głębokiemu suszeniu w suszarni (2) za pomocą powietrza podgrzewanego parą technologiczną wytwarzaną w instalacji. Wysuszona biomasa przenośnikiem kubełkowym (3) jest transportowana do pośredniego zbiornika surowca (4), skąd jest podawana do reaktora pirolizy szybkościowej (5). Ciepło do reaktora jest dostarczane za pomocą przenośnika stałego (piasku kwarcowego). W reaktorze w wyniku zachodzących przemian termochemicznych generowany jest surowy gaz pirolityczny, który wraz z mieszaniną karbonizatu i piasku jest wyprowadzany do separatora (6), w którym następuje wstępne rozdzielenie fazy gazowej od fazy stałej. Surowy gaz jest jeszcze głębiej odpylany z drobnych frakcji stałych w cyklonach (7). Oddzielona od surowego gazu mieszanina piasku i karbonizatu jest transportowana do komory spalania (8), w której następuje spalanie karbonizatu wytworzonego z biomasy, a gorący piasek (z niewielką domieszką substancji mineralnych pochodzących z

biomasy) poprzez chłodnicę pośrednią (9) jest wprowadzany ponownie do reaktora pirolizy (5). Spaliny z komory spalania (8) są wprowadzane do kotła (14), a wytworzona w nim para wysokociśnieniowa jest kierowana na turbinę zintegrowaną z generatorem energii elektrycznej. Para średnioprężna z turbiny jest kierowana do suszarni biomasy lub sprzedawana odbiorcy zewnętrznemu. Część wytworzonej energii elektrycznej jest wykorzystywana na potrzeby własne instalacji, natomiast pozostała jest wyprowadzana do sieci. Surowy gaz pirolityczny pozbawiony zanieczyszczeń stałych jest wprowadzany do skrubera (10) zraszanego olejem pirolitycznym wytworzonym w tej samej instalacji. Z wycondensowanego w skruberze oleju pirolitycznego usuwana jest woda w odwadniaczu (11) i w razie potrzeby jest on poddawany dodatkowo głębszej filtracji w celu usunięcia ewentualnych resztek zanieczyszczeń stałych. Gotowy produkt jest magazynowany w zbiorniku oleju (13).



Rys. 3.12. Schemat technologii BTG-BTL wdrożonej przez firmę Empyro BV (Holandia)

Fig. 3.12. Scheme of BTG-BTL technology implemented by Empyro BV (the Netherlands)

1 – zbiornik biomasy / biomass tank, 2 – suszarnia / dryer, 3 – przenośnik kbelkowy / bucket elevator, 4 – zbiornik pośredni / intermediate tank, 5 – reaktor pirolizy / pyrolysis reactor, 6 – separator, 7 – cyklony / cyclones, 8 – komora spalania / combustion chamber, 9 – chłodnica piasku / sand cooler, 10 – skruber olejowy / oil scrubber, 11 – odwadniacz / dehydrator, 12 – filtr / filter, 13 – zbiornik oleju / oil tank, 14 – kocioł / boiler, 15 – turbina parowa / steam turbine.

a – powietrze / air, b – powietrze wilgotne / moist air, c – sucha biomasa / dry biomass, d – piasek i karbonizat / sand and char, e – piasek / sand, f – olej pirolityczny / pyrolytic oil, g – spaliny / flue gases, h – woda / water, i – odpad z filtracji oleju / oil filtration waste, j – popiół / ash, k – para wysokociśnieniowa / high pressure steam, l – en. elektryczna do sieci / electricity to power grid, m – en. elektryczna na potrzeby własne / electricity for own needs, n – para do suszarni biomasy / steam for biomass drying, o – para na zbyt / steam for sale, p – woda chłodząca / cooling water.

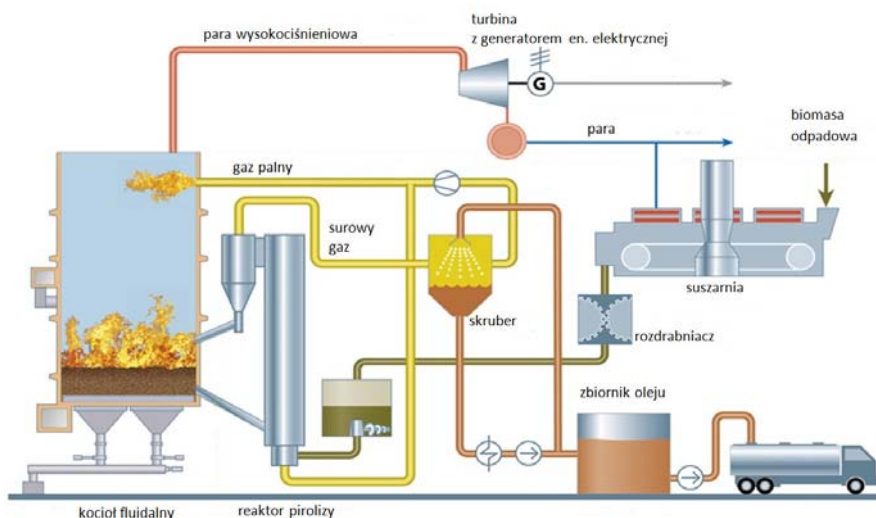
Źródło: [75]

### 3.5.3. Technologia Fortum/Valmet

Bardzo podobne do technologii BTG-BTL rozwiązanie opracowały firmy Fortum i Valmet (rysunek 3.13). Technologia ta polega na produkcji biooleju z odnawialnych materiałów pochodzenia drzewnego, takich jak odpady leśne, trociny oraz zrębki. Bioolej jest wytwarzany od 2013 roku w miejscowości Joensuu (Finlandia) w instalacji szybkościowej pirolizy, która jest zintegrowana z instalacją CHP. Wytwarzany bioolej nie zawiera siarki i jest efektywną ekonomicznie alternatywą dla oleju opałowego, spełniającą lokalne limity emisyjne. Wydajność tej instalacji wynosi 50 tys. Mg odpadów/rok, przy czym moc elektryczna – 52 MW<sub>e</sub>, a moc cieplna – 180 MW<sub>th</sub> [76].

Prace nad instalacją pirolizy rozpoczęły się już w 2007 roku. Ciepło niezbędne do prowadzenia procesu pirolizy jest dostarczane poprzez wprowadzanie do reaktora pirolizy gorącego piasku z kotła fluidalnego, będącego elementem instalacji CHP. Piasek wraz z wytwarzanym karbonizatem (o temperaturze około 770 K) jest zawracany do kotła. Bioolej trafia do jednostki CHP i zastępuje ciężki olej opałowy. Takie rozwiązanie – zintegrowane z istniejącym kotłem fluidalnym – umożliwia redukcję kosztów inwestycyjnych klasycznej jednostki CHP. Para generowana w instalacji jest wykorzystywana w sieci centralnego ogrzewania, a nadmiar energii elektrycznej trafia do sieci krajowej. Dzięki użyciu biooleju możliwa jest redukcja emisji dwutlenku węgla o 59 tys. Mg/rok oraz dwutlenku siarki o 320 Mg/rok.

W 2014 roku konsorcjum firm Fortum, UPM i Valmet rozpoczęło prace nad rozwojem technologii produkcji zaawansowanych ciekłych paliw lignocelulozowych, takich jak paliwa transportowe lub biopaliwa o wyższej wartości opałowej. Celem projektu jest rozwój technologii pirolizy katalitycznej odpadów pochodzenia biomasowego. Projekt nazywa się LignoCat i będzie trwał do 2019 roku.



Rys. 3.13. Schemat technologii szybkościowej pirolizy odpadów drzewnych opracowanej przez firmy Fortum i Valmet

Fig. 3.13. Scheme of the technology of wood waste fast pyrolysis developed by Fortum and Valmet

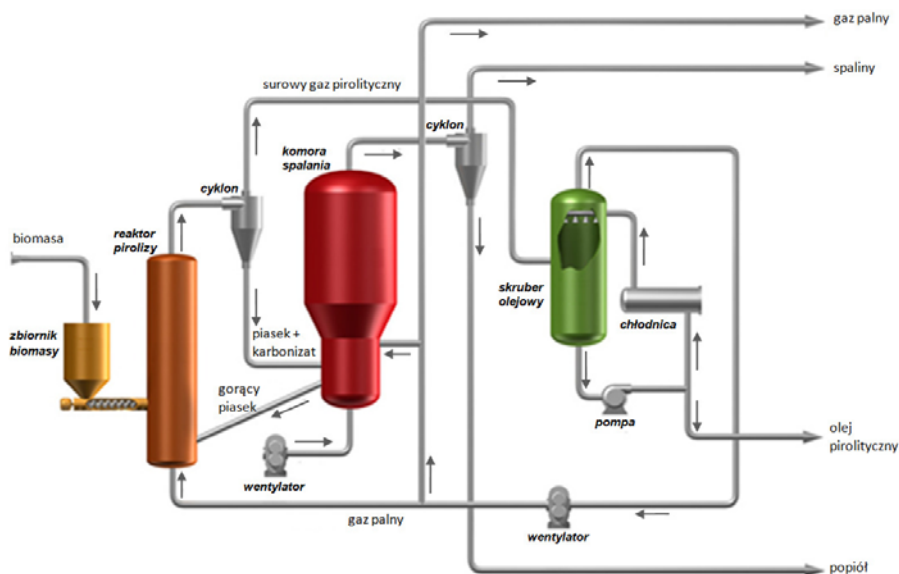
Źródło: [76]

### 3.5.4. Technologia Ensyn

Kolejnym opierającym się na podobnych pryncypiach jest proces prowadzony w instalacjach projektowanych przez firmę Ensyn (rysunek 3.14). Instalacje te pracują przy wykorzystaniu technologii RTP (ang. *Rapid Thermal Processing*). Technologia ta została skomercjalizowana już w 1989 roku. RTP przekształca węgiel zawarty w odpadach o charakterze biomasowym w bioolej z zastosowaniem złoża cyrkulacyjnego z gorącym piaskiem kwarcowym. Koszty operacyjne instalacji opartej na technologii RTP są wysoce konkurencyjne, ponieważ są to instalacje niskociśnieniowe, zużywają relatywnie małe ilości ciepła, a także nie wykorzystują katalizatorów ani wodoru [77].

Instalacja w miejscowości Renfrew (Ontario, Kanada) to pierwsza instalacja firmy Ensyn, w której jest wytwarzany bioolej przeznaczony dla przemysłu paliwowego. Jej wydajność to około 11 milionów litrów oleju rocznie. Instalacja została uruchomiona w 2006 roku i na początku prowadzono produkcję biooleju dla przemysłu chemicznego oraz dla zastosowań paliwowych. Wsadem do instalacji są biomasa i/lub odpady o charakterze biomasowym. W 2014 roku firma Ensyn przeprowadziła głęboką

modernizację instalacji. Obecnie wytwarzane w niej produkty są kierowane do amerykańskich odbiorców paliw oraz są wykorzystywane w rafinerii w charakterze surowca. Instalacja w Ontario jest obecnie największą instalacją szybkościowej pirolizy na świecie. W 2018 roku planowane jest także uruchomienie instalacji w prowincji Quebec o wydajności około 38 milionów litrów oleju rocznie [78].



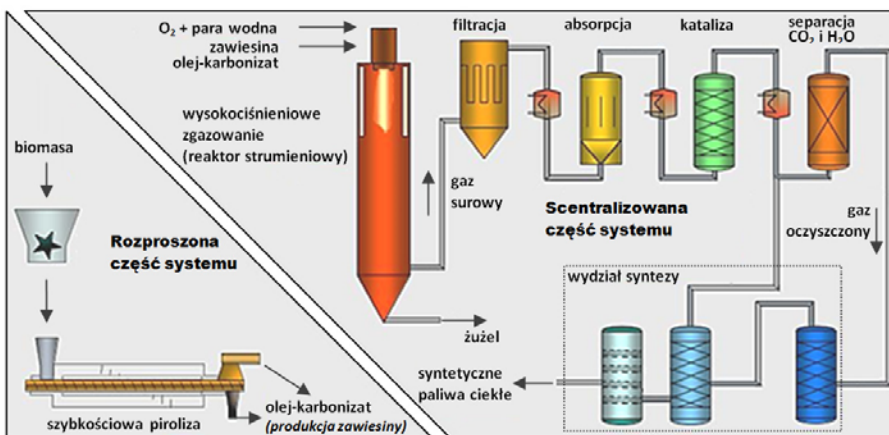
Rys. 3.14. Schemat technologii szybkościowej pirolizy odpadów biomasowych firmy Ensyn  
 Fig. 3.14. Scheme of the waste biomass fast pyrolysis technology developed by Ensyn  
 Źródło: [77]

Firma Red Arrow (przemysł spożywczy), partner firmy Ensyn, jest właścicielem pięciu komercyjnych instalacji RTP w Wisconsin. Trzy największe jednostki mogą przetwarzać 30÷40 Mg/dobę biomasy drzewnej i zostały uruchomione w 1995, 2002 oraz 2014 roku. Produkowany bioolej jest wykorzystywany do produkcji składników żywności oraz jako paliwo. Ensyn zapewnia nadzór, utrzymanie oraz wsparcie techniczne dla tych instalacji. W 2015 roku Red Arrow została nabyta przez firmę Kerry, która jest światowym liderem w przemyśle spożywczym [79].

### 3.5.5. Technologia Karlsruhe Institute of Technology (KIT)

Karlsruhe Institute of Technology w 2005 roku uruchomił pilotową instalację, w której prowadzony jest proces o nazwie „Bioliq”, polegający na konwersji biomasy

i/lub odpadów biomasowych w syntetyczne paliwa ciekłe [80]. Proces jest kombinacją szybkiej pirolizy oraz zgazowania. W procesie pirolizy, prowadzonej w reaktorze rurowym z przenośnikiem śrubowym, powstają olej pirolityczny oraz karbonizat, które są następnie mieszane w celu otrzymania paliwa zawiesinowego o nazwie „Biosyncrude”. Zawiesina ta jest następnie kierowana do wysokociśnieniowego strumieniowego reaktora zgazowania mieszaniną parowo-tlenową. W procesie zgazowania parowo-tlenowego wytwarzany jest syngaz, który stanowi substrat dla produkcji benzyny. W procesie szybkościowej pirolizy rozdrobiona i wysuszona biomasa jest mieszana z gorącym nośnikiem ciepła (piaskiem) i podlega konwersji termicznej pod ciśnieniem otoczenia w warunkach beztlenowych. Konwersja pirolityczna biomasy jest prowadzona w temperaturze około 773 K. W zależności od warunków operacyjnych oraz rodzaju zastosowanej biomasy uzyskuje się 40÷70%<sub>mas.</sub> oleju pirolitycznego oraz 15÷50%<sub>mas.</sub> karbonizatu. W procesie wytwarzany jest również gaz, który może być wykorzystany do celów grzewczych lub podsuszania wsadu. Instalacja pilotowa ma wydajność 500 kg/h oraz moc 2MW<sub>th</sub>. Koncepcja komercjalizacji technologii opiera się na budowie rozproszonego systemu układów szybkiej pirolizy biomasy i przygotowania paliwa zawiesinowego („Biosyncrude”) oraz centralnego systemu jego zgazowania i produkcji ciekłych paliw syntetycznych. Idea technologii KIT jest zaprezentowana schematycznie na rysunku 3.15.



Rys. 3.15. Schemat systemu konwersji biomasy i odpadów biomasowych Karlsruhe Institute of Technology

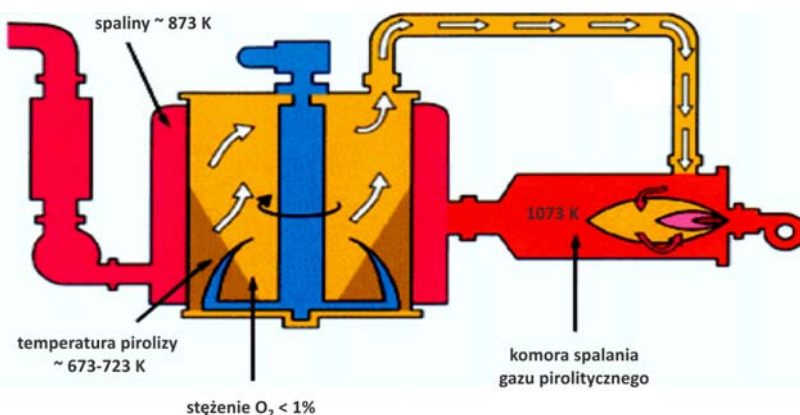
Fig. 3.15. Scheme of the biomass and waste biomass conversion system of the Karlsruhe Institute of Technology

Źródło: [80]



### 3.5.6. Technologia Okadora

Japońska firma Okadora oferuje kilka wariantów technologii pirolizy różnych odpadów organicznych [81]. Istotnym elementem linii technologicznych tej firmy jest pirolizer z mechanicznym mieszadłem. Mieszadło to, wprawiając w ruch obrotowy poddawany pirolizie surowiec, rozdrabnia go wraz z tworzącym się karbonizatem, a przez dociskanie materiału do ściany reaktora siłą odśrodkową poprawia warunki wymiany ciepła pomiędzy ścianą a przetwarzanym odpadem. Ideowy schemat tego pirolizera prezentuje rysunek 3.16.



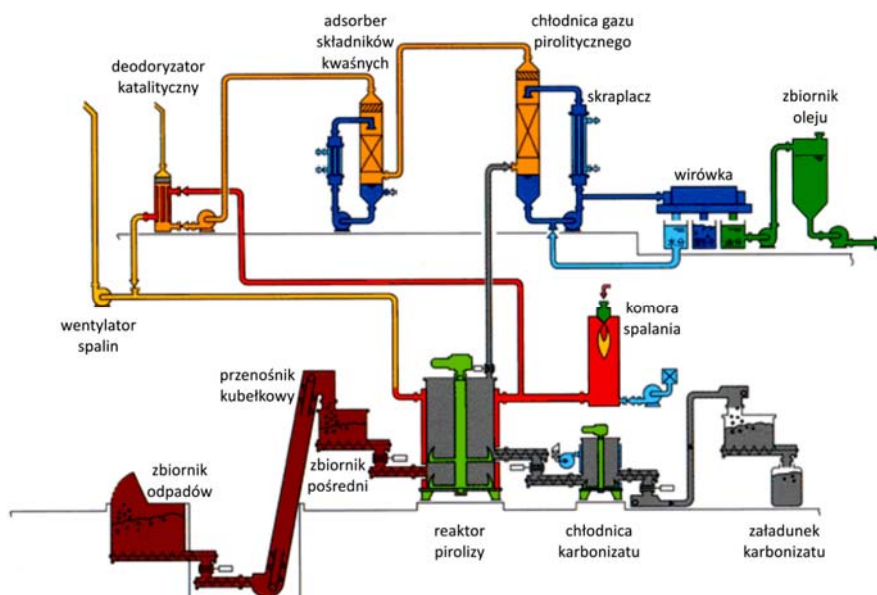
Rys. 3.16. Schemat ideowy pirolizera firmy Okadora

Fig. 3.16. Schematic diagram of the Okadora pyrolysis reactor

Źródło: [81]

Schemat na rysunku 3.17 przedstawia jeden z możliwych wariantów technologii pirolizy odpadów z zastosowaniem pirolizera z mechanicznym mieszadłem firmy Okadora. W takiej instalacji mogą być utylizowane różnego rodzaju odpady organiczne, np. żywnościowe, komunalne, papier, odpadowe tworzywa sztuczne etc. Firma Okadora pomyślnie przetestowała i oferuje pirolizery z ruchomym mieszadłem o wydajności dochodzącej nawet do 100 Mg odpadów na dobę. Czas przebywania odpadów w reaktorze mieści się w przedziale 40-60 minut. Według informacji firmy Okadora taka instalacja emituje śladowe ilości dioksyn, metali ciężkich, tlenków siarki i tlenków azotu. Przykładowe wyniki pomiarów emisji potwierdzają bardzo niskie zawartości zanieczyszczeń w spalinach emitowanych z tej instalacji, np. dioksyn –  $0,00051 \text{ ng-TEQ/m}_n^3$ , furanów –  $0,0029 \text{ ng-TEQ/m}_n^3$  oraz polichlorobifynyli –  $0,000065 \text{ ngTEQ/m}_n^3$ . Prezentowany schemat przedstawia wariant technologiczny z węzłami olejowego i wodnego oczyszczania gazu pirolitycznego. Gaz pirolityczny

odprowadzany z reaktora jest zraszany w chłodnicy gazu za pomocą krążącego w obiegu oleju absorbującego pary wyższych węglowodorów. Następnie gaz jest doczyszczany w absorberze składników kwaśnych za pomocą krążącego w obiegu wodnego roztworu o odczynie alkalicznym. Pozostałe w gazie resztkowe zanieczyszczenia są utleniające w katalitycznym deodoryzatorze platynowym. Olej wydzielony z gazu pirolitycznego zawiera zwykle pewną ilość wody i osadów (pyłów). W celu oddzielenia oleju od zanieczyszczeń zastosowano w tej technologii trzystopniową wirówkę. Woda oddzielona w wirówce oraz woda z układu absorpcji są kierowane do suszarki cyklonowej (nieuwzględnionej na schemacie), w której po ich odparowaniu powstają odpadowe sole. Część gazu pirolitycznego jest wykorzystywana do ogrzewania reaktora pirolizy. Gaz jest spalany w komorze spalania w temperaturze  $>1073\text{ K}$ , a wytworzone spaliny przepływają przez płaszcz pirolizera, oddając ciepło poprzez ścianę przerabianemu odpadowi. Karbonizat odbierany z reaktora za pomocą przenośników ślimakowych jest kierowany do chłodnicy wyposażonej – podobnie jak pirolizer – w mechaniczne mieszadło. Dzięki dobremu zaprojektowaniu taka instalacja zajmuje małą przestrzeń. Karbonizat wytwarzany w tym procesie może być wykorzystywany np. jako polepszacz gleby, adsorbent odorów czy też materiał osuszający.



Rys. 3.17. Schemat jednego z wariantów pirolizy odpadów firmy Okadora

Fig. 3.17. Scheme of one of Okadora's waste pyrolysis options

Źródło: [81]

Przedstawione krótko w niniejszym rozdziale wybrane technologie pirolizy potwierdzają, że takie instalacje osiągnęły już wysoki poziom rozwoju technologicznego. Dotyczy to w szczególności instalacji przetwarzających biomasę i odpady biomasowe. Mimo to piroliza jest wciąż procesem sporadycznie stosowanym w praktyce w porównaniu z innymi technologiami zagospodarowania odpadów, przede wszystkim spalania. Podstawową przeszkodą dla upowszechniania się tego typu rozwiązań w zagospodarowaniu odpadów są najczęściej trudności z wykorzystaniem wytwarzanego oleju pirolitycznego, a przede wszystkim – karbonizatu. Dlatego wydaje się, że największe szanse na komercyjne funkcjonowanie mają w przyszłości przede wszystkim technologie, które samodzielnie rozwiązują ten problem – np. takie jak technologia opracowana w Karlsruhe Institute of Technology [80].

Również w naszym kraju podejmowane są z różnym skutkiem próby uruchamiania komercyjnych instalacji pirolizy odpadów, przede wszystkim odpadowych poliolefin oraz zużytych opon samochodowych, a nawet szerszego spektrum odpadów gumowych. Co najmniej kilkanaście takich instalacji powstało od 2000 roku na terenie Polski. Instalacje przetwarzania odpadowych poliolefin były ukierunkowane na produkcję tzw. KTS-F (komponent tworzyw sztucznych – frakcje), który miał być tanim zastępnikiem oleju opałowego. Głównie z powodów legislacyjnych i ekonomicznych praktycznie zakończyły one swoje funkcjonowanie. Nieco lepiej radzą sobie instalacje pirolizy zużytych opon samochodowych wytwarzające olej pirolityczny oraz karbonizat. Większość tych instalacji opiera się na piecach obrotowych pracujących w układzie periodycznym (np. WGW Green Energy Poland, AG Recykling i in.) poza jednym wyjątkiem – instalacją pracującą w trybie ciągłym firmy Reoil Sp. z o.o. [82]. W zależności od stopnia zaawansowania wykorzystywanego układu odbioru i przerobu gazu surowego wytwarzany w tych instalacjach olej pirolityczny może być bezpośrednio stosowany w charakterze zastępnika oleju opałowego, bądź też musi być poddawany dalszemu rafineryjnemu przerobowi w celu uzyskania odpowiednich właściwości użytkowych. Dużo wysiłku jest poświęcane na opracowanie sposobu racjonalnego wykorzystania powstającego z pirolizy opon karbonizatu. Na tym tle wyróżnia się obecnie wymieniona wyżej firma Reoil, która w swojej technologii ciągłej pirolizy zużytych opon samochodowych wytwarza karbonizat o cechach fizykochemicznych pozwalających stosować go jako zastępnik sadzy technicznej N550.

## **4. ADSORBENTY WĘGLOWE**

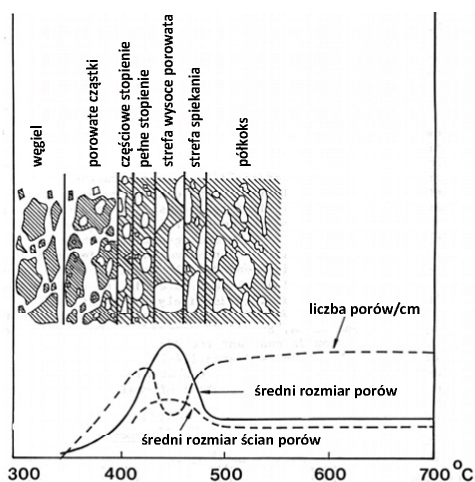
Jeden z głównych obszarów działalności badawczej autora monografii dotyczył wytwarzania i aplikacji adsorbentów węglowych. Stało się to naturalną przyczyną ukierunkowania jego zainteresowań w stronę możliwości wykorzystania karbonizatów pozyskiwanych z różnego rodzaju odpadów w charakterze tanich zastępników komercyjnych adsorbentów węglowych (choć nie ograniczało się tylko i wyłącznie do tego kierunku zastosowań). Duża część opisywanych w dalszej części monografii badań będzie dotyczyła możliwości wykorzystania stałych produktów pirolizy odpadów w charakterze adsorbentów, zatem w niniejszym rozdziale zostaną zaprezentowane podstawowe kwestie związane z zagadnieniami wytwarzania i praktycznego wykorzystania adsorbentów węglowych.

### **4.1. Wprowadzenie do tematyki adsorbentów węglowych**

Adsorbenty węglowe są produktami otrzymywanymi w procesie termicznego lub termochemicznego rozkładu wybranych substancji organicznych, charakteryzującymi się przede wszystkim dobrze rozwiniętą powierzchnią oraz wysoce rozbudowaną strukturą porowatą. Do podstawowych surowców wykorzystywanych w produkcji adsorbentów węglowych zalicza się węgle kamienne i brunatne, torf, drewno, łupiny kokosowe i pestki owoców. W bazie potencjalnych surowców dla produkcji adsorbentów węglowych znajdują się również zużyte opony samochodowe, odpadowe tworzywa sztuczne, osady ściekowe, czy też odpady organiczne z przemysłu rolniczego. W zależności od wybranego prekursora węglowego oraz produkcyjnych parametrów procesowych otrzymywane są adsorbenty o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, przeznaczone do wielorakich zastosowań użytkowych.

Proces wytwarzania adsorbentów węglowych prowadzi się najczęściej przez wstępną karbonizację materiału węglonośnego (prekursora), a następnie jego dalszą aktywację metodami fizycznymi lub chemicznymi. Podczas karbonizacji surowca

w atmosferze beztlenowej następuje destrukcja materiału węglowego z wydzieleniem części lotnych, w rezultacie czego zostaje wytworzona pierwotna struktura porowata przyszłego adsorbentu. Struktura ta jest tworzona w wyniku grupowania się pozostałego w substancji stałej węgla pierwiastkowego w elementarne krystality grafitowe. Krystality te są nieuporządkowane, a wolne przestrzenie pomiędzy nimi mogą być wypełnione związkami smołowymi z dekompozycji materiału wejściowego lub zablokowane przez węgiel niezorganizowany w krystality. Powoduje to, że wytwarzane z surowców węglonośnych karbonizaty charakteryzują się niedużą powierzchnią właściwą, a ich zdolności sorpcyjne są niewielkie. Na rysunku 4.1 zaprezentowano przykład zmian struktury porowatej podczas karbonizacji węgla spiekającego. Jest to jedynie przykład, jak zmienia się struktura wewnętrzna węgla podczas jego karbonizacji, ale trzeba pamiętać, że węgle o dużej spiekalności są niezwykle rzadko wykorzystywane w produkcji węgla aktywnych. Wytworzenie odpowiedniej struktury porowatej karbonizatu jest kluczowe dla właściwego przebiegu procesu aktywacji realizowanego w kolejnym etapie produkcji.



Rys. 4.1. Zmiany struktury porowatej węgla spiekającego podczas karbonizacji

Fig. 4.1. Changes in porous structure of coking coal during carbonization

Źródło: [83, 84]

Jak powiedziano, w celu uzyskania lepiej rozbudowanej struktury porowatej adsorbentu węglowego niezbędne jest dalsze przetworzenie karbonizatu w procesie tzw. aktywacji. Proces aktywacji przeprowadza się w praktyce przemysłowej dwiema podstawowymi metodami:

- aktywacją fizyczną – polegającą na obróbce materiału wsadowego gazami utleniającymi w wysokiej temperaturze,
- aktywacją chemiczną – wykorzystującą w procesie przerobczym stężone roztwory wodne, np.  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$ , czy też  $K_2S$ .

Obie wymienione metody umożliwiają wytworzenie struktury porowatej adsorbentu charakteryzującej się różną budową i wielkością powierzchni właściwej. Proces aktywacji jest związany z ubytkiem części masy skarbonizowanego prekursora węglowego, określanym w praktyce jako tzw. stopień wypalenia lub wypału (mimo że jest to nieścisłość nomenklaturowa, gdyż formalnie występuje zgazowanie, a więc „stopień zgazowania”). W trakcie aktywacji fizycznej część substancji organicznej karbonizatu ulega zgazowaniu i jest wyprowadzana z układu reakcyjnego w postaci gazu. Stopień przereagowania substancji stałej z czynnikiem utleniającym przekłada się na uzysk produktu finalnego, który w zależności od rodzaju surowca i pożądanych właściwości sorpcyjnych waha się najczęściej w przedziale od około 10%<sub>mas.</sub> do 40%<sub>mas.</sub>.

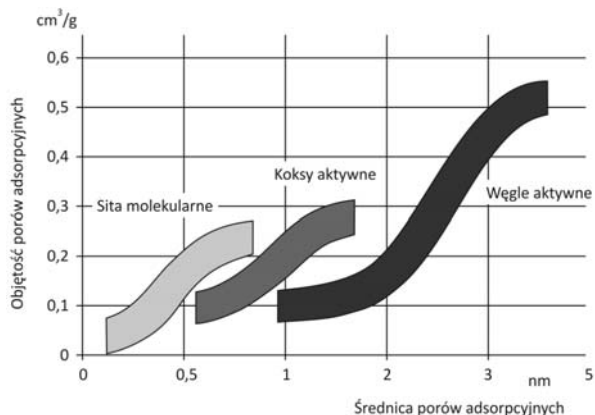
Struktura porowata węgla aktywnych jest zbudowana z porów o zróżnicowanym rozmiarze i kształcie. Najpopularniejszą klasyfikacją podziału porów jest klasyfikacja przedstawiona przez IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry), która dzieli pory według rozmiarów ich średnic na trzy zasadnicze grupy: mikropory (< 2 nm), mezopory (od 2 do 50 nm) i makropory (> 50 nm) [85].

Węgla aktywne są produkowane w trzech zasadniczych formach: granulowanej, ziarnowej i pyłowej. Węgla pyłowe charakteryzują się najczęściej rozkładem rozmiarów cząstek w zakresie 5÷150 μm. Ziarnowe węgle aktywne cechują się nieregularnym kształtem cząstek, natomiast węgle granulowane (formowane) mają najczęściej kształt walców o średnicach 0,8÷4 mm [86]. Na rysunku 4.2 przedstawiono charakterystykę właściwości strukturalnych porowatych materiałów węglowych, na podstawie których można zakwalifikować je do poszczególnych grup produktów – sit molekularnych, koksów aktywnych oraz węgla aktywnych [87].

Poszczególne grupy struktury porowatej mają różne właściwości i potencjał sorpcyjny. Porami decydującymi w największym stopniu o powierzchni właściwej adsorbentu są mikropory. Odgrywają one kluczową rolę w procesie adsorpcji, następuje w nich bowiem objętościowe zapełnianie przestrzeni cząsteczkami adsorbentu. Energia adsorpcji zachodzącej w mikroporach charakteryzuje się najwyższą wartością w odniesieniu do całej struktury porowatej.

Mezopory są grupą porów, które poza funkcją adsorbentu pełnią funkcję arterii transportowych dla przemieszczającego się adsorbentu. Energia adsorpcji zachodzącej w mezoporach jest niższa niż w mikroporach. Proces adsorpcji zachodzi

zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej, sukcesywnie pokrywając ścianki kolejnymi warstwami adsorbentu.



Rys. 4.2. Podział adsorbentów węglowych według podstawowych parametrów strukturalnych

Fig. 4.2. Classification of carbonaceous adsorbents according to basic structural parameters

Źródło: [87]

Powierzchnia właściwa makroporów jest z kolei bardzo mała i nie odgrywają one znaczącej roli w procesie adsorpcji. Główną funkcją makroporów jest rola arterii transportowych, które doprowadzają adsorbowane cząstki do wnętrza adsorbentu.

Rodzaj struktury porowatej węgla aktywnego decyduje o jego zdolnościach sorpcyjnych i determinuje jego potencjalne wykorzystanie. Węgłe charakteryzujące się strukturą mikroporowatą znajdują typowo zastosowanie w adsorpcji z fazy gazowej, natomiast mezo- i makroporowate węgle są wykorzystywane do fazy ciekłej, jednakże nie jest to regułą. Poszczególne gałęzie przemysłu wymagają sorbentów o ściśle określonych parametrach. Przykładowo przemysł cukrowniczy do odbarwiania rafinowanego produktu wymaga węgla aktywnych o dobrze rozwiniętej strukturze mezo- i makroporowatej.

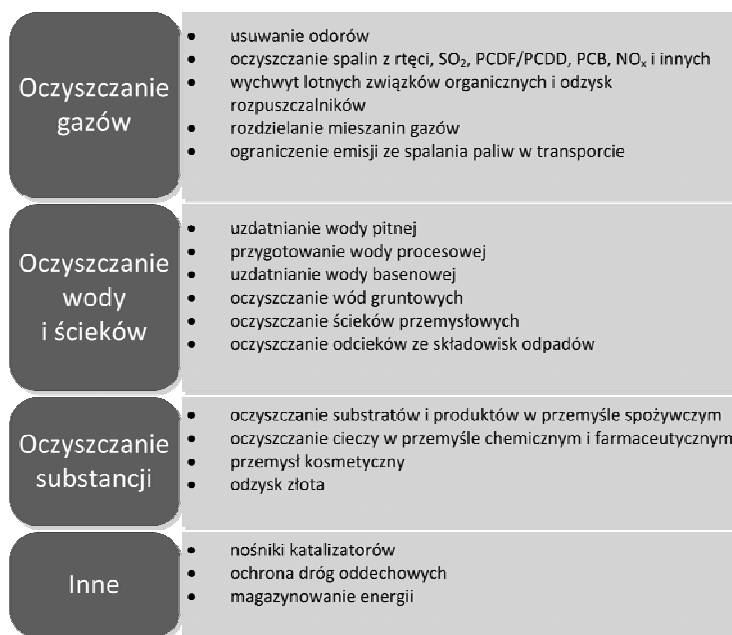
Chemiczna budowa węgla aktywnych ma istotny wpływ na ich zdolności sorpcyjne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, elektrochemiczne, utleniająco-redukcyjne i inne. Strukturę chemiczną powierzchni określa rodzaj, liczba i sposób połączenia z nią różnych heteroatomów. Heteroatomy wiążą się z peryferyjnymi atomami węgla oraz w przestrzeni międzykryształitowej, a także w zdefektowanych obszarach poszczególnych płaszczyzn. Zdecydowaną większość połączeń

tworzonych na powierzchni węgla aktywnego stanowią dwa rodzaje grup funkcyjnych:

- grupy o charakterze kwasowym, do których należą grupy karboksylowe, hydroksylowe fenolowe, karbonylowe, laktonowe, bezwodnikowe i inne,
- grupy o charakterze zasadowym, do których należą np. grupy chromenowe i pironopodobne.

Liczba i rodzaj wytwarzanych grup funkcyjnych zależą przede wszystkim od rodzaju zastosowanego prekursora, metody aktywacji, zastosowanego czynnika aktywacyjnego oraz czasu aktywacji. Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnych jest kształtowany podczas procesu karbonizacji i aktywacji. Ich struktura jednakże może być modyfikowana w szerokim zakresie za pomocą modyfikacji fizycznych i chemicznych.

Węgłe aktywne są produktami o powszechnym zastosowaniu. Ich unikalne zdolności sorpcyjne oraz potencjał dla użycia jako nośników katalizatorów wykorzystywane są w wielu gałęziach przemysłu. Podstawowy podział zastosowań węgla aktywnych został przedstawiony na rysunku 4.3.



Rys. 4.3. Przykładowe wykorzystanie węgla aktywnych w procesach przemysłowych

Fig. 4.3. Examples of the use of activated carbons in industrial processes

Źródło: opracowanie własne



Poszczególne zastosowania wymagają wykorzystania węgla aktywnych o różnych właściwościach fizykochemicznych. W tabeli 4.1 przedstawiono typowe parametry węgla aktywnych wytwarzanych z różnych surowców z podziałem na dwie kategorie zastosowania (oczyszczanie fazy gazowej oraz ciekłej).

Tabela 4.1

Typowe wartości podstawowych parametrów strukturalnych węgla aktywnych

Surowiec	Całkowita objętość porów, [cm <sup>3</sup> /g]	Średni promień porów, [nm]	Powierzchnia właściwa, [m <sup>2</sup> /g]
<i>węgla aktywne wykorzystywane w oczyszczaniu gazów</i>			
łupiny orzechów kokosowych	0,5÷0,6	1,0÷1,1	1000±1100
torf	0,6÷0,7	1,1÷1,2	1000±1275
węgiel brunatny	0,9÷1,0	2,9÷3,2	600±675
węgiel kamienny	0,6÷0,7	1,2÷1,4	1000±1150
<i>węgla aktywne wykorzystywane w oczyszczaniu cieczy</i>			
drewno (aktywacja chemiczna)	1,4÷1,8	2,2÷2,6	1200±1600
torf	1,1÷1,2	2,3÷2,6	900±1050
węgiel brunatny	0,9÷1,0	2,9÷3,2	600±675
węgiel kamienny	0,7÷0,8	1,4÷1,6	900±1050

Węgla aktywne można podzielić ze względu na formę fizyczną na trzy podstawowe grupy:

- pyliste węgle aktywne (PAC, ang. *Powder Activated Carbon*),
- ziarniste węgle aktywne (GAC, ang. *Granular Activated Carbon*),
- formowane węgle aktywne (EAC, ang. *Extruded Activated Carbon*).

Pyliste węgle aktywne to adsorbenty, których cząstki po zmieleniu mają średnice ziaren mniejsze niż 0,2 mm. Stosowanie tego typu węgla aktywnych wymaga zazwyczaj wykorzystania specjalnych systemów dozowania do układu, w którym przebiega proces adsorpcji. Węgiel pylisty jest wykorzystywany najczęściej do:

- uzdatniania wody pitnej (wody powierzchniowej w okresie zakwitów czy podziemnej do redukcji związków humusowych),
- redukcji ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), AOX (adsorbowalne organicznie związane chlorowce) w oczyszczaniu ścieków,
- wzbogacenia osadu czynnego,
- odbarwiania produktów chemicznych i spożywczych,
- usuwania dioksyn, furanów, rtęci i innych zanieczyszczeń z gazów powstających w procesach spalania paliw.

Ziarniste węgle aktywne są to adsorbenty o nieregularnym kształcie i wielkości ziaren od 0,2 do 5,0 mm. Węgla te są zazwyczaj wykorzystywane do oczyszczania cieczy, choć zdarza się, że węgiel ziarnisty o większych rozmiarach ziaren znajduje użycie także w oczyszczaniu powietrza, gazów lub jako katalizator reakcji. Najpopularniejsze zastosowania ziarnistych węgla aktywnych to:

- oczyszczanie wody pitnej w miejskich stacjach uzdatniania wody (poprawa barwy, smaku i zapachu, usuwanie pestycydów i związków humusowych),
- katalityczne usuwanie resztkowego chloru i ozonu w uzdatnianiu wody,
- usuwanie różnych związków organicznych w oczyszczaniu ścieków,
- usuwanie węglowodorów w procesie remediacji wód i gruntów,
- odbarwianie produktów spożywczych (cukier, glukoza),
- oczyszczanie parafiny i gliceryny farmaceutycznej.

Formowane węgle aktywne mają formę wałków o średnicy od 0,8 do 5,0 mm, których długość stanowi minimum dwukrotność średnicy. Złoże filtracyjne z formowanym węglem aktywnym stawia mniejszy opór dla przepływającego płynu niż złoże tej samej wysokości z węglem ziarnistym. Do najważniejszych zastosowań tego typu węgla należą:

- oczyszczanie wody pitnej w miejskich stacjach uzdatniania wody (poprawa barwy, smaku i zapachu, usuwanie pestycydów i związków humusowych),
- redukcja zawartości lotnych związków organicznych (LZO),
- oczyszczanie gazów poreakcyjnych z różnego rodzaju zanieczyszczeń,
- ochrona dróg oddechowych,
- dezodoryzacja powietrza, np. hal przeładunku odpadów, pomieszczeń oczyszczalni ścieków, biogazowni, czy też powietrza odprowadzanego z kompostowni,
- odzysk rozpuszczalników organicznych,
- oczyszczanie gazu ziemnego i biogazu.

## 4.2. Rynek adsorbentów węglowych

Światowe zapotrzebowanie rynku na węgle aktywne było szacowane w 2016 roku na 1770 tys. Mg. Oczekuje się, że rosnąca świadomość dotycząca ochrony środowiska, a tym samym zapewnienia dostępu do czystej i zdrowej wody przeznaczonej na cele komunalne oraz właściwej jakości powietrza przełoży się bezpośrednio na wzrost rynku węgla aktywnych w następnych latach. Rynek węgla aktywnego zwiększył się ponad dwukrotnie pomiędzy rokiem 2007 a 2015. Prognozuje się, że światowe zapotrzebowanie będzie rosło w tempie 5,3%<sub>mas./rok</sub> do 2025 roku, a główną siłą napędową tego wzrostu będą nowe dyrektywy, regulacje oraz wymagania jakościowe dotyczące uzdatniania wody, oczyszczania ścieków i redukcji emisji rtęci z procesów energetycznych. Uwzględniając wymienione przyczyny, można przewidywać, że do 2025 roku globalne zapotrzebowanie na węgle aktywne osiągnie wartość około 2707 tys. Mg.

Z kolei światowa zdolność produkcyjna węgla aktywnych na przestrzeni lat od 2007 do 2016 uległa podwojeniu, zwiększając się w tym czasie o około 1,2 mln Mg. Największy wzrost zaobserwowano w Chinach, gdzie produkcja zwiększyła się o około 0,6 mln Mg. Zdecydowanie największy udział w tym wzroście przypadł na dominujących producentów. Największy wzrost zdolności produkcyjnej wykazał Datong Coal Jinding Activated Carbon, który uruchomił w 2012 roku nowy zakład produkcyjny o wydajności 100 tys. Mg/rok w Shanxi na północnym wschodzie Chin. Kolejnymi dużymi graczami pod kątem ekspansji mocy produkcyjnej na rynku Chińskim byli Fujian Yuanli Activated Carbon (40 tys. Mg/rok), Ningxia Huahui Activated Carbon (30 tys. Mg/rok) oraz Shanxi Xinhua Chemical (30 tys. Mg/rok). Duży wzrost zdolności produkcyjnej można było zaobserwować na Filipinach, gdzie w latach od 2007 do 2015 na rynku pojawiło się czterech nowych producentów: CocoPrime Activated Carbon, Jacobi Carbons Philippines, Malaybalay, Green Carbon i Mindanao Activated Carbon. Wraz ze zwiększeniem produkcji przez działającego na lokalnym rynku Donau Carbon Philippines krajowa zdolność produkcyjna netto wzrosła o blisko 30 tys. Mg/rok. Największy udział w tym wzroście przypadł na nową fabrykę Jacobi Carbons, produkującą 20 tys. Mg/rok węgla aktywnego z łupin orzecha kokosowego, co uczyniło ją tym samym największym zakładem produkcyjnym węgla aktywnego na bazie tego prekursora. USA zwiększyło w tym czasie swoje zdolności produkcyjne o 137 tys. Mg/rok, głównie dzięki inwestycjom Calgon Carbon i Ingevity and Michigan Renewable Carbon. Wielkość zdolności produkcyjnej UE w latach od 2007 do 2016 uległa jedynie niewielkiej zmianie. Porównanie zapotrzebowania na węgle aktywne oraz zdolności produkcyjnych w skali światowej przedstawiono w tabeli 4.2 [94].

Tabela 4.2

Światowe zapotrzebowanie i zdolność produkcyjna węgla aktywnych,  
2007-2021 (tys. Mg) [94]

	Zapotrzebowanie roczne			Roczna zdolność produkcyjna		
	2007	2016	2021	2007	2016	2021
<b>Europa</b>	100	225	322	98	97	104
<b>USA</b>	210	463	667	179	316	406
<b>Chiny</b>	45	514	635	441	1040	1150
<b>Japonia</b>	120	190	204	69	80	80
<b>Indie</b>	40	108	135	50	228	308
<b>pozostałe</b>	135	270	334	247	527	555
<b>Świat</b>	<b>650</b>	<b>1770</b>	<b>2297</b>	<b>1084</b>	<b>2288</b>	<b>2603</b>

Obecny potencjał produkcyjny polskich zakładów wytwórczych wynosi aktualnie około 2,8 tys. Mg/rok i jest niewystarczający do zaspokojenia krajowego zapotrzebowania na węgle aktywne. Szacunkowe potencjalne zapotrzebowanie na

ziarniste węgle aktywne w krajowych stacjach uzdatniania wody wynosi od 1,5 tys. Mg do 5 tys. Mg rocznie. Przy wzięciu pod uwagę produkcji największego polskiego producenta (Gryfskand) w ilości około 2,3 tys. Mg/rok istnieje niedobór krajowej zdolności produkcyjnej dla zaspokojenia potrzeb rynkowych. Duży udział w podaży węgla aktywnych na rynku polskim mają podmioty zagraniczne zajmujące się pośrednictwem i dystrybucją węgla aktywnych. Zdecydowana większość to spółki córki międzynarodowych producentów węgla aktywnych, między innymi: Donauchem Polska, Chemviron Carbon oraz Desotec Polska [94].

Wartość importu węgla aktywnych do Polski wyniosła w 2015 roku 5,1 tys. Mg [88]. Konieczność importowania węgla aktywnego wynika przede wszystkim z niewielkich krajowych mocy produkcyjnych w porównaniu z zapotrzebowaniem przez krajowy rynek. Zdecydowanie największy udział w imporcie do Polski mają węgle aktywne sprowadzane z Niemiec (1,7 tys. Mg). Kolejnymi eksporterami do Polski są: Chiny (0,6 tys. Mg), USA (0,4 tys. Mg) i Belgia (0,4 tys. Mg) [94].

Ceny adsorbentów węglowych oferowanych na polskim rynku są zwykle negocjowalne i zależą od wielkości zamawianej partii produktu. Można ogólnie przyjąć, że w zależności od rodzaju adsorbentu mieszczą się one zwykle w przedziale:

- dla adsorbentów pylistych – 1÷4 \$/kg,
- dla adsorbentów ziarnistych – 2,5÷4 \$/kg,
- dla adsorbentów formowanych – 2,5÷6 \$/kg,
- dla koksów aktywnych – 1÷2 \$/kg.

Jeszcze wyższe ceny osiągają adsorbenty impregnowane, ale mają one specyficzne zastosowania i ich sprzedaż jest relatywnie niewielka [94].

### **4.3. Przykłady zastosowań adsorbentów węglowych**

Możliwości zastosowania adsorbentów węglowych są niezwykle szerokie. Stosowane są one zarówno w licznych procesach produkcyjnych, jak i w celach związanych z ochroną środowiska. Wiele z tych zastosowań wymieniono wcześniej (rysunek 4.3). Wykorzystanie adsorbentów węglowych do usuwania śladowych zanieczyszczeń, zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej, daje bardzo dobre rezultaty, trudne do osiągnięcia z zastosowaniem innych metod. Nie jest celem niniejszej monografii szczegółowe omawianie tego zagadnienia, jednak dla lepszego zrozumienia niektórych kwestii, które będą prezentowane w dalszej kolejności, poniżej przedstawiono krótko przykłady wielkoskalowego wykorzystania adsorbentów węglowych zarówno w oczyszczaniu fazy gazowej, jak i ciekłej.

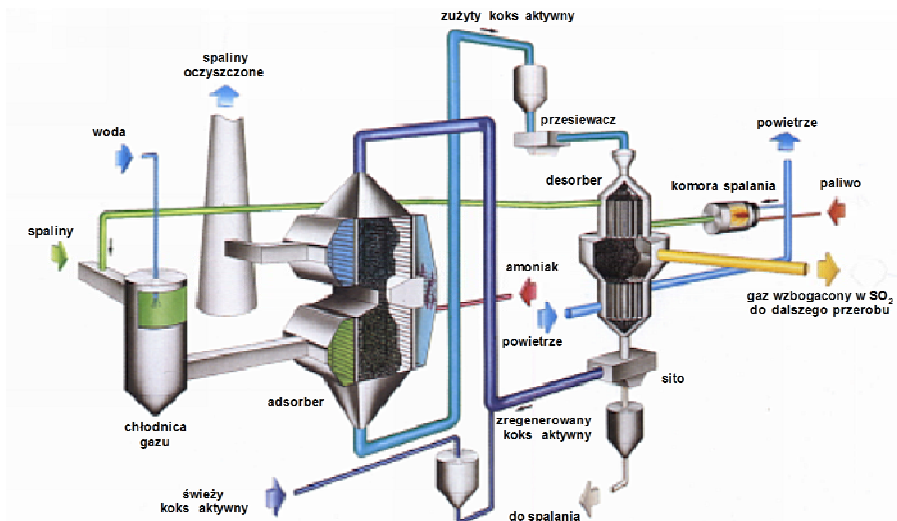
#### 4.3.1. Zastosowanie adsorbentów węglowych do usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej

Typowym przykładem technologii oczyszczania spalin za pomocą adsorbentów węglowych (w tym przypadku koksów aktywnych) jest technologia firmy DMT (wcześniej Bergbau Forschung) z modyfikacjami procesowymi wykonanymi przez firmę Mitsui Mining Company oraz RTI [89, 90]. Schemat tej technologii przedstawiono na rysunku 4.4. W metodzie tej spaliny oczyszczają się dwustopniowo. Oczyszczane gazy są kierowane do pierwszego stopnia układu, w którym w temperaturze około 410 K następuje adsorpcyjne usuwanie na złożu koksu aktywnego tlenków siarki oraz innych śladowych zanieczyszczeń toksycznych, np. rtęci oraz dioksyn i furanów. Pierwszy stopień reaktora spełnia również funkcję filtra usuwającego resztki zanieczyszczeń pyłowych nieoddzielonych we wcześniejszych etapach oczyszczania gazu. Strumień gazowy jest następnie kierowany do drugiego stopnia układu, w którym również w temperaturze powyżej 410 K następuje katalityczna redukcja tlenków azotu amoniakiem wprowadzanym pomiędzy pierwszym i drugim stopniem reaktora. W technologii tej zastosowano reaktory ze złożem przesuwным. Odbierany z dołu układu zużyty koks aktywny jest kierowany do regeneracji, w wyniku której otrzymuje się czysty koks zawracany do procesu [90, 91]. Wykorzystywany w tej metodzie koks aktywny musi mieć zdolność adsorpcji SO<sub>2</sub> oraz innych toksycznych zanieczyszczeń zawartych w spalinach, katalityczną aktywność dla redukcji tlenków azotu i wysoką wytrzymałość mechaniczną, która pozwala na prowadzenie procesu w układzie z ciągłym przesuwem złoża [92].

Innym interesującym przykładem zastosowania węgla aktywnych w oczyszczaniu fazy gazowej jest usuwanie rtęci i jej związków ze spalin. Mechanizm wiązania się rtęci na powierzchni węgla aktywnego polega nie tylko na interakcji pomiędzy rtęcią a strukturą porowatą węgla aktywnego (adsorpcja fizyczna), lecz także na reakcji chemicznego wiązania zachodzącego na powierzchni sorbentu (adsorpcja chemiczna). W celu poprawy chemisorpcyjnych parametrów adsorbentu często impregnuje się jego powierzchnię związkami jodu, bromu, chloru, siarki i innymi. Skuteczność usuwania rtęci przy wykorzystaniu adsorbentów węglowych zależy przede wszystkim od:

- składu i temperatury oczyszczanych spalin,
- specjacji (form chemicznych) rtęci w spalinach,
- sposobu prowadzenia procesu oczyszczania (iniekcja węgla aktywnego do spalin, oczyszczanie spalin w adsorberze o złożu stacjonarnym),

- parametrów stosowanego adsorbentu (powierzchnia właściwa, struktura porowata, rodzaj występujących grup funkcyjnych i tlenków powierzchniowych),
- dawki adsorbentu.

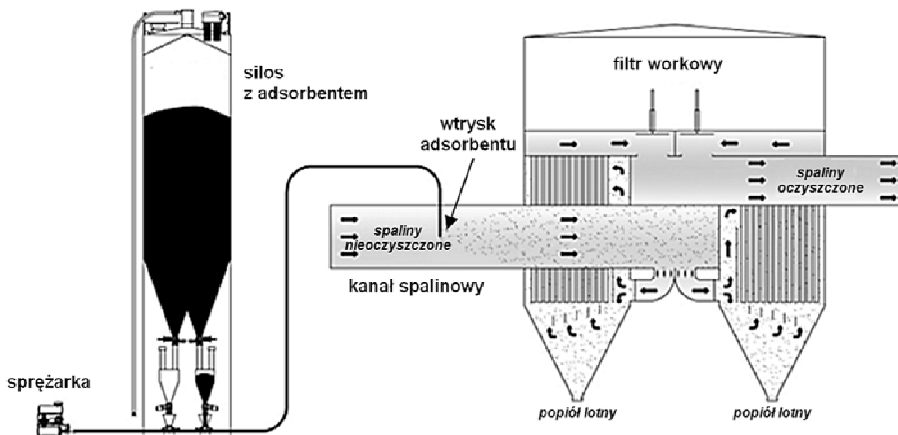


Rys. 4.4. Schemat technologii oczyszczania gazów spalinowych od  $SO_x$  i  $NO_x$  firmy DMT  
 Fig. 4.4. Scheme of flue gases cleaning technology from  $SO_x$  and  $NO_x$  developed by DMT  
 Źródło: [93]

Bardzo szerokie zastosowanie w usuwaniu rtęci ze spalin generowanych w energetyce węglowej znalazła metoda wtrysku pylistego węgla aktywnego do kanałów spalinowych (ACI, ang. *activated carbon injection*). Metoda ta jest szczególnie często wykorzystywana w USA, gdzie w 2015 roku zapotrzebowanie na pylisty węgiel aktywny dla celów redukcji emisji rtęci ze spalania węgla wyniosło około 110 tys. Mg [94], a prognozowane na kolejne lata zapotrzebowanie na pyliste adsorbenty do usuwania rtęci ze spalin ma wzrosnąć do poziomu około 180 tys. Mg/rok [94].

W większości systemów ACI pylisty węgiel aktywny jest wtryskiwany do strumienia spalin za pomocą automatycznego podajnika pneumatycznego. Na powierzchni węgla aktywnego rtęć ulega zaadsorbowaniu, a następnie węgiel jest usuwany z układu razem z popiołem lotnym dzięki zastosowaniu elektrofiltru lub filtra tkaninowego. Każdy układ wtrysku powinien być zaprojektowany tak, by zapewnić maksymalnie długi czas kontaktu węgla aktywnego z gazami spalinowymi oraz

wystarczająco intensywnie wymieszanie wtryskiwanego adsorbentu ze strumieniem spalin. W systemach ACI adsorbent w formie pyłu (zazwyczaj o rozmiarach cząstek poniżej 100  $\mu\text{m}$ ) jest ładowany do silosu, skąd jest odbierany przez podajnik wolumetryczny do rurociągów transportowych. Transport do kanałów spalinowych jest realizowany pneumatycznie, przy wykorzystaniu dmuchaw lub sprężarek. Przykładowy schemat systemu ACI przedstawiono na rysunku 4.5.



Rys. 4.5. Schemat systemu iniekcji węgla aktywnego do strumienia spalin (ACI)

Fig. 4.5. Scheme of the system of activated carbon injection to flue gas stream (ACI)

Źródło: [95]

W praktyce są stosowane dwa warianty wtrysku adsorbentu do kanałów spalinowych: iniekcja przed elektrofiltrem oraz iniekcja za elektrofiltrem. Każdy z tych wariantów ma swoje wady i zalety. Dozowanie adsorbentu przed elektrofiltrem charakteryzuje się niższą skutecznością usuwania rtęci (wysoka temperatura spalin), koniecznością stosowania dużych dawek adsorbentu oraz podwyższoną zawartością pierwiastka C w popiele lotnym, co utrudnia możliwości jego utylizacji. Jednak system ACI instalowany przed elektrofiltrem nie wymaga zabudowy dodatkowych urządzeń odpylających, co przy dużych układach energetycznych wiąże się z wysokimi nakładami inwestycyjnymi. Wariant iniekcji adsorbentu węglowego za elektrofiltrem i jego odbioru w wydzielonym, dodatkowo zainstalowanym filtrze workowym cechuje się zdecydowanie lepszymi parametrami redukcji emisji rtęci, wynikającymi z niższej temperatury spalin oraz dłuższego czasu kontaktu cząstek adsorbentu z gazami spalinowymi, co przekłada się na zdecydowanie niższe wymagane dawki adsorbentu. Niezaprzeczalną korzyścią takiego układu jest również niezanieczyszczanie popiołów lotnych zużytym adsorbentem.

#### 4.3.2. Zastosowanie adsorbentów węglowych do usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej

Adsorpcyjne usuwanie zanieczyszczeń z fazy ciekłej staje się z powodu swej wysokiej skuteczności coraz powszechniej stosowaną metodą uzdatniania wód i ścieków. Przeszkodą w jeszcze większym upowszechnieniu się tej metody są przede wszystkim wysokie koszty stosowanych adsorbentów oraz problemy z regeneracją bądź utylizacją adsorbentów zużytych w procesie oczyszczania. Dlatego też adsorpcyjne oczyszczanie ścieków stosuje się przede wszystkim w połączeniu z procesami produkcyjnymi, w których zyski z produkcji rekompensują wysokie koszty poniesione na eksploatację adsorpcyjnego układu oczyszczania ścieków. Jednak obecnie w oczyszczalniach ścieków węzły adsorpcyjne funkcjonują dość rzadko, natomiast w uzdatnianiu wód stosowanie adsorbentów stało się już niemal standardem. Niemniej ze względu na stosunkową łatwość realizacji procesu, jego wysoką skuteczność oraz szansę na wdrażanie tańszych, konkurencyjnych adsorbentów należy liczyć się z tym, że adsorpcja stanie się również w przyszłości nieodłącznym elementem wielu nowo projektowanych, nowoczesnych instalacji oczyszczania ścieków przemysłowych, a być może i komunalnych.

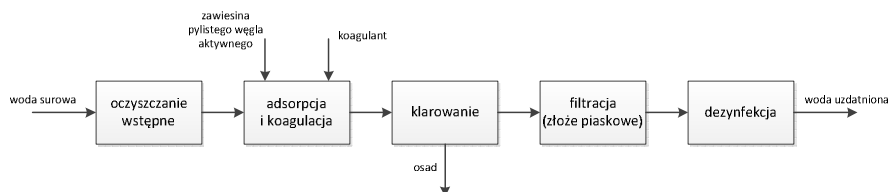
Jako adsorbenty w oczyszczaniu wód i ścieków stosuje się pyłowe, granulowane lub ziarniste węgle aktywne. Obecnie coraz częściej w tym celu znajdują zastosowanie koks aktywne, między innymi jako materiał filtracyjny lub jako nośnik kolonii bakterii w procesach biologicznego oczyszczania [87].

Rozwiązania aparaturowe procesów adsorpcyjnego oczyszczania fazy ciekłej to przede wszystkim filtry ze złożem stałym adsorbentu. Ponieważ główną wadą filtrów ze złożem stałym adsorbentu jest duży opór hydrauliczny złoża oraz jego zatykanie się nanoszonymi przez oczyszczaną ciecz drobnymi cząstkami [96], stosuje się również fluidalne metody adsorpcyjnego oczyszczania, choć są one mniej popularne. Interesującym rozwiązaniem jest wykorzystanie cyrkulującego (quasi-fluidalnego) złoża adsorbentu [97]. W opracowanej przez Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie i Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze technologii CAC (ang. *Cheap Adsorptive Cleaning*) oczyszczania ścieków koksowniczych zastosowano takie właśnie rozwiązanie oraz pył koksowy z suchego chłodzenia koksu jako bardzo tani substytut adsorbentu węglowego. Jest to jeden z przykładów działań mających na celu poszukiwanie tanich rozwiązań procesowych oraz tanich adsorbentów dla realizacji nowoczesnych technologii ochrony środowiska.

Procesy uzdatniania wód i ścieków za pomocą adsorbentów węglowych mają najczęściej na celu usunięcie pestycydów, detergentów, węglowodorów, fenoli i ich pochodnych oraz związków metali ciężkich. Węgiel aktywny służy również do



odchlorowania wody oraz poprawy jej walorów smakowych i zapachowych. Zużycie pylistego węgla w zależności od jego jakości i koncentracji usuwanych zanieczyszczeń wynosi przeważnie  $0,1\div 2 \text{ g/dm}^3$ , a czas kontaktu z fazą ciekłą mieści się zwykle w przedziale  $10\div 30 \text{ min}$ . Węgiel pylisty jest oddzielany od oczyszczanej cieczy przez sedimentację, filtrację lub odwirowanie. Zazwyczaj zużyty pylisty węgiel aktywny ze względu na trudności operacyjne nie jest poddawany regeneracji. Typowy schemat technologiczny uzdatniania wody przy wykorzystaniu pylistego węgla aktywnego prezentuje rysunek 4.6 [98].



Rys. 4.6. Schemat uzdatniania wody przy wykorzystaniu pylistych węgli aktywnych

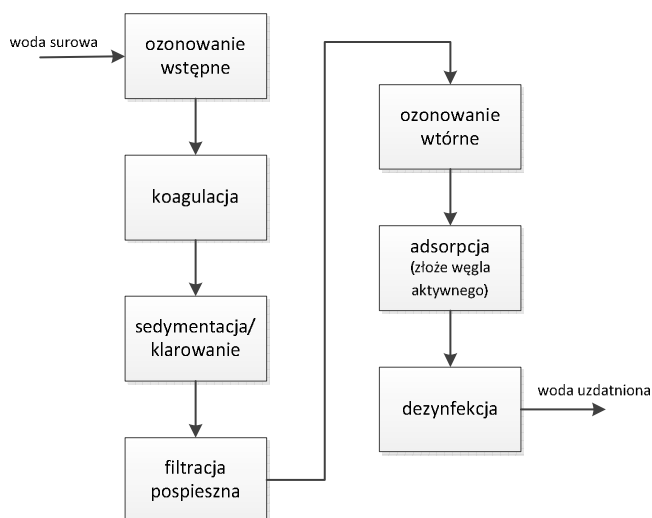
Fig. 4.6. Scheme of water treatment using powdered activated carbons

Źródło: [98]

Adsorpcja na ziarnistych i formowanych węglach aktywnych jest końcowym etapem procesu uzdatniania wody pitnej. Kierowana na filtry węglowe woda powinna być wstępnie uzdatniona i klarowna. Uzdatnianie wody przebiega najbardziej efektywnie w warunkach przepływowych w układzie obejmującym kilka niezbędnych stopni, np. wstępne ozonowanie, koagulację, filtrację pospieszną (np. na złożu piaskowym), wtórne ozonowanie, adsorpcję i końcową dezynfekcję (schemat na rysunku 4.7). Przy prawidłowej realizacji procesu oraz wysokiej jakości zastosowanego adsorbentu złożo węglowe może pracować nawet kilka lat. Filtry węglowe wypełnia się najczęściej węglem o uziarnieniu  $0,5\div 3 \text{ mm}$ . W zależności od konstrukcji filtrów, jakości oczyszczanej wody oraz jakości węgla aktywnego czas kontaktu oczyszczanej wody ze złożem wynosi przeciętnie  $5\div 30 \text{ min}$ , prędkość filtracji  $5\div 20 \text{ m/h}$ , a wysokość złóż węglowych  $0,5\div 4 \text{ m}$ .

W przypadku adsorpcyjnego oczyszczania ścieków dobór właściwego węgla aktywnego musi być poprzedzony wstępnymi badaniami laboratoryjnymi oraz pilotowymi. Taka procedura pozwala na wybranie właściwego dla usuwanych zanieczyszczeń adsorbentu oraz na optymalizację procesu oczyszczania. Na rysunku 4.8 przedstawiono przykładowy schemat technologii ciągłego oczyszczania ścieków, opracowanej przez firmę Bergbau-Forschung GmbH [93]. Technologia ta jest polecana przede wszystkim do oczyszczania ścieków przemysłowych,

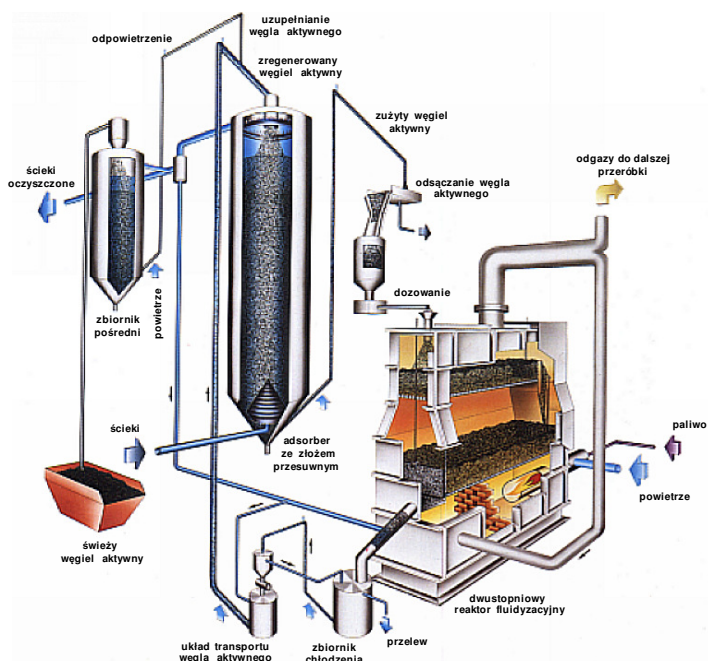
szczególnie koksowniczych, oraz odcieków ze składowisk i hałd w przemyśle hutniczym, chemicznym i celulozowo-papierniczym. Ścieki poddawane oczyszczaniu są od dołu wprowadzane do zbiornika (adsorbera) wypełnionego węglem aktywnym i przepływając przez złożę, są oczyszczane z usuwanych zanieczyszczeń, a następnie odprowadzane z góry reaktora do odbiornika. Część ścieków jest wykorzystywana do chłodzenia zregenerowanego węgla aktywnego. Złoże węglowe jest w ciągłym ruchu, przesuwając się z góry ku dołowi adsorbera. Odbierany z dołu zużyty węgiel aktywny jest kierowany poprzez układ odsączania do regeneratora, w którym w dwustopniowym złożu fluidyzacyjnym podlega regeneracji termicznej spalinami ze spalania gazu ziemnego lub oleju opałowego i jest zawracany do adsorbera. Straty węgla powstające podczas regeneracji są uzupełniane węglem świeżym, magazynowanym w zbiorniku pośrednim.



Rys. 4.7. Schemat uzdatniania wody przy wykorzystaniu ziarnistych i formowanych węgli aktywnych

Fig. 4.7. Scheme of water treatment using granular and extruded activated carbons

Źródło: [98]



Rys. 4.8. Technologia ciągłego adsorpcyjnego oczyszczania ścieków (Bergbau-Forschung GmbH)

Fig. 4.8. Continuous adsorptive wastewater treatment technology (Bergbau-Forschung GmbH)

Źródło: [93]

Zastosowanie adsorbentów węglowych do usuwania śladowych zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej daje dobre rezultaty oczyszczania, trudne do osiągnięcia przy wykorzystaniu innych metod [99]. Jednak wysokie koszty węgla i koksów aktywnych skłaniają do poszukiwania możliwości wytwarzania adsorbentów węglowych z surowców tańszych, najczęściej odpadowych. W literaturze pojawiają się licznie doniesienia na temat realizacji takich prac. Na przykład jako potencjalne prekursorzy adsorbentów węglowych testowano odpadowe żywice jonowymienne [100], odpadowe drewno z przemysłu meblarskiego [101], słomę i łuski ryżowe [102, 103], zużyte opony samochodowe [101, 104, 105], odpadowe tworzywa z recyklingu samochodów [104], węgle o bardzo niskiej jakości [89] i odpady z przeróbki węgla [106]. Zagadnienia te były również przedmiotem zainteresowań autora tej monografii, a niektóre wyniki jego prac prowadzonych na tym polu (wpisujących się znakomicie w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym) zostaną zaprezentowane w kolejnych rozdziałach.

## 5. EKSPERYMENTALNE BADANIA PIROLIZY ODPADÓW

W niniejszym rozdziale zaprezentowane zostaną wyniki badań eksperymentalnych pirolizy różnych odpadów, prowadzonych osobiście przez autora monografii oraz przy jego współudziale. Krótko scharakteryzowana zostanie sytuacja dotycząca aktualnego stanu w zakresie wytwarzania, charakterystyki jakościowej i gospodarki poszczególnymi rodzajami opisywanych odpadów. Zostaną także przedstawione wyniki badań nad możliwością wykorzystania karbonatów uzyskiwanych w wyniku pirolizy odpadów, które były przedmiotem prezentowanych eksperymentów.

### 5.1. Osady ściekowe – ogólna charakterystyka

Oczyszczanie ścieków jest nieodłącznie związane z powstawaniem osadów ściekowych o różnym charakterze chemicznym. Ilość tych osadów to na ogół  $1 \div 2\%_{\text{mas.}}$  objętości oczyszczanych ścieków. Jednak koszty związane z ich przeróbką stanowią około 50% kosztów ogólnych oczyszczalni. Osady powstające w procesach oczyszczania ścieków można podzielić na następujące rodzaje [107, 108]:

- wstępne – wydzielone sedymentacyjnie w osadnikach wstępnych lub podczas wstępnej sedymentacji z chemicznym strącaniem fosforu,
- nadmierne (wtórne) – wytworzone w procesach biologicznego oczyszczania ścieków i wydzielone w osadnikach wtórnych,
- biologiczno-chemiczne – powstające w procesach biologicznego oczyszczania ścieków wraz z chemicznym strącaniem fosforu i sedymentacją w osadnikach wtórnych,
- chemiczne – powstałe w procesach chemicznego oczyszczania ścieków,
- mieszane – będące mieszaniną osadu wstępnego i nadmiernego bądź biologiczno-chemicznego.

Skład osadów ściekowych jest zmienny i zależy od ilości i rodzaju ścieków oraz metod ich oczyszczania. Osady powstające podczas oczyszczania ścieków

przemysłowych z różnych branż różnią się znacznie od siebie pod względem zapachu, wyglądu, zawartości wody, zdolności do fermentacji, zagęszczania, wysychania, odwadniania, struktury ciał stałych i składu chemicznego. Różnice te są znacznie mniejsze dla typowych osadów powstałych z oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych.

Najważniejsze cechy charakteryzujące osady ściekowe to [109, 110]:

- uwodnienie, zmieniające się od ponad 99%<sub>mas.</sub> dla osadów surowych, poprzez 55÷80%<sub>mas.</sub> w przypadku osadów odwodnionych do mniejszego niż 10%<sub>mas.</sub> dla osadów wysuszonych termicznie,
- wysoka zawartość związków organicznych podatnych na biodegradację (od około 75%<sub>mas.</sub> s.m. dla osadów surowych do 45÷55%<sub>mas.</sub> s.m. dla osadów ustabilizowanych),
- wysoka zawartość związków azotu (2÷7%<sub>mas.</sub> s.m.) i fosforu (1÷5%<sub>mas.</sub> s.m.) przy niższej zawartości potasu (0,1÷0,5%<sub>mas.</sub> s.m.),
- różna zawartość metali ciężkich (zależna od rodzaju oczyszczanych ścieków),
- zróżnicowany stopień zagrożenia sanitarnego (największy dla osadów surowych wstępnych, najmniejszy – dla osadów ustabilizowanych i higienizowanych).

Największą część osadów surowych i mechanicznie odwodnionych stanowi woda. Wodę tę można podzielić na kilka rodzajów. Największy udział stanowi woda międzyziarnowa. W znacznie mniejszej ilości występują woda adhezyjna i kapilarna. Trzecim rodzajem, o najmniejszym udziale ilościowym, jest woda bardzo silnie związana z ziarnami osadu. Obejmuje ona wodę adsorpcyjną i wewnętrzną, która składa się z cieczy komórkowej (w przypadku osadów biologiczno-organiczných), z wody hydratacyjnej i wewnętrznej wody kapilarnej występującej między innymi w białkach. W osadzie nadmiernym o zawartości około 5%<sub>mas.</sub> s.m., po fermentacji metanowej, pierwszy rodzaj wody stanowi około 70%<sub>mas.</sub>, drugi – około 22%<sub>mas.</sub>, a trzeci – około 8%<sub>mas.</sub> [111].

Typowy skład chemiczny różnego rodzaju osadów ściekowych przedstawiono w tabeli 5.1 [112]. Tabela 5.2 prezentuje z kolei skład osadów ściekowych pochodzenia komunalnego na podstawie danych pochodzących z 29 wybranych krajowych oczyszczalni ścieków. Dane zaprezentowane w tych tabelach pokazują, że jak dużą zmiennością jakości osadów można mieć do czynienia, co czyni ten materiał szczególnie trudnym do wykorzystania w konkretnym celu i wymaga zawsze szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej osadu przed poddaniem go zamierzonej przeróbce.

Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych zależy od rodzaju ścieków i sposobu ich oczyszczania. Przeciętne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczania ścieków miejskich przedstawiono w tabeli 5.3 [112]. W tabeli 5.4 zaprezentowano dane dotyczące zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych pochodzących z wybranych polskich

oczyszczalni ścieków [107].

Tabela 5.1

Typowy skład chemiczny różnych rodzajów osadów ściekowych [112]

Rodzaj osadu	sucha masa [%mas.]	substancje organiczne [%mas. s.m.]	azot [%mas. s.m.]	fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) [%mas. s.m.]	potas (K <sub>2</sub> O) [%mas. s.m.]
osady wstępne surowe	6	60	2,5	1,5	0,4
osad czynny nadmierny	1,5	70	4	3	0,5
osady odwodnione i biologicznie ustabilizowane	8	40	4	1,4	0,2
osady po strąceniu glinem	40	-	2	2	-
osady po strąceniu wapnem	18	-	2	3	-

Tabela 5.2

Skład polskich osadów ściekowych pochodzenia komunalnego na podstawie danych pochodzących z 29 wybranych oczyszczalni ścieków [107]

składnik	zawartość [%mas. s.m.]	
	średnia	min.+max.
sucha masa	30,7	2,90÷76,5
azot (N)	4,2	1,74÷8,35
fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,70	1,53÷4,91
potas (K <sub>2</sub> O)	0,28	0,06÷0,69
wapń (CaO)	4,22	0,63÷13,49
magnez (MgO)	0,58	0,19÷0,98
sód (Na <sub>2</sub> O)	0,14	0,05÷0,69
substancja organiczna	54,65	26,88÷79,14
popiół	46,28	17,96÷73,16
rozpuszczalne części mineralne	18,98	9,52÷29,21
krzemionka	27,53	4,65÷57,13

Tabela 5.3

Przeciętna zawartość metali ciężkich w miejskich osadach ściekowych [112]

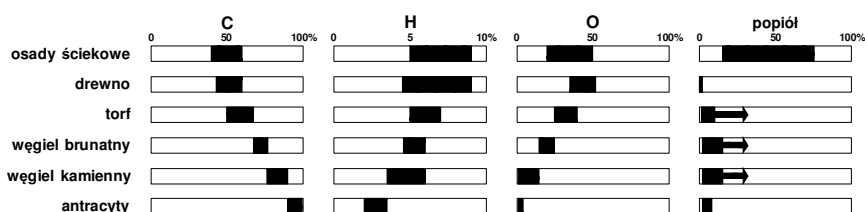
Rodzaj osadu	Fe [g/kg s.m.]	Ni [g/kg s.m.]	Cr [g/kg s.m.]	Zn [g/kg s.m.]	Pb [g/kg s.m.]
osad surowy	15	0,06	1,2	1,2	0,4
osad przefermentowany	20	0,07	1,6	1,7	0,6

Tabela 5.4

Zawartość metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych pochodzących z wybranych polskich oczyszczalni ścieków [107]

metal	zawartość [ppm]	
	wartości występujące najczęściej	min.+max.
chrom	250÷700	8÷17075
cynk	2500÷4000	1150÷10 000
kadm	1÷20	8÷562
kobalt	-	8÷562
miedź	200÷500	14÷1250
nikiel	100÷300	3÷230
ołów	100÷500	58÷2970

Na rysunku 5.1 zaprezentowano porównanie podstawowego składu elementarnego organicznej frakcji osadów ściekowych do składu wybranych paliw. Jak wynika z wykresu, zawartość podstawowych pierwiastków w organicznej frakcji osadów ściekowych jest bardzo zbliżona do ich zawartości w substancji organicznej drewna i torfu. Niekorzystną cechą osadów ściekowych z punktu widzenia ich energetycznego wykorzystania jest znaczna zawartość substancji nieorganicznych (mineralnych). Zarówno wysoka zawartość wody, jak i części mineralnych w osadach ściekowych decyduje o ich słabych walorach paliwowych. Mimo to coraz częściej osady ściekowe są spalane, a intensywnie rozwijane są także inne metody ich termicznego przekształcania, w tym piroliza i zgazowanie [113].



Rys. 5.1. Porównanie podstawowego składu frakcji organicznej i zawartości popiołu w osadach ściekowych ze składem wybranych paliw

Fig. 5.1. Comparison of the basic composition of organic fraction and ash content in sewage sludge with the composition of selected fuels

Źródło: opracowanie własne

Osady ściekowe są odpadem o bardzo skomplikowanym składzie. Zawierają one znaczne ilości substancji organicznych i nawozowych, głównie związków azotu i fosforu. Ponadto w ich skład wchodzi substancje toksyczne – związki organiczne, np. adsorbowalne organicznie związane chlorowce (AOX), polichlorowane bifenyle (PCB), dioksyny i furany (PCDD/PCDF), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), metale ciężkie oraz patogeny. Frakcja organiczna osadów ściekowych składa się głównie z węglowodorów, aminokwasów, białek, tłuszczów, ligniny i celulozy. Ich udział zależy od rodzaju ścieków, sposobu ich oczyszczania oraz metody przeróbki osadu [107, 114, 115, 116]. Surowe osady powstałe w oczyszczalni ścieków zawierają ponadto dużą liczbę bakterii chorobotwórczych, wirusów, pasożytów i grzybów [112, 117], dlatego też surowe osady ściekowe stanowią poważne zagrożenie sanitarne. Aby zlikwidować zdolność osadów do zagniwania (tj. fermentacji beztlenowej), poddaje się je stabilizacji w procesach biologicznych, chemicznych lub termicznych. Stosowane obecnie procesy stabilizacji osadów to fermentacja metanowa, stabilizacja tlenowa, kompostowanie, wapnowanie, termokondycjonowanie, suszenie, mokre spalanie, piroliza, zgazowanie

i spalanie. Stabilizacja osadów jest bardzo kosztowna. Zgrubne szacowanie wykazuje, że koszty urządzeń do stabilizacji i odwadniania osadów stanowią około 50% kosztów budowy całej oczyszczalni ścieków. Termiczna stabilizacja osadów jako metoda najdroższa, jest stosowana przede wszystkim w dużych oczyszczalniach, a w przypadku osadów przemysłowych – w dużych zakładach [118]. Dlatego wciąż poszukuje się innych, bardziej racjonalnych sposobów wykorzystania osadów ściekowych przez obniżenie kosztów ich stabilizacji lub utylizacji z odzyskiem energii, a przede wszystkim przez optymalne wykorzystanie produktów uzyskanych z ich przeróbki (np. fosforu).

Istnieje wiele różnych sposobów termicznej utylizacji osadów ściekowych, opracowanych zarówno w skali laboratoryjnej, jak i wdrożonych do praktyki przemysłowej. Metody te, zgodnie z rysunkiem 5.2 [119], można zasadniczo podzielić na trzy grupy: spalanie w piecach o różnej konstrukcji, współspalanie osadów z innymi paliwami bądź odpadami oraz alternatywne nowe procesy termicznej utylizacji osadów, wśród których stosunkowo dużym zainteresowaniem cieszy się zgazowanie. Zastosowanie termicznych metod do utylizacji osadów ściekowych pozwala na praktycznie pełną destrukcję frakcji organicznej osadów, co redukuje ich ilość jedynie do pozostałości popiołowej, która może być składowana na odpowiednio przygotowanych składowiskach lub wykorzystana w wielu innych procesach, np. jako dodatek do cementów i betonów [120, 121]. Spalanie osadów ze względu na ich skład wymaga jednak stosowania zaawansowanych technologii oczyszczania gazów spalinowych w celu spełnienia coraz bardziej restrykcyjnych norm emisyjnych, przede wszystkim w zakresie emisji dioksyn i furanów, metali ciężkich,  $\text{SO}_2$ , HCl, HF oraz tlenków azotu.

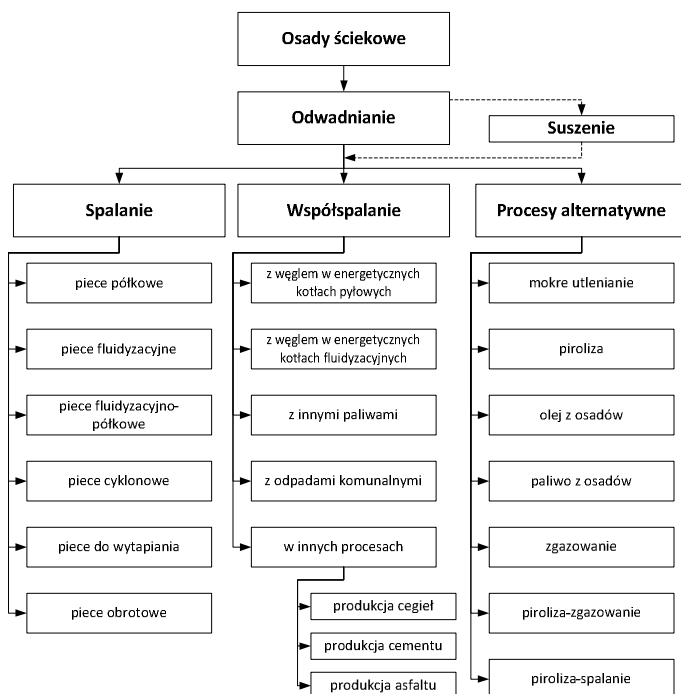
Podstawowymi zaletami zastosowania termicznej utylizacji w stosunku do osadów ściekowych są [122]:

- możliwość ciągłej kontroli emisji zanieczyszczeń,
- duża redukcja objętości i masy osadów oraz
- uzyskanie popiołu o bardzo dobrych parametrach jakościowych.

Pomimo możliwości zastosowania różnych termicznych metod utylizacji osadów ściekowych w praktyce przemysłowej najczęściej wykorzystywane jest ich spalanie. Na świecie funkcjonuje obecnie wiele spalarni osadów ściekowych realizujących spalanie osadów w różnych układach technologicznych [123]. Spalanie osadów ściekowych mimo coraz bardziej surowych uwarunkowań legislacyjnych wydaje się najbardziej perspektywiczną metodą utylizacji tych odpadów. Przy stosowaniu nowoczesnych i efektywnych metod oczyszczania gazów spalinowych spalarnie osadów ściekowych są w stanie sprostać najbardziej restrykcyjnym wymaganiom emisyjnym. Jednakże pomimo tego spalarnie osadów ściekowych, jak również innych rodzajów odpadów nie cieszą się najczęściej zbyt dobrą opinią społeczności, na



których terenie są bądź mają zostać zlokalizowane. Dlatego, choć spalanie wydaje się najkorzystniejszą metodą pełnej destrukcji substancji organicznej osadów ściekowych, wciąż poszukuje się nowych metod ich utylizacji, łatwiej akceptowalnych przez społeczeństwo oraz pozwalających na przekształcenie osadów ściekowych w użyteczne produkty.



Rys. 5.2. Podział metod termicznej utylizacji osadów ściekowych  
 Fig. 5.2. Division of methods of sewage sludge thermal utilization  
 Źródło: [119]

Ilości osadów ściekowych powstających w polskich oczyszczalniach ścieków są objęte sprawozdawczością Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) od 1995 roku. Dane prezentowane przez GUS wskazują, że ilość wytwarzanych osadów ściekowych w kraju rośnie z roku na roku, a istniejąca na terenie Polski infrastruktura techniczna jest wciąż niewystarczająca, aby w pełni zagospodarować osady wytwarzane podczas oczyszczania ścieków. Najczęstszą formą zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce jest wciąż ich zastosowanie rolnicze lub aplikacja w rekultywacji gruntów. Najważniejszym problemem związanym z takim

zastosowaniem jest zagrożenie kumulacją w gruncie metali ciężkich i rozprzestrzenianiem się patogenów. Zagrożenia te mogą być wyeliminowane dzięki zastosowaniu termicznej utylizacji osadów ściekowych. Jednak dotychczas funkcjonuje w Polsce tylko kilkanaście spalarni komunalnych osadów ściekowych, co pozwala na zutylizowanie przez spalanie jedynie niewielkiej części wytwarzanych w kraju osadów (około kilkunastu procent).

Według danych GUS [124] w oczyszczalniach ścieków komunalnych w 2010 roku wytworzono 526,7 tys. Mg s.m. osadów ściekowych. W 2015 roku było to już 568,0 tys. Mg s.m. osadów, z czego:

- 18,93%<sub>mas.</sub> zostało zastosowanych w rolnictwie,
- 3,38%<sub>mas.</sub> zostało wykorzystanych do rekultywacji terenów, w tym gruntów przeznaczonych na cele rolne,
- 8,29%<sub>mas.</sub> zostało zastosowanych do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu,
- 13,96%<sub>mas.</sub> zostało przekształconych termicznie,
- 7,13%<sub>mas.</sub> było składowane,
- 43,47%<sub>mas.</sub> było nagromadzone na terenie oczyszczalni,
- 4,84%<sub>mas.</sub> zostało wykorzystane w inny sposób.

Jest niemal pewne, że ilość wytwarzanych osadów ściekowych w kolejnych latach będzie wzrastać. Jest to związane z systematyczną rozbudową sieci kanalizacyjnej, której wynikiem będzie wzrost ilości ścieków oczyszczanych w komunalnych oczyszczalniach. Przyczyni się również do tego faktu coraz częstsze stosowanie w nowoczesnych oczyszczalniach pogłębionego usuwania biogenów. Z przedstawionych w Krajowym Programie [125] planów inwestycyjnych wynika, że przewiduje się wybudowanie w Polsce ponad stu nowych oczyszczalni ścieków, a ponadto zostaną przeprowadzone inne inwestycje na około tysiącu oczyszczalniach oraz wybudowane będzie ponad 14 tys. km nowej i zmodernizowane 3,5 tys. km istniejącej sieci kanalizacyjnej. Natomiast według prognoz KPGO [126] powinniśmy się co rok spodziewać systematycznego (około 2÷3%<sub>mas.</sub>) wzrostu ilości wytwarzanych w kraju komunalnych osadów ściekowych.

Mając na uwadze przedstawione fakty, wydaje się, że coraz powszechniejsze stosowanie znanych, racjonalnych metod zagospodarowania osadów ściekowych, ale także poszukiwanie i rozwijanie nowych sposobów ich wykorzystania jest niekwestionowaną koniecznością. Przedstawione poniżej badania pirolizy osadów ściekowych oraz ich rezultaty są jednym z licznych przykładów prac prowadzonych zarówno w kraju, jak i za granicą, mających na celu poszerzyć wachlarz możliwych do wykorzystania sposobów praktycznego zastosowania osadów ściekowych.

### 5.1.1. Badania pirolizy osadów ściekowych

Badania pirolizy osadów ściekowych były prowadzone przez autora monografii z zastosowaniem różnych technik i w różnych skalach eksperymentalnych, począwszy od badań prowadzonych przy wykorzystaniu techniki termogravimetrycznej, poprzez eksperymenty w skali wielkolaboratoryjnej, a na badaniach przemysłowych skończywszy. W kolejnych podrozdziałach zostaną przedstawione wyniki przeprowadzonych prac.

#### 5.1.1.1. Termogravimetryczne badania pirolizy osadów ściekowych

W badaniach termogravimetrycznej pirolizy osadów ściekowych jako surowce wyjściowe wykorzystano osady pochodzące z dwóch oczyszczalni ścieków komunalnych (osad MSS-T i osad MSS-Z) oraz jednej oczyszczalni ścieków komunalno-przemysłowych (osad ISS-Z). W tabeli 5.5 przedstawiono wyniki analiz wykonanych dla pobranych do badań osadów ściekowych.

Tabela 5.5

Charakterystyka osadów ściekowych  
pobranych do testów pirolizy termogravimetrycznej

Parametr	Osad MSS-T	Osad MSS-Z	Osad ISS-Z
zawartość wilgoci (% <sub>omas.</sub> )	85,7	80,6	84,7
zawartość części lotnych (% <sub>omas.</sub> s.m.)	56,1	45,6	51,7
zawartość substancji organicznych (% <sub>omas.</sub> s.m.)	66,8	54,4	57,9
zawartość popiołu (% <sub>omas.</sub> s.m.)	33,2	45,6	42,1
wartość opałowa (kJ/g s.m.)	9,9	8,4	8,6
C (% <sub>omas.</sub> s.m.)	31,5	27,3	27,7
H (% <sub>omas.</sub> s.m.)	3,96	3,50	3,02
N (% <sub>omas.</sub> s.m.)	5,50	3,74	5,53
P (% <sub>omas.</sub> s.m.)	2,70	3,50	1,10
O (% <sub>omas.</sub> s.m.)	24,7	18,9	20,1
S (% <sub>omas.</sub> s.m.)	1,38	1,24	2,21
Al (ppm s.m.)	13 750	14 250	7400
Zn (ppm s.m.)	1620	3290	627
Pb (ppm s.m.)	97	252	42
Cd (ppm s.m.)	<4	<4	4
Cu (ppm s.m.)	107	192	85
Cr (ppm s.m.)	<20	32	99
Ni (ppm s.m.)	17	15	153
Hg (ppm s.m.)	1,93	1,65	9,10

Dla każdego z badanych osadów ściekowych zastosowano następującą wstępną procedurę przygotowawczą.

#### – Osad MSS-T

Osad rozłożony równomiernie w kuwecie suszono na powietrzu około 1 miesiąca, co kilka dni mieszając go łopatką. Z wysuszonego osadu wysiano frakcję 0,2÷3,15 mm (około 800 g) przeznaczoną do dalszych badań. Zawartość wilgoci

w wysianej frakcji wynosiła 19,9%<sub>omas.</sub>, a jej skład ziarnowy przedstawiał się następująco: 3,15÷2,5 mm – 23,1%<sub>omas.</sub>, 2,5÷2,0 mm – 13,1%<sub>omas.</sub>, 2,0÷1,6 mm – 19,7%<sub>omas.</sub>, 1,6÷1,0 mm – 24,8%<sub>omas.</sub>, 1,0÷0,5 mm – 15,2%<sub>omas.</sub>, 0,5÷0,2 mm – 4,1%<sub>omas.</sub>. Zawartość popiołu w uzyskanej partii suchego osadu wynosiła 33,2%<sub>omas.</sub>.

– **Osad MSS-Z**

Osad ściekowy suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80°C przez 1 tydzień. Wyszuszony osad zmielono w młynie i wysiano frakcję 1÷2,5 mm o następującym składzie ziarnowym: 2,5÷2,0 mm – 30,5%<sub>omas.</sub>, 2,0÷1,6 mm – 32,9%<sub>omas.</sub>, 1,6÷1,0 mm – 36,6%<sub>omas.</sub>. Przygotowana do dalszych badań próbka osadów ściekowych charakteryzowała się 14,5%<sub>omas.</sub> zawartością wilgoci oraz 45,6%<sub>omas.</sub> zawartością popiołu.

– **Osad ISS-Z**

Osad suszono na powietrzu około 1 miesiąca do zawartości wilgoci około 50%<sub>omas.</sub>, a następnie poddano go mechanicznej granulacji przez wytłaczanie. Uzyskane walcowe granulki (średnica 2 mm, długość 1÷2 cm) podsuszano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 333 K. Zawartość wilgoci w uzyskanym produkcie wynosiła 14,5%<sub>omas.</sub>, natomiast zawartość popiołu – 42,1%<sub>omas.</sub>.

Przygotowane do badań trzy próbki wysuszonych osadów ściekowych poddano testom pirolizy termogravimetrycznej z zastosowaniem termogravimetru TGA-501 firmy LECO. Piroliza termogravimetryczna była prowadzona w atmosferze azotu, a w tabeli 5.6 przedstawiono parametry procesowe poszczególnych testów.

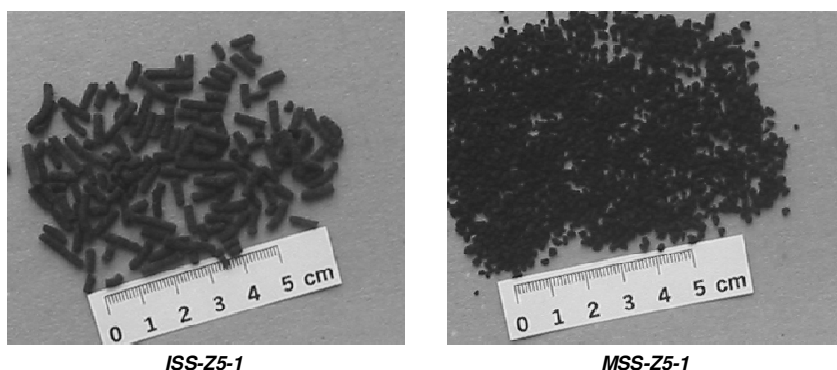
Tabela 5.6  
Parametry procesowe badań termogravimetrycznej pirolizy osadów ściekowych

Rodzaj osadu	symbol próbki karbonizatu	temperatura końcowa (K)	szybkość nagrzewania (K/s)
Osad MSS-T	MSS-T4-1	673	0,17
	MSS-T4-4	673	0,67
	MSS-T5-1	773	0,17
	MSS-T5-4	773	0,67
	MSS-T8-1	1073	0,17
	MSS-Z4-1	673	0,17
Osad MSS-Z	MSS-Z4-4	673	0,67
	MSS-Z5-1	773	0,17
	MSS-Z5-4	773	0,67
	MSS-Z8-1	1073	0,17
	ISS-Z4-1	673	0,17
Osad ISS-Z	ISS-Z4-4	673	0,67
	ISS-Z5-1	773	0,17
	ISS-Z5-4	773	0,67
	ISS-Z8-1	1073	0,17

Pirolizie poddawano jednorazowo około 40 g przygotowanej próbki osadów ściekowych (19 tygłi × około 2 g próbki na 1 tygiel). Dla karbonizatów uzyskanych

w wyniku pirolizy termogravimetrycznej, prowadzonej przy parametrach procesowych pokazanych w tabeli 5.6, wyznaczono izotermy adsorpcji azotu z zastosowaniem automatycznego analizatora ASAP2010 firmy Micromeritics. Na ich podstawie, za pomocą oprogramowania zaimplementowanego w aparacie, zostały wyznaczone parametry strukturalne wytworzonych karbonizatów.

Rysunek 5.3 prezentuje przykłady karbonizatów otrzymanych w testach rozkładu termogravimetrycznego osadów ściekowych. Przedstawiono wyłącznie dwie wybrane próbki (ISS-Z5-1 i MSS-Z5-1, patrz tabela 5.6) ze względu na brak dostrzegalnych gołym okiem różnic w wyglądzie pozostałych uzyskanych produktów. Wszystkie produkty stałe otrzymane w wyniku termogravimetrycznej pirolizy osadów ściekowych charakteryzowały się wyglądem zewnętrznym przypominającym standardowe karbonizaty otrzymywane z surowców węglowych.

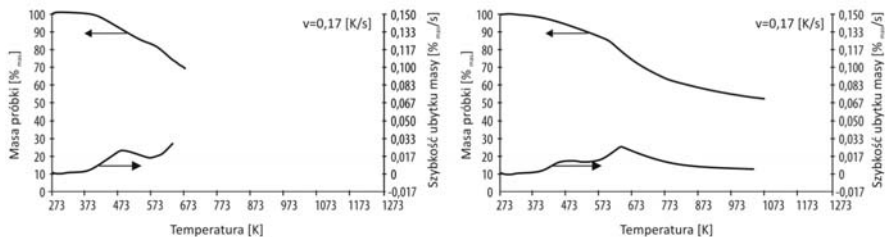


Rys. 5.3. Widok wybranych karbonizatów (ISS-Z5-1, MSS-Z5-1) otrzymanych w testach pirolizy termogravimetrycznej osadów ściekowych

Fig. 5.3. View of selected chars (ISS-Z5-1, MSS-Z5-1) obtained in thermogravimetric pyrolysis of sewage sludge

Źródło: opracowanie własne

Na rysunku 5.4 zamieszczono przykładowe wykresy przebiegu pirolitycznego rozkładu osadów ściekowych prowadzonego w termogravimetrze TGA-501 firmy LECO w atmosferze azotu. Zaprezentowane wyniki dotyczą osadu MSS-Z i przedstawiają jego rozkład przy szybkości wzrostu temperatury wynoszącej 0,17 K/s dla końcowej temperatury pirolizy 673 oraz 1073 K.



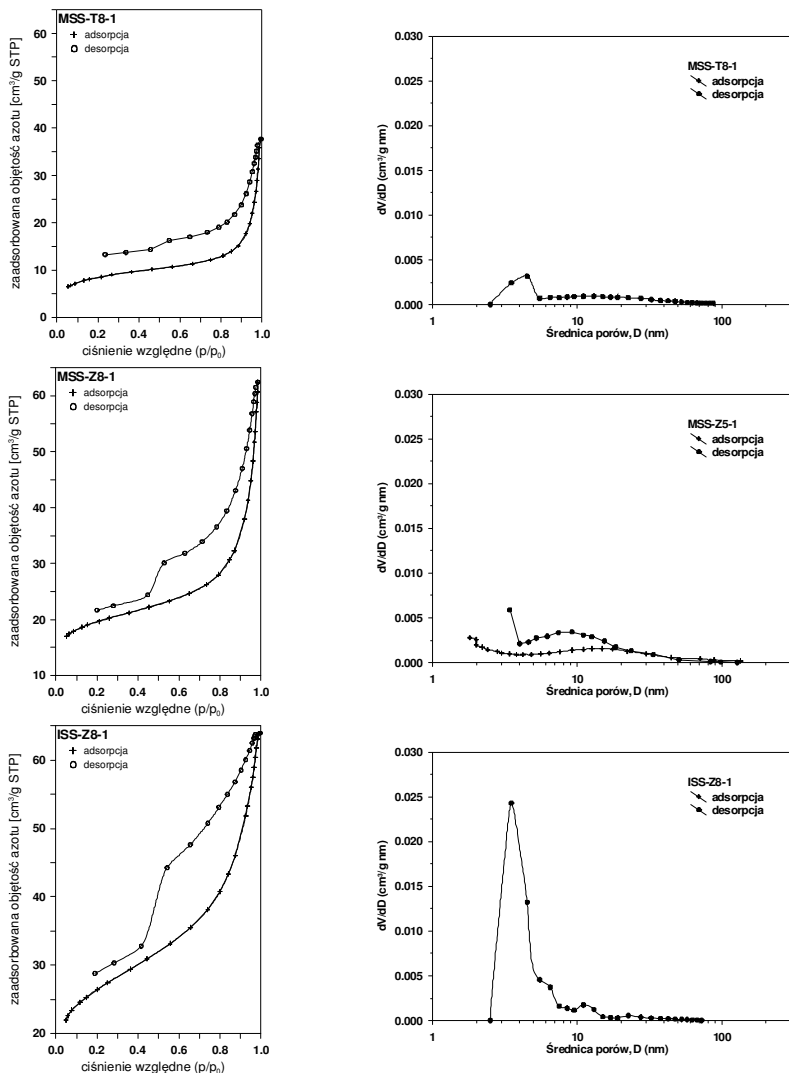
Rys. 5.4. Przykładowe krzywe przebiegu rozkładu pirolitycznego osadów ściekowych (osad MSS-Z)

Fig. 5.4. Exemplary curves of the pyrolytic decomposition of sewage sludge (MSS-Z sludge)

Źródło: opracowanie własne

Na wykresach pokazanych na rysunku 5.5 zamieszczono izotermę adsorpcji-desorpcji azotu oraz rozkłady objętości porów wybranych próbek karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy termogravimetrycznej badanych osadów ściekowych. W tabeli 5.7 przedstawiono wartości wybranych parametrów strukturalnych wszystkich badanych próbek. Są to wyniki obliczeń wykonanych za pomocą oprogramowania obsługującego sorptometr ASAP2010, wykorzystującego standardowe modele adsorpcji-desorpcji [85, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134].

Izotermę adsorpcji-desorpcji azotu wyznaczone dla karbonizatów otrzymanych przez termogravimetryczną pirolizę osadów są izotermami IV typu, z charakterystyczną pętlą histerezy typu H3, która jest efektem zjawiska kondensacji kapilarnej występującego w porach adsorbentów [135]. Pętla histerezy na zaprezentowanych wykresach nie domyka się, co świadczy o tym, że część zaadsorbowanego przez próbkę azotu nie została w pełni zdesorbowana podczas etapu obniżania ciśnienia w układzie pomiarowym. Być może podczas włączania azotu do badanych próbek następowała deformacja struktury wewnętrznej karbonizatów, w wyniku której doszło do zamknięcia części azotu w zdeformowanych porach (wyklucza się związanie chemiczne azotu).



Rys. 5.5. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu oraz rozkłady objętości porów karbonizatów uzyskanych w wyniku pirolizy termogravimetrycznej osadów ściekowych  
 Fig. 5.5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore volume distributions of chars obtained from thermogravimetric pyrolysis of sewage sludge

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.7

Wybrane parametry strukturalne osadów ściekowych i karbonizatów otrzymanych w badaniach termogravimetrycznych

Próbka	powierzchnia właściwa	objętość porów	średnica porów
	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{B, JH}^d$ ( $cm^3/g$ )	$D_{BET}$ (nm)
MSS-T	0,24	0,0013	11,6
MSS-T4-1	1,90	0,0099	13,4
MSS-T4-4	0,96	0,0058	15,0
MSS-T5-1	4,55	0,0170	10,6
MSS-T5-4	5,68	0,0258	12,6
MSS-T8-1	30,15	0,0412	6,9
MSS-Z	1,66	0,0079	13,2
MSS-Z4-1	6,67	0,0289	12,5
MSS-Z4-4	4,41	0,0217	14,4
MSS-Z5-1	9,83	0,0428	12,6
MSS-Z5-4	10,77	0,0453	11,9
MSS-Z8-1	66,86	0,0766	4,0
ISS-Z	4,24	0,0174	12,8
ISS-Z4-1	2,80	0,0128	14,0
ISS-Z4-4	2,27	0,0111	14,6
ISS-Z5-1	8,28	0,0308	11,6
ISS-Z5-4	8,72	0,0346	12,2
ISS-Z8-1	91,90	0,0752	3,2

Uzyskane z osadów ściekowych karbonizaty charakteryzują się generalnie słabo rozwiniętą strukturą wewnętrzną, z małą objętością mikroporów, jednak pojemność sorpcyjna tych materiałów wzrasta wraz z temperaturą końcową procesu pirolizy. Wyznaczone krzywe  $dV/dD$  w funkcji średnic wskazują na występowanie ekstremum objętości porów o średnicach 3÷4 nm, a więc najmniejszych mezoporów, które mogą być artefaktem rozkładu ścian komórek mikroorganizmów obecnych w przerabianych pirolitycznie osadach ściekowych. Generalnie piroliza prowadziła do zwiększenia powierzchni właściwej i objętości porów karbonizatów w porównaniu z ich prekursorami (osadami), chociaż dla osadu ISS-Z stwierdzono w dwóch przypadkach ( $T=673$  K,  $v=0,17$  K/s i  $T=673$  K,  $v=0,67$  K/s) zmniejszenie tych parametrów, co może świadczyć o blokowaniu się porów produktami pierwotnego rozkładu termicznego. Największe wartości powierzchni właściwej – przekraczające  $30$   $m^2/g$  – otrzymano podczas pirolizy prowadzonej przy wysokiej temperaturze końcowej ( $1073$  K).

Na podstawie wyznaczonych przebiegów termogravimetrycznego rozkładu badanych osadów ściekowych stwierdzono, że ich rozkład pirolityczny przebiega z wystąpieniem dwóch wyraźnych stadiów, w których szybkości rozkładu substancji są największe. Pierwsza z tych faz występuje w przedziale temperatur  $423\div 523$  K i może być przypisana usuwaniu resztek wilgoci oraz początkowemu rozkładowi substancji organicznej, skutkującemu wydzielaniem się metanu,  $CO_2$ , kwasu octowego i lekkich węglowodorów. Natomiast druga faza obejmuje przedział temperatur  $573\div 723$  K, a w fazie tej następuje najintensywniejszy rozkład frakcji



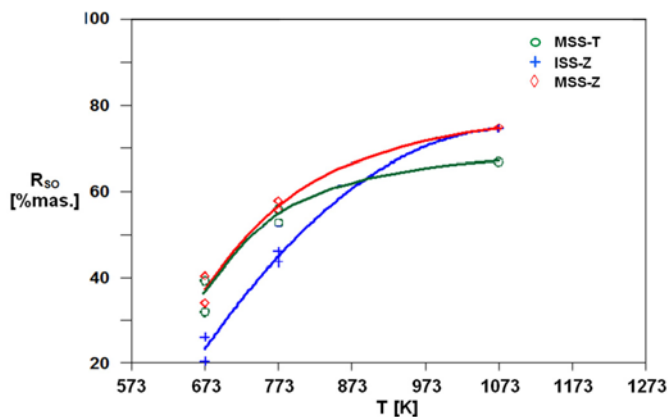
organicznej osadów, połączone z wydzielaniem się między innymi węglowodorów i alkoholi.

Na rysunku 5.6 przedstawiono zależność stopnia rozkładu ( $R_{SO}$ ) substancji organicznej utworzonych karbonizatów w funkcji końcowej temperatury procesu pirolizy. Stopień rozkładu substancji organicznej osadów ściekowych ( $R_{SO}$ ) obliczono według równania:

$$R_{SO} = 100 \cdot \frac{\left(1 - \frac{A^d}{A_k}\right)}{\left(1 - \frac{A^d}{100}\right)} [\%_{\text{mas.}}] \quad (5.1)$$

gdzie:  $A^d$  – zawartość popiołu w osadzie ściekowym w stanie suchym,  $A_k$  – zawartość popiołu w karbonizacie w stanie suchym.

Generalna tendencja zmian widoczna na rysunku to wzrost stopnia rozkładu substancji organicznej ( $R_{SO}$ ) wraz ze zwiększaniem temperatury końcowej procesu pirolizy osadów. Wzrost końcowej temperatury pirolizy powyżej 773÷873 K nie powoduje dalszego istotnego zwiększania się stopnia rozkładu ( $R_{SO}$ ). Na rysunku 5.6 widać również, że wpływ szybkości nagrzewania się osadów w badaniach termogravimetrycznych na wartość stopnia rozkładu ich substancji organicznej ( $R_{SO}$ ) jest niewielki (nieznaczne różnice wartości  $R_{SO}$  karbonizatów wytworzonych z poszczególnych osadów dla ustalonej końcowej temperatury pirolizy przy różnych szybkościach nagrzewania).



Rys. 5.6. Korelacja wartości stopnia rozkładu substancji organicznej karbonizatów z osadów ściekowych z temperaturą końcową pirolizy termogravimetrycznej

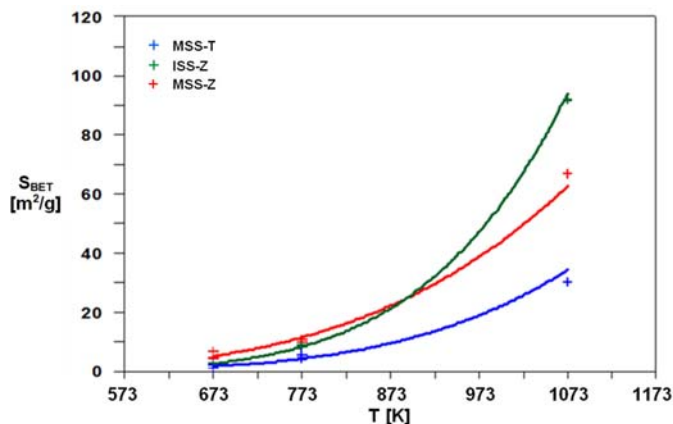
Fig. 5.6. Correlation of the organic substance of chars from sewage sludge decomposition degree with the final temperature of thermogravimetric pyrolysis

Źródło: opracowanie własne

Wykres zaprezentowany na rysunku 5.7 przedstawia zmiany wartości powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}$  karbonizatów z osadów ściekowych wytworzonych termogravimetrycznie wraz z temperaturą końcową pirolizy. Jednoznacznie zaobserwowano, że powierzchnia właściwa karbonizatów zwiększa się wraz ze wzrostem końcowej temperatury pirolizy. Zaznaczone na rysunku 5.7 trendy zmierzają wprawdzie do nieokreślonego maksimum, ale należy się spodziewać, że maksimum to znajduje się w pobliżu wyznaczonych wartości. Istotny wzrost powierzchni właściwej karbonizatów poddanych pirolizie termogravimetrycznej przy końcowej temperaturze procesu wynoszącej 1073 K może być związany z możliwością zachodzenia w tych temperaturach rozkładu węglanowych składników frakcji mineralnej osadów, a wydzielający się z tego rozkładu  $\text{CO}_2$  może kreować dodatkowe pory w karbonizacie, wpływając tym samym na jego finalną, lepiej rozwiniętą strukturę. Możliwe również, że wskutek wysokich temperatur powstają naprężenia w strukturze karbonizatu powodujące mikropęknięcia o rozmiarach zbliżonych do rozmiaru mikroporów. Ponownie widoczny jest praktycznie nieistotny wpływ szybkości nagrzewania osadów ściekowych do temperatury końcowej pirolizy na wielkość utworzonej powierzchni właściwej karbonizatów (dobre korelacje dla poszczególnych osadów w odniesieniu do wyników uzyskanych przy różnych szybkościach nagrzewania). W zakresie niskich temperatur pirolizy wielkość uzyskiwanych powierzchni właściwych w badaniach termogravimetrycznych była niska i dla wszystkich próbek jej wartość była mniejsza niż  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , co w zasadzie dyskwalifikowałoby tego typu materiały dla zastosowań w charakterze adsorbentów. Zwiększenie temperatury pirolizy do 1073 K pozwoliło uzyskać kilkukrotnie lepsze rezultaty w ramach rozwinięcia powierzchni właściwej karbonizatów.

Na rysunku 5.8 przedstawiono korelacje zmian powierzchni właściwej karbonizatów z osadów ściekowych w funkcji stopnia rozkładu substancji organicznej. Z wykresu widać, że pomimo identycznej tendencji różnią się one nieco dla poszczególnych badanych osadów tak jak w przypadku prezentowanych wcześniej zależności, co wskazuje na fakt występowania pewnych różnic w zachowaniu się osadów ściekowych podczas pirolizy, zależnych od ich parametrów fizykochemicznych determinowanych pochodzeniem osadów i sposobem ich wstępnej przeróbki. Do poziomu rozkładu substancji organicznej osadów wynoszącego  $50\text{--}60\%_{\text{mas}}$  zmiany w wielkości powierzchni właściwej są znikome. Istotny wzrost rozmiarów powierzchni właściwej następuje podczas dalszego rozkładu materii organicznej osadów. Z wykresu na rysunku 5.8 widać, że przy podobnych stopniach rozkładu substancji organicznej największą wartość powierzchni właściwej uzyskano dla osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalno-przemysłowych (ISS-Z). Proces ewentualnej produkcji adsorbentów

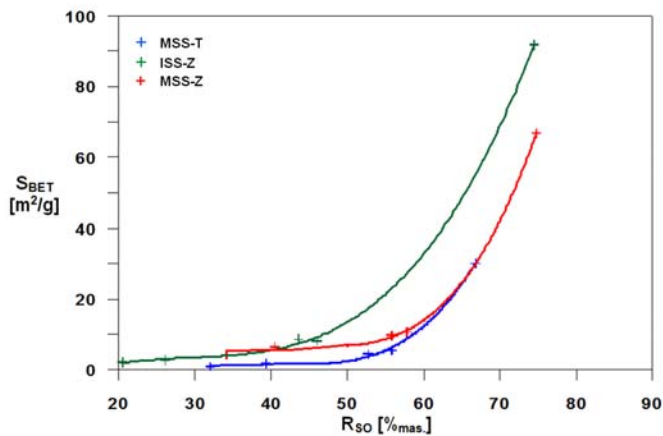
węglowych z osadów ściekowych musiały być prowadzony do poziomu rozkładu substancji organicznej osadów wynoszącego  $70 \div 75\%_{\text{mas.}}$ .



Rys. 5.7. Korelacja wartości powierzchni właściwej karbonizatów z osadów ściekowych z temperaturą końcową pirolizy termogravimetrycznej

Fig. 5.7. Correlation of the specific surface area of chars from sewage sludge with final temperature of thermogravimetric pyrolysis

Źródło: opracowanie własne



Rys. 5.8. Korelacja wartości powierzchni właściwej karbonizatów z osadów ściekowych wytworzonych w badaniach termogravimetrycznych ze stopniem rozkładu substancji organicznej

Fig. 5.8. Correlation of the specific surface area of chars from sewage sludge generated during thermogravimetric studies with the decomposition degree of organic matter

Źródło: opracowanie własne

Termogravimetryczne testy pirolizy osadów ściekowych wykazały, że możliwe jest przy stosowaniu tego rodzaju konwersji wytworzenie z osadów karbonizatów cechujących się wyglądem podobnym do typowych karbonizatów wytwarzanych z biomasy lub węgla. Struktura porowata karbonizatów z osadów ściekowych jest jednak słabo rozwinięta. Tylko w wysokich temperaturach pirolizy (około 1073 K) uzyskuje się z osadów karbonizaty o względnie dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej. Takie materiały mogą być potraktowane jako adsorbenty węglowe niskiej jakości i jako takie znaleźć praktyczne zastosowanie w procesach adsorpcyjnych, w których możliwe jest wykorzystanie adsorbentów o takim charakterze (np. w oczyszczaniu ścieków). Taki sposób praktycznego wykorzystania produktów otrzymywanych z osadów ściekowych byłby dobrym przykładem postępowania zgodnego z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.

#### 5.1.1.2. Badania pirolizy osadów ściekowych w skali wielkolaboratoryjnej

W badaniach pirolizy osadów ściekowych prowadzonych w skali wielkolaboratoryjnej jako surowce wyjściowe wykorzystano osady pochodzące z oczyszczalni ścieków komunalnych (osad MSS) oraz osady ściekowe powstałe w przemysłowej, biologicznej oczyszczalni ścieków (osad ISS). Charakterystyki fizykochemiczne obydwu osadów przedstawiono w tabeli 5.8. Obróbce przygotowawczej do testów pirolizy poddano około dwustukilogramowe partie tych osadów, pobrane z instalacji mechanicznego odwadniania obydwu oczyszczalni ścieków [136].

Tabela 5.8

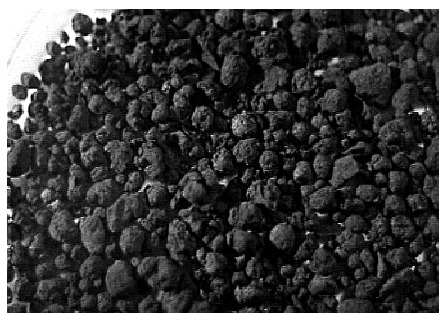
Charakterystyka komunalnych (MSS) i przemysłowych (ISS) osadów ściekowych wykorzystanych w badaniach wielkolaboratoryjnych

Parametr	Osad MSS	Osad ISS
zawartość wilgoci (% <sub>mas.</sub> )	81,4	74,4
zawartość części lotnych (% <sub>mas.</sub> s.m.)	42,6	38,3
zawartość substancji organicznych (% <sub>mas.</sub> s.m.)	57,9	46,9
zawartość popiołu (% <sub>mas.</sub> s.m.)	42,1	53,1
wartość opałowa (kJ/g s.m.)	11,5	9,2
C (% <sub>mas.</sub> s.m.)	28,4	24,6
H (% <sub>mas.</sub> s.m.)	4,13	3,01
N (% <sub>mas.</sub> s.m.)	4,56	5,72
P (% <sub>mas.</sub> s.m.)	1,35	1,08
O (% <sub>mas.</sub> s.m.)	19,5	12,6
S (% <sub>mas.</sub> s.m.)	0,89	1,74
Fe (ppm s.m.)	37 400	2890
Mn (ppm s.m.)	289	81
Zn (ppm s.m.)	4140	193
Pb (ppm s.m.)	207	31
Cd (ppm s.m.)	5,8	4
Cu (ppm s.m.)	152	12
Cr (ppm s.m.)	38	75
Ni (ppm s.m.)	28	91
Hg (ppm s.m.)	1,6	0,7

Pobrane partie osadów ściekowych poddano testom granulacji z podsuszaniem w strumieniu ciepłego powietrza. Testy aglomeracji odwodnionych mechanicznie osadów ściekowych prowadzono w granulatorze bębnowym o średnicy bębna 1 m z regulowaną szybkością obrotów w zakresie  $10\div 25 \text{ min}^{-1}$  i o zmiennym kącie nachylenia bębna (badania prowadzono przy kącie nachylenia  $15^\circ$ ), wyposażonym w nadmuch ciepłego powietrza o temperaturze od 293 do 363 K.

Granulacja mechanicznie odwodnionych osadów ściekowych różni się zasadniczo od tradycyjnie definiowanego procesu granulacji. Różnica ta polega na tym, że poddawanego obróbce materiału nie zwilża się w przeciwieństwie do innych materiałów granulowanych zwykle w granulatorach bębnowych lub talerzowych. Na podstawie wstępnych testów granulacji stwierdzono, że z racji wciąż wysokiej wilgotności mechanicznie odwodnionych osadów ściekowych i wynikającej z niej dużej plastyczności oraz lepkości materiału nie jest możliwe wytworzenie granulowanych osadów ściekowych z pominięciem etapu suszenia w trakcie granulacji. Poddawany granulacji osad ściekowy – zarówno pochodzenia komunalnego, jak i przemysłowego – stanowił zwartą plastyczną masę, która bez względu na szybkość obrotów bębna przyklejała się częściowo do jego powierzchni. Dlatego też dalsze testy granulacji prowadzono z ciągłym nadmuchiemy gorącego powietrza o temperaturze  $343\div 353 \text{ K}$  przy wykorzystaniu specjalnej dmuchawy. Wyznaczony eksperymentalnie niezbędny czas granulacji z podsuszaniem był równy około 25-30 minut i pozwalał na redukcję wilgoci dwukilogramowej partii osadów do wartości około  $70\%_{\text{mas.}}$ , która okazała się optymalna dla uzyskania granulki odpowiednich rozmiarów o względnie dużej wstępnej wytrzymałości mechanicznej.

W trakcie wstępnych testów granulacji ustalono również, że dla badanych mechanicznie odwodnionych osadów ściekowych oraz zastosowanego układu aparaturowego optymalnymi warunkami prowadzenia procesu granulacji dla uzyskania granul o odpowiednim rozkładzie rozmiarów ziaren ( $4\div 10 \text{ mm}$ ) były obroty bębna równe około  $20 \text{ min}^{-1}$ . W ustalonych warunkach procesu granulacji przygotowano około 40 kg zgranulowanych osadów ściekowych pochodzenia komunalnego i podobną partię granulowanych osadów pochodzenia przemysłowego, przeznaczonych do dalszych badań pirolizy. Ze względu na podobieństwo wyglądu granulatów wytworzonych z osadów komunalnych i przemysłowych na rysunku 5.9 przedstawiono jedynie granulaty z osadu komunalnego. Uzyskane partie granulatów przed poddaniem testom pirolizy sezonowano około 1 miesiąc. W tym czasie granulki osiągnęły wilgotność równą około  $10\%_{\text{mas.}}$  i wytrzymałość mechaniczną ponad  $95\%_{\text{mas.}}$ . Charakterystykę uzyskanych suchych granulatów z osadów przedstawiono w tabeli 5.9 [137].



Rys. 5.9. Granulowany wysuszony komunalny osad ściekowy

Fig. 5.9. Granular dried municipal sewage sludge

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.9

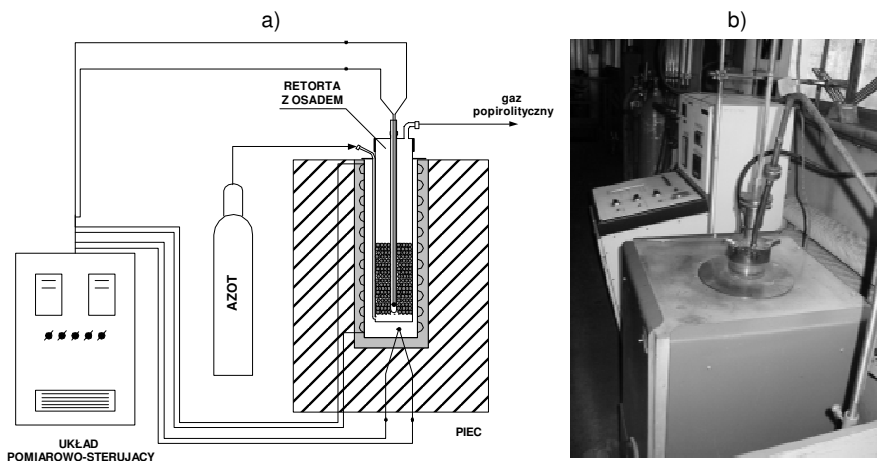
Charakterystyka zgranulowanych i wysuszonych osadów  
poddanych wielkolaboratoryjnym testom pirolizy

Parametr	MSS	ISS
zawartość wilgoci (% <sub>mas.</sub> )	9,3	8,1
udział cząstek o średnicach (% <sub>mas.</sub> )		
<2,5 (mm)	4,3	2,9
2,5÷4,0 (mm)	6,9	6,4
4,0÷6,0 (mm)	34,9	28,5
6,0÷10,0 (mm)	36,3	39,0
10,0÷15,0 (mm)	17,3	22,8
>15 (mm)	0,3	0,4
wytrzymałość mechaniczna (% <sub>mas.</sub> )	97,7	96,2
gęstość nasypowa (g/dm <sup>3</sup> )	702	1008

Granulaty te poddano testom pirolizy w reaktorze ze złożem stałym. Schemat ideowy i widok instalacji wielkolaboratoryjnej, w której wykonano opisywane testy pirolizy osadów ściekowych, przedstawiono na rysunku 5.10. Jednokilogramowe próbki granulatów umieszczano w stalowej retortce o średnicy 100 mm i wysokości 500 mm, którą następnie wprowadzano do nagrzanego do pożądanej temperatury elektrycznego pieca. Temperatura w złożu oraz temperatura pieca były mierzone automatycznie w sposób ciągły. Przez retortę z próbką przepuszczano azot z natężeniem przepływu równym 200 dm<sup>3</sup>/h. Testy pirolizy granulowanych komunalnych osadów ściekowych przeprowadzono dla zadanych temperatur pieca równych 703, 803, 903 i 1003 K przy czasach przebywania retorty w piecu 1800, 3600 i 5400 sekund. Profil temperatury podczas nagrzewania się próbek prezentuje rysunek 5.11.

Przyjęta najniższa temperatura pieca zapewniała przy najkrótszym czasie przebywania nagrzanie próbki do temperatury około 443 K, w której zaczynają już

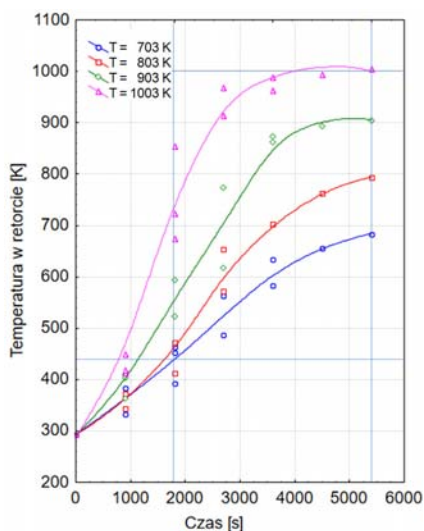
rozkładać się niskowęglone paliwa – drewno, torf i węgiel brunatny. Górna temperatura pieca pozwalała przy długich czasach przebywania na nagrzanie próbki do temperatury powyżej 973 K, która może być praktycznie uznana za maksymalną temperaturę karbonizacji prekursorów adsorbentów stosowaną w praktyce przemysłowej. Przyjęte czasy przebywania, oprócz konieczności zapewnienia pożądanej temperatury próbki w czasie termicznej przeróbki, miały być zbliżone do czasów karbonizacji w warunkach przemysłowych, które wynoszą średnio 2700÷3600 sekund. Testy pirolizy osadów przemysłowych wykonano w temperaturach pieca równych 703, 803, 903 K przy czasie przebywania równym 3600 sekund. Po upływie zaplanowanego czasu pirolizy wyjmowano retortę z pieca i schładzano, w dalszym ciągu stosując przepływ azotu o natężeniu przepływu równym 300 dm<sup>3</sup>/h. Podstawowe parametry procesowe przeprowadzonych eksperymentów pirolizy prezentuje tabela 5.10.



Rys. 5.10. Schemat ideowy (a) i widok (b) instalacji wielkolaboratoryjnych badań pirolizy osadów ściekowych

Fig. 5.10. Schematic diagram (a) and view (b) of installations for large laboratory scale testing of sewage sludge pyrolysis

Źródło: opracowanie własne



Rys. 5.11. Charakterystyka nagrzewania wsadu w instalacji badawczej podczas pirolizy granulowanych osadów ściekowych

Fig. 5.11. Characteristic of charge heating in an experimental stand during pyrolysis of granular sewage sludge

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.10

Parametry procesowe pirolizy osadów ściekowych  
w instalacji wielokolaboratoryjnej

Oznaczenie próbki	Temperatura pieca (K)	Czas przebywania (s)	Końcowa temperatura złoża (K)
MSS1	703	1800	438
MSS2	703	3600	603
MSS3	703	5400	683
MSS4	803	1800	463
MSS5	803	3600	698
MSS6	803	5400	793
MSS7	903	1800	553
MSS8	903	3600	848
MSS9	903	5400	908
MSS10	1003	1800	738
MSS11	1003	3600	988
MSS12	1003	5400	988
ISS1	703	3600	693
ISS2	803	3600	803
ISS3	903	3600	903

We wszystkich przeprowadzonych testach wielokolaboratoryjnej pirolizy granulowanych osadów ściekowych pochodzenia komunalnego i przemysłowego otrzymano produkty o barwie brunatnoczarnej lub czarnej, wyglądem przypominające



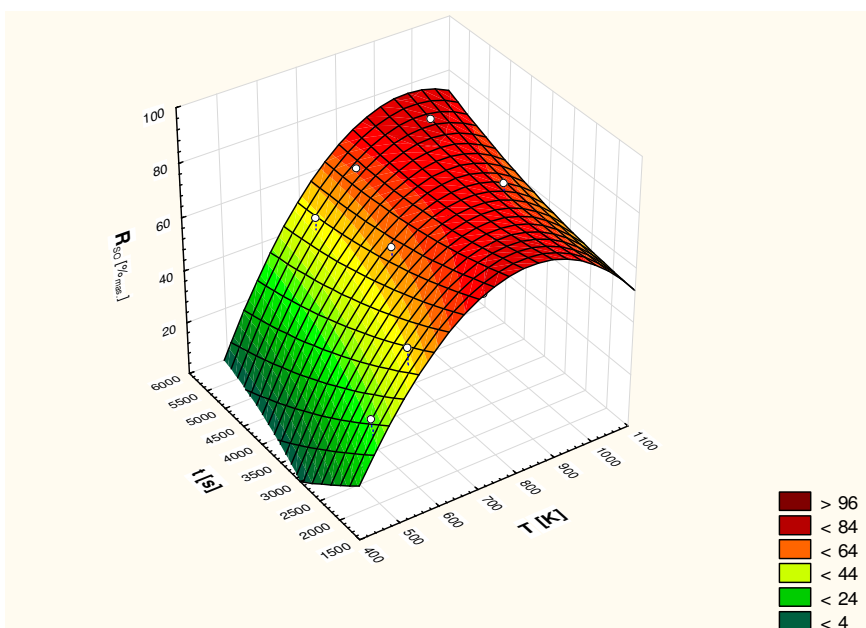
np. karbonizaty z węgla brunatnego, torfu lub paku węglowego, czyli półprodukty wykorzystywane w produkcji węgla aktywnych. Dla uzyskanych produktów wykonano szeroki zakres analiz, w tym oznaczono ich gęstość nasypową ( $\rho_n$ ), wytrzymałość mechaniczną (WM), zawartość popiołu ( $A^d$ ), liczbę jodową (LJ), liczbę metylenową (LM), nasiąkliwość wodną (NW), pH wyciągu wodnego oraz powierzchnię BET oznaczaną dla benzenu jako adsorbentu ( $S_{BET(b)}$ ). Dla wszystkich próbek przeprowadzono oznaczanie parametrów struktury porowatej metodą porozymetrii rtęciowej oraz wykonano izotermę adsorpcji-desorpcji ciekłego azotu. Zastosowane w poszczególnych oznaczeniach procedury badawcze były w większości analiz oparte na polskich normach. W tabeli 5.11 przedstawiono wyniki charakterystyki fizykochemicznej osadów i otrzymanych z nich karbonizatów wraz z błędami bezwzględnymi wyznaczonymi dla poszczególnych oznaczeń.

Tabela 5.11

Charakterystyka osadów ściekowych i karbonizatów z osadów  
wytworzonych w testach pirolizy w skali wielokolaboratoryjnej

Próbka	$R_{SO}$ (%mas.)	$\rho_n$ (g/dm <sup>3</sup> )	WM (%mas.)	LJ (mg/g)	LM (cm <sup>3</sup> /g)	NW (cm <sup>3</sup> /g)	$A^d; A_k$ (%mas.)	pH	$S_{BET(b)}$ (m <sup>2</sup> /g)
MSS	-	702,3	97,7	90	1	0,70	42,1	6,29	20,4
MSS1	19,0	629,9	98,8	250	1	0,23	47,3	6,10	28,2
MSS2	37,1	629,6	94,4	150	1	0,23	53,6	6,67	65,9
MSS3	51,9	599,4	95,3	280	1	0,28	60,2	6,74	80,3
MSS4	36,8	637,4	95,4	200	1	0,28	53,5	6,50	38,1
MSS5	62,9	633,1	93,6	230	1	0,38	66,2	8,06	83,8
MSS6	64,8	615,6	95,2	170	1	0,41	67,4	9,30	81,6
MSS7	57,8	606,6	94,8	210	1	0,42	63,3	8,22	76,2
MSS8	67,6	628,1	94,2	100	1	0,44	69,2	10,47	67,3
MSS9	70,2	610,0	94,5	90	1	0,44	70,9	11,04	68,5
MSS10	66,6	571,7	95,3	110	1	0,48	68,5	10,80	64,0
MSS11	71,3	608,2	96,5	110	1	0,46	71,7	11,16	61,8
MSS12	73,5	574,0	93,2	80	1	0,48	73,3	11,62	58,5
ISS	-	1007,5	96,2	20	1	0,12	53,1	7,31	-
ISS1	53,3	913,5	95,4	30	2	0,19	70,8	6,66	-
ISS2	52,9	899,8	94,9	60	2	0,19	70,6	7,03	-
ISS3	81,7	890,1	94,1	310	3	0,21	86,1	7,10	-

Na rysunku 5.12 przedstawiono korelację stopnia rozkładu substancji organicznej ( $R_{SO}$ ) karbonizatów z komunalnych osadów ściekowych z parametrami procesowymi pirolizy. Uzyskana korelacja wskazuje na istnienie silnej zależności stopnia rozkładu  $R_{SO}$  od temperatury osiągniętej przez poddawany pirolizie osad ściekowy oraz nieco słabszej zależności czasowej.



Rys. 5.12. Korelacja wartości stopnia rozkładu substancji organicznej (RSO) karbonizatów z komunalnych osadów ściekowych z parametrami procesowymi pirolizy w instalacji wielokolaboratoryjnej

Fig. 5.12. Correlation of the organic matter decomposition degree (RSO) of chars from municipal sewage sludge with process parameters of pyrolysis in a large laboratory scale installation

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie charakterystyki produktów wytworzonych w badaniach wielokolaboratoryjnych pirolizy osadów ściekowych (tabela 5.11) można wyciągnąć następujące podstawowe wnioski co do ich niektórych wybranych właściwości:

- Wytrzymałość mechaniczna (WM) granulowanych osadów ściekowych oraz wytworzonych z nich karbonizatów była bardzo wysoka i w żadnym przypadku nie mniejsza niż 93%<sub>mas.</sub>. Wysoka wytrzymałość mechaniczna jest bardzo dobrą cechą użytkową tych materiałów – ułatwia prowadzenie wszelkich operacji z ich użyciem, w tym transport, magazynowanie, dozowanie itd., pozwalając jednocześnie na uniknięcie strat związanych ze ścieraniem.
- Zawartość popiołu w otrzymanych produktach jest bardzo wysoka, co każe zachować ostrożność w interpretacji wyników oznaczeń parametrów sorpcyjnych, oznaczenia te (LJ, LM, NW,  $S_{BET(b)}$ ) zostały bowiem zaadaptowane z analizy węgla aktywnych stosowanych do adsorpcji z fazy ciekłej, które muszą się

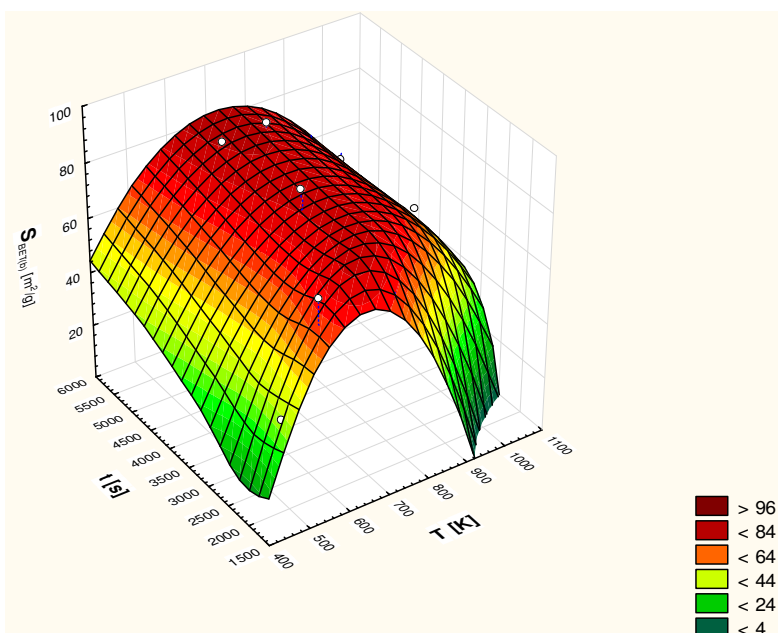
charakteryzować niewielką zawartością popiołu. Duża zawartość popiołu w tych materiałach ogranicza z pewnością możliwość lepszego rozwinięcia struktury porowatej (np. w procesie konsekwentnej aktywacji parowo-gazowej), gdyż ta zależy przede wszystkim od kształtowania się struktury substancji organicznej (węglowej). Uzyskane z osadów karbonizaty są w istocie produktami mineralno-organicznymi, a więc jeśli brać pod uwagę wykorzystanie ich w charakterze adsorbentów, należałoby stosować nazwę „adsorbenty mineralno-węglowe”.

- Słabo odgazowane (szczególnie w niższych temperaturach) karbonizaty z osadów ściekowych były pokryte niewielką ilością oleistej frakcji. Frakcja ta oraz wysoce heterogeniczna struktura powierzchni rozwiniętej karbonizatów mogły wpływać niekorzystnie na wartości poszczególnych oznaczeń liczby jodowej (LJ), liczby metylenowej (LM) oraz powierzchni właściwej ( $S_{BET(b)}$ ), a więc podstawowych wskaźników ich właściwości adsorpcyjnych. Widać to szczególnie wyraźnie w przypadku liczby jodowej, której wartości znacznie odbiegają od wartości powierzchni właściwej  $S_{BET(b)}$ . Jest to niezgodne z tendencją obserwowaną dla węgla aktywnych, kiedy najczęściej wartości LJ i powierzchni  $S_{BET(b)}$  nie różnią się więcej niż o 10÷15%. Niemniej jednak na podstawie tych oznaczeń można wyciągnąć ogólne wnioski dotyczące właściwości adsorpcyjnych wytworzonych produktów. Właściwości te na podstawie wykonanych oznaczeń wydają się dość słabe, jednak należy pamiętać, że poddawane analizie materiały są tylko karbonizatami, a więc z natury produktami o niewielkich zdolnościach adsorpcyjnych. Bardzo niska liczba metylenowa wskazuje na słabo rozwiniętą strukturę mezoporowatą tych produktów. Nieco lepiej w tym względzie wypadają karbonizaty otrzymane z osadów przemysłowych, niemniej jednak i w tym przypadku liczba metylenowa jest dużo niższa niż liczba metylenowa węgla aktywnych stosowanych w oczyszczaniu fazy ciekłej (zwykle większa niż 20 cm<sup>3</sup>/g). Również wartości liczby jodowej (pomimo braku oczekiwanej tendencji do zmian) są niskie i znacznie odbiegają od standardów przyjętych dla adsorbentów węglowych (700÷1000 mg/g), chociaż wskazują na fakt występowania w tych produktach słabo rozwiniętej struktury mikroporowatej. Wyznaczone wartości powierzchni właściwej  $S_{BET(b)}$  – tak jak pozostałe wskaźniki adsorpcyjne – są niskie, ale mogą zostać uznane za odpowiadające słabym koksom aktywnym. Na rysunku 5.13 przedstawiono korelację powierzchni właściwej  $S_{BET(b)}$  karbonizatów z komunalnych osadów ściekowych z parametrami procesowymi pirolizy – temperaturą osiągniętą przez próbkę podczas pirolizy (T) oraz czasem przebywania próbki w reaktorze (t). Na podstawie tej korelacji można stwierdzić, że przy ogrzewaniu próbki osadów w warunkach beztlenowych do temperatury około 773 K następuje wzrost powierzchni właściwej do wartości

maksymalnej. Zwiększanie temperatury pirolizy powyżej 773÷823 K skutkuje uzyskiwaniem produktów o mniejszej powierzchni właściwej. Wzrost czasu przebywania, w przypadku analizy parametru  $S_{\text{BET}(b)}$ , wpływał również nieznacznie na zwiększanie się wartości powierzchni karbonizatów. Na podstawie wyznaczonych wartości  $S_{\text{BET}(b)}$  można stwierdzić, że podczas pirolizy maksymalny (około 4-krotny) wzrost powierzchni właściwej karbonizatów w stosunku do osadów nastąpił dla próbek o stopniu konwersji substancji organicznej ( $R_{\text{SO}}$ ) mieszczącym się w przedziale 52÷65%<sub>mas.</sub>.

- Nasiąkliwość wodna (NW), określająca przybliżoną sumaryczną objętość porów, wskazuje na systematyczny wzrost objętości porów karbonizatów wraz ze wzrostem temperatury przeróbki osadów oraz czasu przebywania. Systematyczny wzrost nasiąkliwości wodnej pozostaje w zgodności ze zmianami powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}(b)}$ . Rosnąca wraz ze wzrostem temperatury sumaryczna objętość porów jest powodowana wzrostem objętości makroporów oraz częściowym zmniejszaniem się objętości porów o średnicach mniejszych, które w największym stopniu decydują o wielkości powierzchni właściwej. Wysoka nasiąkliwość wodna granulowanych komunalnych osadów ściekowych (MSS) wynika prawdopodobnie z odmiennego mechanizmu wchłaniania wody przez te granulaty. Woda, oprócz wnikania w wolną przestrzeń wewnętrzną materiału, musiała być pochłaniana również przez komórkową materię organiczną osadów. Większą sumaryczną objętością porów charakteryzowały się karbonizaty z osadów komunalnych. Wartości NW wytworzonych produktów były również mniejsze od wartości tego parametru wyznaczanego dla standardowych węgli aktywnych stosowanych w oczyszczaniu fazy ciekłej, która zwykle jest większa niż 0,7 cm<sup>3</sup>/g.

Bardziej wiarygodne wyniki dotyczące rozwinięcia struktury porowatej granulowanych osadów ściekowych oraz jej zmian w trakcie ich termicznej przeróbki można uzyskać na podstawie analiz opartych na zjawiskach fizycznych, wykluczających możliwość zachodzenia w trakcie pomiaru nieokreślonych reakcji chemicznych, a więc porozymetrii rtęciowej oraz adsorpcji i desorpcji ciekłego azotu. W tabeli 5.12 zamieszczono dane obliczone przez program obsługujący porozymetr rtęciowy Carlo-Erba 2000, wykorzystany do ogólnej oceny struktury porowatej badanych materiałów: skumulowaną objętość porów  $V$ , powierzchnię właściwą  $S$  oraz średnią średnicę porów  $D$ , obliczoną przy założeniu cylindrycznego modelu porów. Pomimo dających się zauważyć oczekiwanych zmian w wartościach tych parametrów wraz ze zmianami temperatury i czasu pirolizy osadów należy mieć na uwadze, że dane te uwzględniają wyłącznie pory o średnicach większych niż około 15 nm, co wciąż nie daje pełnego obrazu struktury porowatej (szczególnie mezo- i mikroporowatej) uzyskanych produktów.



Rys. 5.13. Korelacja wartości powierzchni właściwej  $S_{BET(b)}$  karbonizatów z komunalnych osadów ściekowych z parametrami procesowymi pirolizy

Fig. 5.13. Correlation of  $S_{BET(b)}$  surface area of chars from municipal sewage sludge with process parameters of pyrolysis

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.12

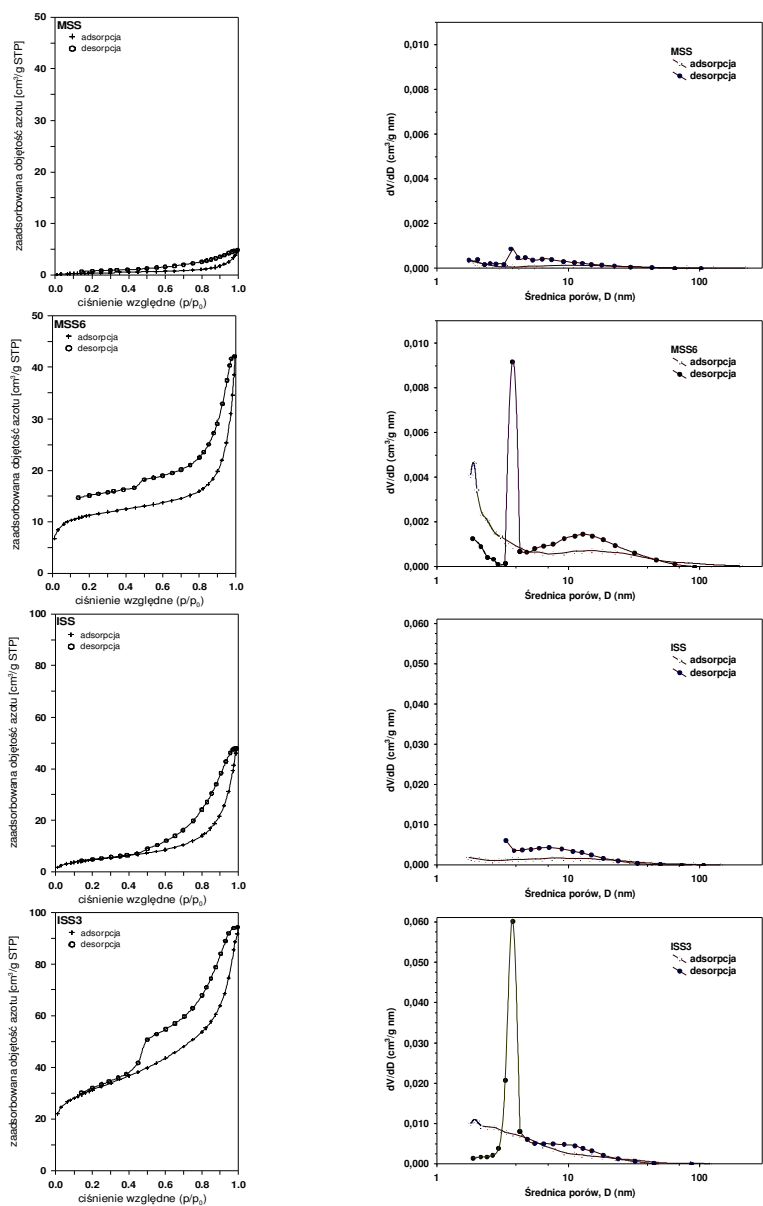
Podstawowe parametry struktury porowatej osadów i karbonizatów  
wyznaczone metodą porozymetrii rtęciowej

Oznaczenie próbki	Końcowa temperatura złoża (K)	Czas przebywania (min)	Skumulowana objętość porów V [cm <sup>3</sup> /g]	Powierzchnia właściwa S [m <sup>2</sup> /g]	Srednia średnica porów D [nm]
MSS	-	-	0,0944	1,84	75 947,2
MSS1	438	1800	0,2276	8,36	72 619,4
MSS2	603	3600	0,2890	10,13	157,6
MSS3	683	5400	0,3138	11,35	199,8
MSS4	463	1800	0,3137	6,53	42 612,6
MSS5	698	3600	0,3975	10,08	75 896,8
MSS6	793	5400	0,4565	9,90	49 469,2
MSS7	553	1800	0,3407	9,71	307,8
MSS8	848	3600	0,3645	9,46	311,6
MSS9	908	5400	0,4289	10,93	496,6
MSS10	738	1800	0,3998	9,15	391,6
MSS11	988	3600	0,4202	9,34	72 252,8
MSS12	988	5400	0,4024	10,81	244,8
ISS	-	-	0,0707	6,98	15,8
ISS1	693	3600	0,2006	22,57	19,8
ISS2	803	3600	0,1830	20,10	19,8
ISS3	903	3600	0,1632	17,78	19,8

Rysunek 5.14 prezentuje przykładowe rezultaty wyznaczania izoterm adsorpcji i desorpcji azotu wraz z obliczonymi na ich podstawie rozkładami rozmiarów (objętości) mezo- i makroporów dla dwóch badanych próbek wysuszonych osadów ściekowych i dwóch otrzymanych z nich karbonizatów.

Zaprezentowane na rysunku 5.14 izotermy adsorpcji-desorpcji azotu są izotermami IV typu (podobnie jak w przypadku badań pirolizy termogravimetrycznej), a ich charakterystyczną cechą jest pętla histerezy, związana ze zjawiskiem kondensacji kapilarnej w obszarze mezoporów i limitowanej zdolności adsorpcyjnej w wysokim obszarze ciśnień względnych  $p/p_0$  [85, 128]. Rozkłady objętości porów w funkcji ich średnic wskazują na występowanie w strukturze porowatej karbonizatów z osadów ściekowych ekstremum objętości dla średnic porów około 4 nm (dane z desorpcji) lub około 2 nm (dane z adsorpcji). Porowatość ta może być pochodną komórkowego charakteru przerabianej termicznie materii organicznej osadów ściekowych. Wielce prawdopodobny jest fakt występowania w badanych produktach szczelin międzykomórkowych bądź też wewnątrzkomórkowych mogących charakteryzować się takimi rozmiarami, a pochodzących z degradowanych mikroorganizmów wchodzących w skład przetwarzanego termicznie osadu, co byłoby zgodne z zaproponowanym przez H.-L. Chianga i in. [138] modelem rozkładu pirolitycznego osadów. Zgodnie z nim zaobserwowana w badaniach własnych znaczna objętości porów o średnicach 2÷4 nm byłaby następstwem rozerwania wiązań pomiędzy kwasem N-acetylmuraminowym (MurNAc) i łańcuchami tetrapeptydowymi oraz przegrupowania łańcuchów peptydowych w strukturze ścian komórek bakterii wchodzących w skład poddawanych pirolizie osadów.

Wystąpienie pętli histerezy na wyznaczonej dla badanego materiału izotermie adsorpcji-desorpcji jest cechą charakterystyczną niektórych ciał porowatych [139]. Otrzymane pętli histerezy na podstawie ich kształtów można dla badanych materiałów zakwalifikować do grupy H3 [135, 140]. Niezamykanie się pętli histerezy w przypadku karbonizatu z osadów komunalnych, charakterystyczne dla wielu układów (szczególnie mikroporowatych), może wynikać z braku możliwości pełnego usunięcia adsorbentu na etapie desorpcji, co staje się możliwe dopiero przez odgazowanie adsorbentu w wyższych niż pomiarowa temperaturze. Zjawisko niepełnej desorpcji adsorbentu przy niskich ciśnieniach względnych może być związane z pęcznieniem niesztwnej struktury porowatej badanego materiału, nieodwracalną adsorpcją cząstek adsorbentu w porach (lub na ich wylocie) o zbliżonych rozmiarach do rozmiarów adsorbowanych cząstek lub z nieodwracalnym oddziaływaniem chemicznym adsorbat-adsorbent [135], co jednak w przypadku adsorpcji azotu wydaje się mało prawdopodobne.



Rys. 5.14. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu oraz rozkłady objętości porów osadów ściekowych i dwóch karbonizatów otrzymanych w badaniach wielolaboratoryjnych  
 Fig. 5.14. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for sewage sludge and two chars obtained in large laboratory scale studies along with pore volume distributions

Źródło: opracowanie własne

Analizując wyznaczone dla otrzymanych produktów izotermę adsorpcji-desorpcji azotu (rysunek 5.14), należy stwierdzić, że kształt izoterm wskazuje na małą objętość mikroporów w badanych karbonizatach – niewysokie odcinki krzywych w obszarze niskich ciśnień względnych (charakteryzujących objętościowe zapełnianie mikroporów [141]). Łagodne wznoszenie się izoterm w bardzo szerokim zakresie ciśnień względnych wyznaczonej dla karbonizatu z osadów komunalnych świadczy o zachodzeniu w tym obszarze ciśnień adsorpcji wielowarstwowej, która jest charakterystyczna dla struktur nieporowatych lub makroporowatych. Dla karbonizatu z osadów przemysłowych zarówno część niskociśnieniowa, jak i szybkość wznoszenia się izoterm w obszarze wysokociśnieniowym są większe, co świadczy o lepiej rozwiniętej strukturze porowatej tego materiału w porównaniu ze skarbonizowanymi komunalnymi osadami ściekowymi.

W tabeli 5.13 zamieszczono podstawowe rezultaty analizy wyników uzyskanych podczas badań adsorpcji-desorpcji azotu. Są to wyniki obliczeń wykonywanych za pomocą oprogramowania obsługującego sorptometr ASAP2010. Obliczenia te są prowadzone przy wykorzystaniu standardowych modeli adsorpcji-desorpcji stosowanych powszechnie w analizie struktur wewnętrznych materiałów porowatych [85, 127÷134].

Tabela 5.13  
Parametry strukturalne osadów ściekowych  
i karbonizatów otrzymanych w badaniach  
wielkolaboratoryjnych

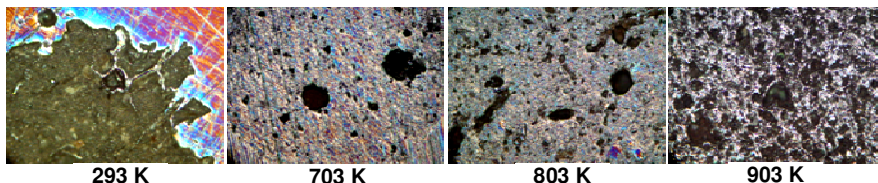
Próbka	powierzchnia właściwa $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	objętość porów $V_{BJH}$ ( $cm^3/g$ )	średnica porów $D_{BET}$ (nm)
MSS	1,62	0,0076	12,7
MSS1	4,89	0,0238	11,1
MSS2	12,86	0,0365	7,8
MSS3	21,69	0,0427	6,6
MSS4	7,62	0,0300	9,7
MSS5	24,73	0,0404	5,7
MSS6	39,29	0,0486	4,9
MSS7	16,69	0,0380	7,1
MSS8	27,93	0,0365	5,8
MSS9	34,54	0,0493	5,2
MSS10	31,76	0,0440	5,1
MSS11	31,66	0,0455	5,2
MSS12	32,19	0,0519	5,7
ISS	17,81	0,0742	13,6
ISS1	35,63	0,0942	9,6
ISS2	53,80	0,0760	6,2
ISS3	109,03	0,1278	4,8

Zaprezentowane w tabeli 5.13 dane wskazują, że w przypadku karbonizatów otrzymanych z osadów ściekowych pochodzenia komunalnego najlepszy uzyskany produkt charakteryzował się powierzchnią właściwą  $S_{BET}$  około  $40 m^2/g$ .



Zdecydowanie lepszą (większą) powierzchnię właściwą karbonizatu z osadów ściekowych uzyskano w przypadku osadów pochodzenia przemysłowego ( $S_{BET} \approx 110 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Generalnie można stwierdzić, że karbonizaty uzyskane z osadów ściekowych charakteryzują się małymi objętościami porów, co przekłada się na stosunkowo nieduże powierzchnie rozwinięte tych produktów. Wysuszone osady ściekowe nie mają praktycznie mikroporów. Obróbka pirolityczna osadów prowadzi wraz ze wzrostem temperatury do systematycznego zwiększania się objętości (i powierzchni) mikroporów powstających karbonizatów, co oczywiście powoduje zwiększanie powierzchni właściwej  $S_{BET}$  (zmniejszanie średniej średnicy porów) tych produktów.

Na rysunku 5.15 przedstawiono fotografie powierzchni przekrojów granulek komunalnych osadów ściekowych oraz wybranych próbek karbonizatów wykonane z użyciem techniki interferencyjnego kontrastu różnicowego (DIC) w świetle odbitym. Wykonanie zdjęć wymagało odpowiedniego przygotowania prób, zalania ziaren specjalną żywicą i zeszlifowania powierzchni po jej zestaleniu. W technice DIC wykorzystuje się światło spolaryzowane oraz pryzmaty o specjalnej konstrukcji, tzw. pryzmaty Wollastona. Uzyskiwany obraz charakteryzuje się odmienną barwą obszarów położonych na różnej wysokości, czego powodem są różnice w drodze optycznej wiązki światła.



Rys. 5.15. Obraz mikroskopowy osadów wysuszonych MSS oraz karbonizatów MSS2, MSS4 i MSS7 uzyskany za pomocą techniki DIC (powiększenie  $\times 55$ )

Fig. 5.15. Microscopic image of dried sludge MSS and chars MSS2, MSS4 and MSS7 obtained using the DIC technique (magnification  $\times 55$ )

Źródło: opracowanie własne

### 5.1.1.3. Kopiroliza osadów ściekowych w bateriach koksowniczych

Jedną z możliwych opcji pirolitycznej utylizacji osadów ściekowych jest poddanie ich koksowaniu (w przypadku mieszanki węglowej z odpadem można mówić o kopirolizie) z mieszanką węglową w bateriach koksowniczych. Oczywiście taki wariant może mieć jedynie uzasadnienie ekonomiczne w przypadku nieodległej lokalizacji oczyszczalni ścieków wytwarzającej osady od koksowni. Na pewno warto

go rozważyć w odniesieniu do osadów biologicznych wytwarzanych w oczyszczalniach ścieków koksowniczych. W tym przypadku, z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym, występuje wprowadzenie skarbonizowanej frakcji biologicznej osadów ściekowych do wytwarzanego koksu, który jest z kolei wykorzystywany w określonych celach, np. jako wsad do wielkiego pieca, czy też jako koks opałowy.

Warunki procesowe koksowania, zwłaszcza wysoka temperatura i długi czas procesu, sprawiają, że komory koksownicze od wielu lat są wykorzystywane do utylizacji różnych organicznych substancji odpadowych. Substancje te są wprowadzane do wsadu węglowego w określonym niewielkim udziale, najczęściej na etapie przygotowania mieszanki węglowej do koksowania. Przykłady zastosowania baterii koksowniczych do termicznego rozkładu substancji odpadowych przytacza literatura [142, 143].

Proces koksowania polega na ogrzewaniu odpowiednio skomponowanej mieszanki węglowej bez dostępu powietrza do temperatury około 1273 K. W skali przemysłowej proces ten jest prowadzony przede wszystkim w pionowych komorach, których dwie boczne ściany są ogrzewane poprzez spalanie gazu koksowniczego do temperatury powyżej 1373 K. Przemienne usytuowane komory koksownicze i ściany grzewcze tworzą baterię koksowniczą. Dla wprowadzania mieszanki węglowej do komór koksowniczych stosowane są dwa systemy: ubijany i zasypowy. W systemie wsadu ubijanego przygotowana mieszanka węglowa jest wprowadzana do komory w postaci ubitego naboju, natomiast w systemie zasypowym węgiel o odpowiednim uziarnieniu wysypuje się do komory poprzez otwory w jej sklepieniu. Podczas koksowania węgla następują nieodwracalne fizykochemiczne przemiany substancji węglowej, w wyniku których powstają koks (podstawowy, stały produkt koksowania) oraz produkty ciekłe i gazowe, opuszczające komorę koksowniczą w postaci par i gazów. Niewątpliwymi zaletami prowadzenia utylizacji odpadów w procesie koksowania są istniejące w zakładach koksowniczych rozbudowane, wielostopniowe instalacje oczyszczania gazu i wydzielania ciekłych produktów koksowania, co eliminuje potencjalny niekorzystny wpływ na środowisko procesu współprzetwarzania odpadów w bateriach koksowniczych.

Dla oceny wpływu dodatku osadów ściekowych na jakość wytwarzanego koksu przeprowadzono eksperymentalne testy kopiolizy typowych osadów ściekowych z węglem [144]. Badania wykonano w skali wielkolaboratoryjnej, wykorzystując do tego celu instalację Karbotest. Służy ona do koksowania węgla i mieszanek wsadowych w warunkach termicznych zbliżonych do istniejących w przemysłowych piecach koksowniczych. Na podstawie oceny jakości kokсів otrzymanych w tej instalacji możliwe jest prognozowanie parametrów jakościowych koksu produkowanego w warunkach przemysłowych [145].

Ocenę jakości otrzymanych koksów oparto na wynikach testu NSC (metoda Nippon Steel Corporation). Test NSC jest wciąż uznawany za niezwykle przydatny w ocenie wysokotemperaturowych właściwości koksu wielkopieczowego. Wskaźniki wyznaczone w teście NSC: reakcyjność koksu wobec CO<sub>2</sub> – CRI (ang. *Coke Reactivity Index*) i wytrzymałość poreakcyjna – CSR (ang. *Coke Strength after Reaction*), od lat należą do standardowych parametrów jakościowych koksu stosowanych w ocenie jego przydatności do procesu wytopu surówki żelaza. Test NSC pozwala zasymulować zachowanie się koksu w strefie wysokich temperatur wielkiego pieca, w której reakcja zgazowania koksu dwutlenkiem węgla jest jednym z czynników odpowiedzialnych za szybkość degradacji jego ziaren [146, 147].

Przygotowano następujące próbki do badań:

- mieszankę węglową z bieżącej produkcji z jednego z zakładów koksowniczych bez udziału pyłu koksowego i bez dodatku osadów ściekowych (M1),
- mieszankę M1 z 4%<sub>mas.</sub> udziałem pyłu koksowego (M2),
- mieszankę M1 z 4 i 8%<sub>mas.</sub> udziałem osadów ściekowych (M3 i M4),
- mieszankę M2 z 2, 4 i 8%<sub>mas.</sub> udziałem osadów ściekowych (M5, M6 i M7).

Użyte w badaniach osady ściekowe pochodziły z miejskiej oczyszczalni ścieków komunalno-przemysłowych. Charakterystykę fizykochemiczną tych osadów przedstawiono w tabeli 5.14.

Tabela 5.14  
Charakterystyka odwodnionych osadów ściekowych  
wykorzystanych w badaniach koprolizy z węglem

Parametr	wartość
zawartość wilgoci, % <sub>mas.</sub>	71,5
zawartość popiołu, % <sub>mas.</sub> s.m.	43,2
zawartość substancji organicznych, % <sub>mas.</sub> s.m.	56,8
zawartość metali, mg/kg s.m.	
Zn	2363
Pb	90,1
Cu	216,6
Cr	206
Cd	3,7
Ni	61,6
Ca	28 266
Mg	4858
zawartość azotu ogólnego, mg/kg s.m.	37 017
zawartość fosforu ogólnego, mg/kg s.m.	23 657
zawartość azotu amonowego, mg/kg s.m.	3883

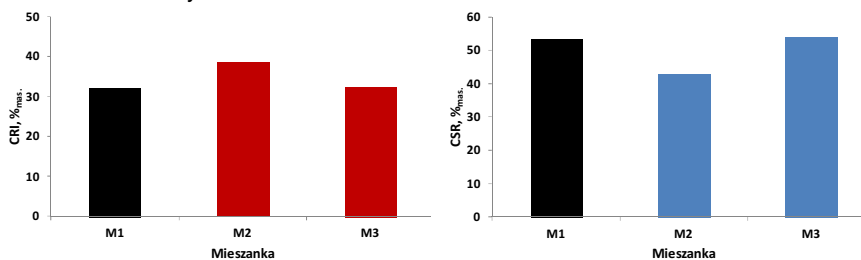
Skład mieszanek wsadowych wraz z zawartością wilgoci oraz wyniki uzysku prób koksów w instalacji Karbotest, a także parametry jakościowe prób koksów oznaczone w teście NSC zamieszczono w tabeli 5.15.

Tabela 5.15

Charakterystyka koksowanych mieszanek  
oraz parametry jakościowe otrzymanych kokсів

mieszanka	skład mieszanki wsadowej	zawartość wilgoci, % <sub>mas.</sub>	uzysk koksu, % <sub>mas.</sub>	parametry jakościowe koksu		
				CRI, % <sub>mas.</sub>	CSR, % <sub>mas.</sub>	
M1	mieszanka węglowa pył koksowy osad ściekowy	100% <sub>mas.</sub> 0% <sub>mas.</sub> 0% <sub>mas.</sub>	8,1	76,8	32,1	53,3
M2	mieszanka węglowa pył koksowy osad ściekowy	96% <sub>mas.</sub> 4% <sub>mas.</sub> 0% <sub>mas.</sub>	8,0	77,6	38,5	42,7
M3	mieszanka węglowa pył koksowy osad ściekowy	96% <sub>mas.</sub> 0% <sub>mas.</sub> 4% <sub>mas.</sub>	10,6	77,2	32,4	53,9
M4	mieszanka węglowa pył koksowy osad ściekowy	92% <sub>mas.</sub> 0% <sub>mas.</sub> 8% <sub>mas.</sub>	13,7	76,7	35,2	48,5
M5	mieszanka węglowa pył koksowy osad ściekowy	94% <sub>mas.</sub> 4% <sub>mas.</sub> 2% <sub>mas.</sub>	9,1	77,7	39,3	41,8
M6	mieszanka węglowa pył koksowy osad ściekowy	92% <sub>mas.</sub> 4% <sub>mas.</sub> 4% <sub>mas.</sub>	10,1	77,7	38,1	42,3
M7	mieszanka węglowa pył koksowy osad ściekowy	88% <sub>mas.</sub> 4% <sub>mas.</sub> 8% <sub>mas.</sub>	13,0	77,4	39,6	41,3

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 5.15 można stwierdzić, że wartości wskaźników CRI i CSR koksu otrzymanego z mieszanek M1 i M3 są do siebie bardzo zbliżone. Można zatem stwierdzić, że wprowadzenie do wsadu węglowego dodatku osadu ściekowego w ilości 4%<sub>mas.</sub> nie powoduje niekorzystnych zmian w jakości wytworzonego koksu. Pogorszenie jakości koksu, tj. podwyższenie jego zdolności reakcyjnej CRI i obniżenie wytrzymałości poreakcyjnej CSR, następuje natomiast w wyniku wprowadzenia do mieszanki wsadowej pyłu koksowego (mieszanka M2). Graficzne porównanie czteroprocentowego wpływu tych dodatków do mieszanki węglowej na wskaźniki jakościowe uzyskiwanego koksu przedstawiono na rysunku 5.16.

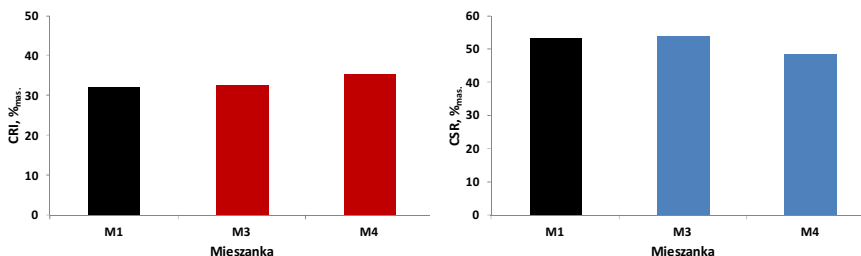


Rys. 5.16. Porównanie wpływu dodatku pyłu koksowego i osadów ściekowych do mieszanki węglowej na wartość wskaźników CRI i CSR koksu

Fig. 5.16. Comparison of the effect of adding coke dust and sewage sludge to the coal blend on the value of CRI and CSR of produced coke

Źródło: opracowanie własne

Zwiększenie do 8%<sub>mas.</sub> udziału osadów ściekowych we wsadzie węglowym bez udziału pyłu koksowego (mieszanka 4), powoduje pogorszenie obu parametrów jakościowych koksu (a więc wzrost wskaźnika CRI i obniżenie wskaźnika CSR), co obrazuje rysunek 5.17.

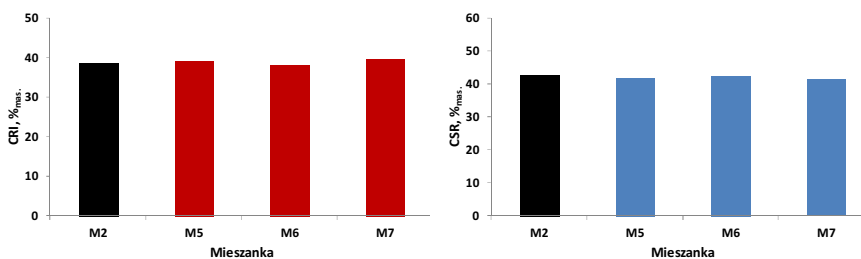


Rys. 5.17. Wpływ wielkości dodatku osadów ściekowych do mieszanki wsadowej (bez udziału pyłu koksowego) na wartość wskaźników CRI i CSR koksu

Fig. 5.17. Influence of sewage sludge addition to the coal blend (without the participation of coke dust) on the value of CRI and CSR of produced coke

Źródło: opracowanie własne

Parametry jakościowe koksów otrzymanych z mieszanek M5-M7, zawierających pył koksowy i osad ściekowy, są do siebie podobne i zbliżone z jakością koksu uzyskanego z mieszanki M2 (zawierającej pył koksowy), co przedstawiono na rysunku 5.18. Różnice w wartościach wskaźników CRI i CSR odnotowane dla ww. koksów mieszczą się w granicach dopuszczalnego błędzi oznaczania. Wynika stąd, że zawartość osadu ściekowego we wsadzie węglowym w ilości 2÷8%<sub>mas.</sub> przy udziale pyłu koksowego praktycznie nie ma wpływu na wartości wskaźników CRI i CSR uzyskiwanego koksu.



Rys. 5.18. Wpływ wielkości dodatku osadów ściekowych do mieszanki wsadowej zawierającej 4%<sub>mas.</sub> pyłu koksowego na wartość wskaźników CRI i CSR koksu

Fig. 5.18. Influence of sewage sludge addition to coal blend containing 4% by weight of coke dust on the value of CRI and CSR of produced coke

Źródło: opracowanie własne

Należy jednak zaznaczyć, że zwiększenie udziału osadu w mieszance do 8%<sub>mas.</sub> powoduje wzrost zawartości wilgoci całkowitej we wsadzie o około 5%<sub>mas.</sub>, co jest niekorzystne ze względu na zwiększenie ilości wód procesowych powstających przy przeróbce surowego gazu koksowniczego. Wysoka zawartość popiołu w osadzie ściekowym prowadzi do podwyższenia zawartości popiołu w koksie produkowanym z mieszanek wsadowych z jego udziałem, proporcjonalnego do wzrostu zawartości osadu we wsadzie węglowym. Wprowadzenie do koksowanego wsadu dodatku osadów ściekowych w ilości 2%<sub>mas.</sub>, 4%<sub>mas.</sub> i 8%<sub>mas.</sub> będzie skutkowało wzrostem zawartości popiołu w produkowanym koksie odpowiednio o 0,3%<sub>mas.</sub>, 0,6%<sub>mas.</sub> i 1,2%<sub>mas.</sub>.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na to, że udział odwodnionych osadów ściekowych w mieszance wsadowej kierowanej do koksowania (kopiroliza) nie powinien przekraczać 4%<sub>mas.</sub>. Podejmowane w przemyśle próby koksowania osadów ściekowych są ograniczone do odpadów własnych koksowni zarówno ze względu na wysokie wymagania jakościowe stawiane koksownictwu przez przemysł metalurgiczny, jak i bariery legislacyjne oraz względy kosztowe.

### **5.1.2. Ocena możliwości wykorzystania karbonizatów z osadów ściekowych**

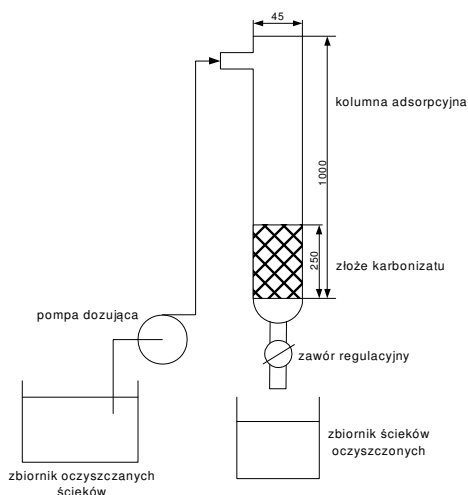
Opierając się na wynikach analiz właściwości fizykochemicznych karbonizatów uzyskanych w wyniku pirolizy różnych osadów ściekowych, stwierdzono, że materiały te mogłyby pełnić funkcję relatywnie tanich zastępników komercyjnych adsorbentów węglowych w wybranych zastosowaniach. W celu potwierdzenia tej tezy konieczne było przeprowadzenie serii eksperymentów badawczych, które przedstawiono w niniejszym rozdziale.

Badania adsorpcyjnych właściwości karbonizatów z osadów ściekowych w aspekcie możliwości ich wykorzystania w technologiach ochrony środowiska prowadzono wyłącznie z użyciem karbonizatów otrzymanych w testach pirolizy osadów w skali wielkolaboratoryjnej, co było podyktowane wielkością uzyskiwanych próbek produktów. Do badań wytypowano próbki o stopniu rozkładu substancji organicznej ( $R_{SO}$ ) mieszczącym się w przedziale 50÷70%<sub>mas.</sub> przy jednocześnie możliwie dużej powierzchni właściwej  $S_{BET}$ . Tak więc do badań adsorpcji z fazy ciekłej wybrano próbki MSS8, MSS9 i ISS2, natomiast do badań adsorpcji/katalizy w fazie gazowej – próbki MSS6 oraz MSS10 (patrz rozdział 5.1.1.2, tabele 5.10÷5.13).

### 5.1.2.1. Adsorpcja z fazy ciekłej

Dla przetestowania zdolności usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej przez karbonizaty z osadów ściekowych wykonano testy ciągłego oczyszczania wody zafenolowanej, zgodnie z procedurą oznaczania pojemności sorpcyjnej węgla aktywnych przedstawioną w normie PN-C-96124 [148], oraz jeden test ciągłego oczyszczania ścieków komunalnych według identycznego trybu postępowania. Zasada wykonanego oznaczenia polega na określeniu roboczej pojemności sorpcyjnej adsorbentu węglowego w stosunku do właściwego roztworu wodnego metodą dynamiczną w kolumnie adsorpcyjnej przy założeniu 50% redukcji stężenia badanego zanieczyszczenia w wycieku. Badania prowadzono na stanowisku, którego schemat przedstawia rysunek 5.19. W kolumnie adsorpcyjnej umieszczono około 240 g karbonizatu otrzymanego z komunalnych osadów ściekowych (próbka MSS9) o uziarnieniu poniżej 6 mm; wysokość złoża wynosiła zgodnie z normą 250 mm. Złożę przemyto 1000 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie wprowadzano do kolumny pompą dozującą wodny roztwór fenolu o stężeniu 1000 mg/dm<sup>3</sup>. Natężenie przepływu roztworu przez złożę wynoszące 0,67 cm<sup>3</sup>/s regulowano zaworem na wypływie z kolumny adsorpcyjnej. Czas kontaktu przepływającego roztworu ze złożem karbonizatu wynosił około 600 sekund. Z dołu kolumny odbierano frakcje wycieku o objętości 1000 cm<sup>3</sup>, w których oznaczano stężenie fenolu. Oznaczenia prowadzono do chwili, aż stężenie fenolu w kolejnej porcji wycieku z kolumny adsorpcyjnej było zbliżone do stężenia roztworu wprowadzanego do kolumny. Dla celów porównawczych ten sam test wykonano przy wykorzystaniu komercyjnego węgla aktywnego firmy Chemviron ( $S_{\text{BET}}=900 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Taki sam jak dla fenolu test adsorpcyjnego doczyszczania z zastosowaniem karbonizatu z osadów ściekowych wykonano dla ścieków oczyszczonych, pobranych z oczyszczalni komunalnej, z tym że w wycieku z kolumny oznaczano poziom chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) i porównywano go z wartością ChZT ścieków wprowadzanych do kolumny; test ciągłego doczyszczania ścieków komunalnych prowadzono przy wykorzystaniu próbki karbonizatu MSS8 i dla celów porównawczych – z użyciem węgla aktywnego Chemviron ( $S_{\text{BET}}=900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Oznaczanie zawartości fenolu oraz wartości ChZT w wyciekach z kolumny prowadzono z zastosowaniem spektrofotometru CADAS 30s firmy Dr LANGE.



Rys. 5.19. Schemat stanowiska badawczego adsorpcyjnego oczyszczania ścieków

Fig. 5.19. Scheme of the experimental stand for adsorptive wastewater treatment

Źródło: opracowanie własne

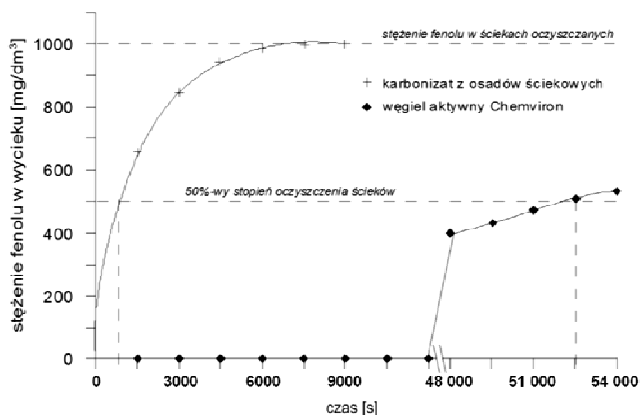
W ramach badań adsorpcji z fazy ciekłej wykonano również serię statycznych testów adsorpcyjnego oczyszczania ścieków komunalnych za pomocą karbonizatu z komunalnych osadów ściekowych (MSS8) oraz ścieków przemysłowych (koksowniczych) karbonizatem z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie koksowni (ISS2). W pięciu kolbach umieszczono po  $400 \text{ cm}^3$  ścieków i do każdej kolby dodano odpowiednio 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 i 4 g karbonizatu rozdrobnionego do uziarnienia poniżej 0,2 mm. Tak więc poszczególne dawki karbonizatów wynosiły 2, 4, 6, 8 i 10 g na  $1 \text{ dm}^3$  oczyszczanych ścieków. Wielkość dawek ustalono na podstawie doświadczeń w oczyszczaniu ścieków koksowniczych za pomocą pyłu koksowego. Ze względu na zbliżone rozwinięcie powierzchni wewnętrznej karbonizatów z osadów ściekowych oraz pyłu koksowego z procesu suchego chłodzenia koksu uznano, że maksymalna dawka karbonizatów nie musi przekraczać  $10 \text{ g/dm}^3$ , przy zbliżonych dawkach pyłu koksowego uzyskiwano bowiem najlepsze rezultaty adsorpcyjnego doczyszczania ścieków [149]. Przyjęte wielkości dawek karbonizatów były kilku-, a nawet kilkudziesięciokrotnie większe od stosowanych w adsorpcyjnym oczyszczaniu ścieków dawek adsorbentów komercyjnych ( $0,1 \div 2 \text{ g/dm}^3$ ) z uwagi na ich stosunkowo niewielką powierzchnię rozwiniętą. Kolby wytrząsano mechanicznie przez 1 godzinę, następnie roztwory przesączano, a w ściekach i przesączach za pomocą spektrofotometru CADAS 30s



firmy Dr LANGE wykonano oznaczenia wartości ChZT oraz zawartości cynku, kadmu, ołowiu i chromu całkowitego. Wykonano również pomiary odczynu pH i przewodnictwa właściwego ścieków surowych oraz ścieków oczyszczonych poszczególnymi dawkami karbonizatów.

Uzupełnieniem statycznych testów adsorpcji były badania adsorpcji p-chlorofenolu z roztworu wodnego wykonane z zastosowaniem karbonizatu z osadów ściekowych MSS8 oraz węgla aktywnego z łupin orzechów kokosowych, wytworzonego podczas badań własnych, o powierzchni właściwej około  $850 \text{ m}^2/\text{g}$ . W pięciu kolbach umieszczono po  $400 \text{ cm}^3$  wodnego roztworu p-chlorofenolu o stężeniu  $135 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i do każdej kolby dodano odpowiednio 0,08; 0,2; 0,4; 1 i 2 g karbonizatu rozdrobnionego do uziarnienia poniżej 0,2 mm. Poszczególne dawki karbonizatu wynosiły 0,2; 0,5; 1; 2,5 oraz 5 g na  $1 \text{ dm}^3$  oczyszczanego roztworu. W podobny sposób przygotowano próbki z węglem aktywnym z łupin orzechów kokosowych. Kolby wytrząsano mechanicznie przez  $10,8 \cdot 10^3 \text{ s}$  (3 godziny) i pozostawiono dla osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej przez  $64,8 \cdot 10^3 \text{ s}$  (18 godzin). Następnie roztwory przesączono i oznaczono w nich stężenia p-chlorofenolu za pomocą spektrofotometru CADAS 30s firmy Dr LANGE.

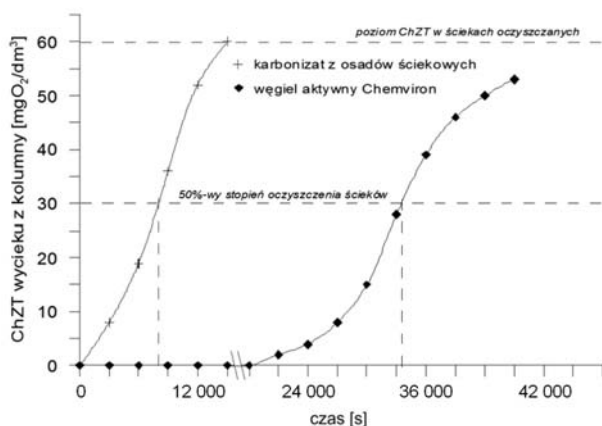
Przebieg zmian stężeń roztworu fenolu w wycieku z kolumny podczas prowadzenia adsorpcyjnego oczyszczania fazy ciekłej na złożu karbonizatu z osadów ściekowych (próbka MSS9 – piroliza w skali wielkolaboratoryjnej) oraz węgla aktywnego Chemviron prezentuje rysunek 5.20. Wyznaczona dla 50% stopnia redukcji stężenia wlotowego robocza pojemność sorpcyjna karbonizatu względem fenolu wyniosła około  $1 \text{ mg}/\text{g}$ . Określona w porównawczym teście robocza pojemność sorpcyjna węgla aktywnego firmy Chemviron w stosunku do fenolu była równa  $163 \text{ mg}/\text{g}$ . W przypadku karbonizatu z osadów ściekowych przekroczenie 50% poziomu oczyszczenia ścieków osiągnięto już po około 780 s (13 minutach), a tzw. przebicie złoża nastąpiło już po około 7200 s (2 godzinach) prowadzenia procesu. Dla węgla aktywnego Chemviron przekroczenie 50% poziomu oczyszczenia ścieków nastąpiło po około  $52,5 \cdot 10^3 \text{ s}$  (875 minutach) eksploatacji złoża, a pełnego przebicia złoża nie osiągnięto nawet po  $54 \cdot 10^3 \text{ s}$  (15 godzinach) prowadzenia testu [150].



Rys. 5.20. Przebieg procesu adsorpcyjnego usuwania fenolu z roztworu wodnego na złożu karbonizatu z osadów ściekowych (MSS9) oraz węgla aktywnego Chemviron  
 Fig. 5.20. The course of the adsorption process of phenol removal from the aqueous solution on the bed of char from sewage sludge (MSS9) and Chemviron activated carbon  
 Źródło: opracowanie własne

Rysunek 5.21 przedstawia rezultaty przeprowadzonego testu ciągłego doczyszczania oczyszczonych ścieków komunalnych na złożu karbonizatu z komunalnych osadów ściekowych (MSS8 – piroliza w skali wielkolaboratoryjnej) i podobnie jak w przypadku usuwania fenolu – na złożu węgla aktywnego Chemviron. Poziom doczyszczania ścieków był oceniany na podstawie wartości wskaźnika ChZT wycieku z kolumny w porównaniu z wartością ChZT ścieków wprowadzanych do kolumny. Dla karbonizatu z osadów ściekowych przekroczenie 50% poziomu doczyszczania ścieków nastąpiło po około 7800 s (130 minutach) prowadzenia testu. Natomiast węgiel aktywny Chemviron – czego należało oczekiwać – wykazał zdecydowanie lepsze właściwości adsorpcyjne; przekroczenie 50% poziomu redukcji zanieczyszczeń charakteryzowanych przez wskaźnik ChZT nastąpiło dopiero po około  $51,6 \cdot 10^3$  s (860 minutach) prowadzenia doczyszczania ścieków.

W tabelach 5.16 i 5.17 zebrano wyniki statycznych badań adsorpcyjnego oczyszczania ścieków komunalnych i koksowniczych za pomocą odpowiednio karbonizatu otrzymanego z osadów ściekowych pochodzenia komunalnego (MSS8) oraz karbonizatu otrzymanego z osadów pochodzenia przemysłowego (ISS2). Wszystkie wyniki analiz zaprezentowanych w tabelach 5.16 i 5.17 zostały otrzymane za pomocą spektrofotometru CADAS 30s firmy Dr LANGE.



Rys. 5.21. Rezultaty testu doczyszczania ścieków komunalnych na złożu karbonizatu z komunalnych osadów ściekowych (MSS8)

Fig. 5.21. Results of the municipal wastewater treatment on the bed of char from municipal sewage sludge (MSS8)

Źródło: opracowanie własne

W tabelach 5.18 i 5.19 zamieszczono rezultaty statycznych badań adsorpcyjnego usuwania p-chlorofenolu z roztworów wodnych za pomocą karbonizatu z komunalnych osadów ściekowych (próbka MSS8) oraz w celach porównawczych – węgla aktywnego z łupin orzechów kokosowych. Również w tym przypadku analizy stężeń p-chlorofenolu w roztworach były wykonane z zastosowaniem spektrofotometru CADAS 30s firmy Dr LANGE.

Tabela 5.16

Rezultaty adsorpcyjnego doczyszczania ścieków komunalnych w warunkach statycznych za pomocą karbonizatu z komunalnych osadów ściekowych (MSS8)

Parametr	ścieki surowe	ścieki oczyszczane				
		dawka karbonizatu [g/dm <sup>3</sup> ]				
		2	4	6	8	10
ChZT [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	60,1	61,8	50,3	55,1	51,8	49,4
Odczyn pH	8,1	7,9	8,1	8,1	8,0	8,2
Przewodnictwo właściwe [μS/cm]	1155	1190	1229	1263	1274	1316
Cynk [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,193	0,136	0,125	0,135	0,142	0,140
Kadm [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ołów [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,059	0,057	0,066	0,053	0,054	0,052
Chrom całkowity [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,010	0,009	0,012	0,010	0,011	0,010

Tabela 5.17

Rezultaty adsorpcyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych w warunkach statycznych za pomocą karbonizatu z przemysłowych osadów ściekowych (ISS2)

Parametr	ścieki surowe	ścieki oczyszczone				
		dawka karbonizatu [g/dm <sup>3</sup> ]				
		2	4	6	8	10
ChZT [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	175	168	164	151	151	147
Odczyn pH	8,4	8,5	8,6	8,5	8,5	8,5
Przewodnictwo właściwe [μS/cm]	13 030	13 150	13 400	13 270	13 270	13 120
Cynk [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,260	0,150	0,220	0,138	0,130	0,126
Kadm [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ołów [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,0	0,0	0,068	0,058	0,020	0,042
Chrom całkowity [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,157	0,088	0,088	0,092	0,120	0,135

Tabela 5.18

Wyniki adsorpcyjnego usuwania p-chlorofenolu z roztworu wodnego za pomocą karbonizatu z osadów ściekowych (MSS8)

Parametr	roztwór poddawany oczyszczaniu	roztwór oczyszczany				
		dawka karbonizatu [g/dm <sup>3</sup> ]				
		0,2	0,5	1	2,5	5
Stężenie p-chlorofenolu [mg/dm <sup>3</sup> ]	135	128	121	126	118	104
Adsorpcja [mg/g]	-	35	28	9	6,8	6,2

Tabela 5.19

Wyniki adsorpcyjnego usuwania p-chlorofenolu z roztworu wodnego za pomocą węgla aktywnego z łupin orzechów kokosowych

Parametr	roztwór poddawany oczyszczaniu	roztwór oczyszczany				
		dawka węgla aktywnego [g/dm <sup>3</sup> ]				
		0,2	0,5	1	2,5	5
Stężenie p-chlorofenolu [mg/dm <sup>3</sup> ]	135	92,3	48,4	9,52	5,44	5,43
Adsorpcja [mg/g]	-	214	173,2	125,5	51,8	25,9

Zaprezentowane w tabelach 5.16 i 5.17 wyniki statycznych testów oczyszczania ścieków komunalnych i koksowniczych wskazują na słabe właściwości adsorpcyjne karbonizatów z osadów ściekowych w przypadku usuwania analizowanych zanieczyszczeń z fazy cieklej. Niskie właściwości adsorpcyjne z fazy cieklej karbonizatów z osadów ściekowych potwierdziły się również w badaniach statycznych adsorpcji p-chlorofenolu z roztworów wodnych (tabela 5.18). Zdecydowanie lepsze właściwości adsorpcyjne w stosunku do p-chlorofenolu wykazał węgiel aktywny z łupin orzechów kokosowych (tabela 5.19). Stwierdzono, że karbonizaty z osadów ściekowych wykazały słabe właściwości sorpcyjne w stosunku do zanieczyszczeń usuwanych z fazy cieklej, dlatego też nie można rekomendować karbonizatów z osadów ściekowych do zastosowania w takich procesach dla usuwania zanieczyszczeń, których redukcję badano w przeprowadzonych testach. Nie można jednak całkowicie wykluczyć użycia tych produktów w adsorpcyjnym

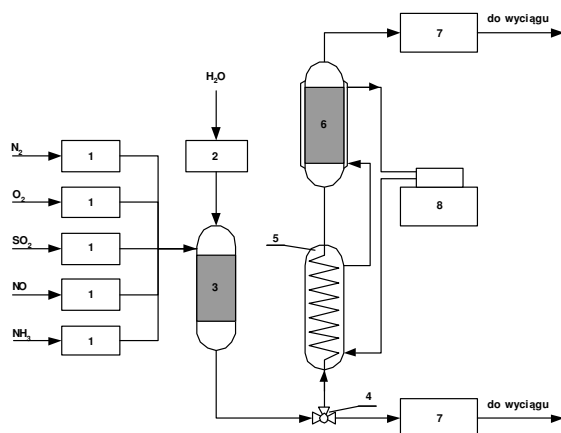
oczyszczaniu cieczy z innych związków, np. barwników, czego skuteczność potwierdzają niektóre prace badawcze. Przeszkodą w otrzymaniu z osadów ściekowych produktów o lepiej rozwiniętej strukturze porowatej, a tym samym uzyskaniu lepszych rezultatów adsorpcyjnego oczyszczania ścieków, jest zbyt wysoka zawartość popiołu w obrabianych termicznie osadach ściekowych. Jest to jednak właściwość charakterystyczna dla tych osadów i nie należy liczyć na uzyskanie lepszych rezultatów w przypadku wykorzystania osadów pochodzących z innych oczyszczalni ścieków.

#### 5.1.2.2. Adsorpcja i kataliza w fazie gazowej

Karbonizaty z osadów ściekowych uzyskane w trakcie badań pirolizy osadów w skali wielokolaboratoryjnej poddano testom adsorpcyjnego usuwania  $\text{SO}_2$  z gazów spalinowych oraz katalitycznej redukcji tlenków azotu. Badania te wykonano na instalacji znajdującej się w Katedrze Chemii i Technologii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach według procedury opracowanej przez zespół pracowników Zakładu Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii [151]. Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 5.22.

Karbonizat z osadów ściekowych (próbka MSS10) poddano badaniom adsorpcyjnego usuwania  $\text{SO}_2$  z syntetycznie generowanych gazów spalinowych. Określenie pojemności sorpcyjnej karbonizatu z osadów ściekowych względem  $\text{SO}_2$  prowadzono w przepływie, w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ , przepuszczając oczyszczany gaz ( $82,7\%_{\text{obj.}} \text{N}_2$ ,  $6,0\%_{\text{obj.}} \text{O}_2$ ,  $11\%_{\text{obj.}} \text{H}_2\text{O}$  oraz  $0,3\%_{\text{obj.}} \text{SO}_2$ ) przez złożę karbonizatu o objętości  $300 \text{ cm}^3$  z natężeniem przepływu  $0,450 \text{ m}_n^3/\text{h}$ . Opuszczający kolumnę oczyszczony gaz był poddawany analizie na zawartość  $\text{SO}_2$  za pomocą automatycznego analizatora URAS 10E. Po zakończeniu trzygodzinnego etapu sorpcji  $\text{SO}_2$  przerwano przepuszczanie gazów przez złożę, a karbonizat poddano termicznej regeneracji w atmosferze redukcyjnej w temperaturze  $673 \text{ K}$ . Po zakończeniu procesu regeneracji karbonizat poddano ponownie takiemu samemu jak poprzednio testowi na zdolność adsorpcyjnego usuwania  $\text{SO}_2$  z gazów spalinowych.

W tej samej instalacji wykonano test katalitycznej redukcji  $\text{NO}_x$  amoniakiem wykorzystując w tym celu próbkę karbonizatu z osadów ściekowych oznaczoną symbolem MSS6. Warunki prowadzenia testu są analogiczne do procedury testowania sorpcji  $\text{SO}_2$ , z tym że skład gazu przepuszczanego przez kolumnę przedstawia się następująco:  $82,8\%_{\text{obj.}} \text{N}_2$ ,  $6,0\%_{\text{obj.}} \text{O}_2$ ,  $11,0\%_{\text{obj.}} \text{H}_2\text{O}$ ,  $0,1\%_{\text{obj.}} \text{NO}$  oraz  $0,1\%_{\text{obj.}} \text{NH}_3$ . W procedurze wykorzystuje się wyłącznie  $\text{NO}$  z uwagi na fakt, że stanowi on ponad  $95\%_{\text{obj.}}$  emitowanych w procesach spalania tlenków azotu. Analiza zawartości  $\text{NO}$  w spalinach opuszczających kolumnę była prowadzona za pomocą automatycznego analizatora URAS 10E [150, 152].



Rys. 5.22. Schemat ideowy aparatury badawczej wykorzystanej do testowania właściwości sorpcyjnych względem  $\text{SO}_2$  oraz zdolności redukcyjnej  $\text{NO}_x$  karbonizatów z osadów ściekowych

Fig. 5.22. Scheme of the testing stand used to examine sorptive properties of chars from sewage sludge with respect to  $\text{SO}_2$  and their reduction capacity of  $\text{NO}_x$

1 – masowe regulatory przepływu gazów / mass flow regulators

2 – pompa perystaltyczna / peristaltic pump

3 – mieszalnik/odparowywacz / mixer/vaporizer

4 – zawór trójdrożny / three-way valve

5 – podgrzewacz / heater

6 – adsorber/reaktor katalizy / adsorber/catalysis reactor

7 – analizatory  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  URAS 10E / URAS 10E  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  analyzers

8 – termostat / thermostat

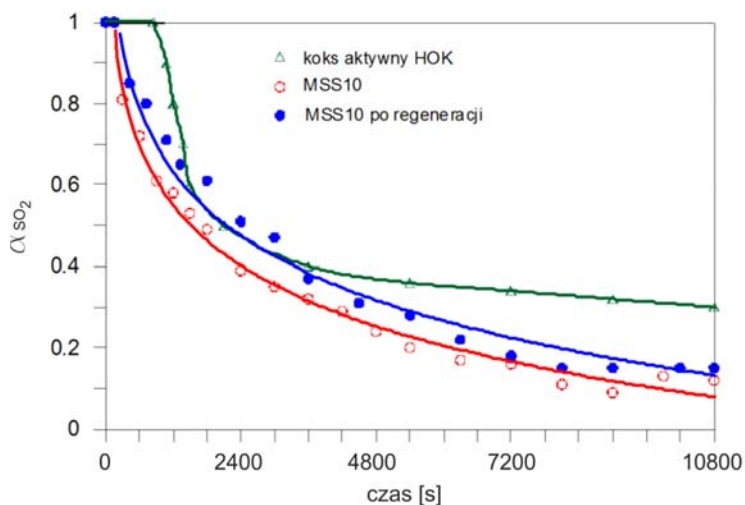
Źródło: [151]

Na rysunku 5.23 przedstawiono zmiany bezwymiarowego stopnia sorpcji  $\alpha_{\text{SO}_2}$  w czasie trwania procesu usuwania  $\text{SO}_2$  z gazów spalinowych za pomocą karbonizatu z osadów ściekowych (próbka MSS10). Bezwymiarowy współczynnik  $\alpha_{\text{SO}_2}$  jest ilorazem aktualnej różnicy stężenia wlotowego ( $x_{0\text{SO}_2}$ ) i wylotowego ( $x_{\text{SO}_2}$ ) oraz stężenia wlotowego  $\text{SO}_2$ :

$$\alpha_{\text{SO}_2} = \frac{x_{0\text{SO}_2} - x_{\text{SO}_2}}{x_{0\text{SO}_2}} = 1 - \frac{x_{\text{SO}_2}}{x_{0\text{SO}_2}} \quad (5.2)$$

Wyznaczona na podstawie wykonanych badań pojemność sorpcyjna karbonizatu z osadów ściekowych względem  $\text{SO}_2$  wyniosła 15 mg/g. Karbonizat poddany termicznej regeneracji i ponownemu testowi sorpcyjnego usuwania  $\text{SO}_2$  zwiększył jeszcze swą pojemność sorpcyjną do 19 mg/g. W obydwu testach z zastosowaniem

karbonizatu z osadów ściekowych czas przebiecia złoża (w tym przypadku rozumiany jako czas pojawienia się śladów SO<sub>2</sub> na wylocie z kolumny) był dość krótki: 143 s i 155 s. Dla porównania na wykresie 5.22 przedstawiono również przebieg sorpcji SO<sub>2</sub> na komercyjnym koksie aktywnym HOK z węgla brunatnego, wykorzystywanym w technologii oczyszczania spalin ze złożem ruchomym adsorbentu (WKV). Wynik tych badań został udostępniony przez autora publikacji [151] i współtwórcę zastosowanej metodyki badawczej testowania kokсів aktywnych na zdolność usuwania SO<sub>2</sub> oraz katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub> z gazów spalinowych.



Rys. 5.23. Przebieg procesu adsorpcyjnego usuwania SO<sub>2</sub> z gazów spalinowych na złożu karbonizatu z osadów ściekowych (MSS10) oraz koks aktywnego HOK

Fig. 5.23. The course of the adsorption process of SO<sub>2</sub> removal from the flue gas on the bed of sewage sludge char (MSS10) and HOK active coke

Źródło: opracowanie własne

Rysunek 5.24 prezentuje przebieg procesu katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub> amoniakiem na złożu karbonizatu z osadów ściekowych – próbka MSS6. Dla porównania – podobnie jak w przypadku sorpcji SO<sub>2</sub> – na wykresie zamieszczono dane dotyczące pomiarów katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub> za pomocą koks aktywnego HOK, prezentowanych w publikacji [151]. Współczynnik β<sub>NO</sub>, którego zmiany w czasie przedstawiono na rysunku 5.24, jest zdefiniowany następująco:

$$\beta_{NO} = 1 - \frac{x_{NO}^*}{x_{0NO}} \quad (5.3)$$

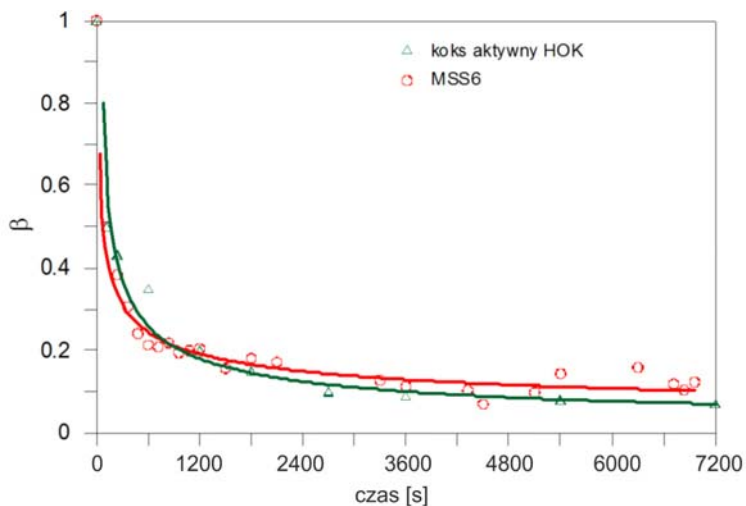
gdzie:

$\beta_{NO}$  – stopień redukcji  $NO$ ,

$x_{NO}^*$  – stężenie tlenku azotu na wylocie z reaktora po osiągnięciu stanu stacjonarnego,

$x_{0NO}$  – stężenie tlenku azotu w gazach wprowadzanych do reaktora.

Wyznaczony dla badanego karbonizatu z osadów ściekowych średni stopień redukcji  $NO_x$  po ustaleniu stanu stacjonarnego (powyżej 70. minuty trwania pomiaru) wynosił 0,114.



Rys. 5.24. Przebieg procesu katalitycznej redukcji  $NO_x$  w gazach spalinowych na złożu karbonizatu z osadów ściekowych (MSS6) oraz koksu aktywnego HOK

Fig. 5.24. The course of the process of catalytic reduction of  $NO_x$  in flue gas on the bed of sewage sludge char (MSS6) and HOK active coke

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie analizy wyników badań zastosowania karbonizatów z osadów w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych prowadzonych w fazie gazowej stwierdzono, że rezultaty te są znacznie lepsze niż te, które uzyskano podczas testów prowadzonych w fazie ciekłej. Wykorzystanie karbonizatów z osadów ściekowych do adsorpcji/katalizy w fazie gazowej jest prawdopodobnie najlepszą z możliwych dróg potencjalnego użycia tych produktów. W tym przypadku są one pozbawione kontaktu z fazą ciekłą, a więc nie jest możliwe wypłukiwanie żadnych zanieczyszczeń z ich heterogenicznej struktury.



Wyniki badań sorpcji SO<sub>2</sub> z zastosowaniem karbonizatu o powierzchni właściwej około 32 m<sup>2</sup>/g (MSS10) wykazały, że karbonizat ten charakteryzuje się nieznacznie gorszymi właściwościami sorpcyjnymi w porównaniu z komercyjnym koksem aktywnym HOK, wytwarzanym z węgla brunatnego. W tabeli 5.20 zestawiono wyniki badań koksów aktywnych wykonanych w tej samej instalacji i według takiej samej procedury [151], którą zastosowano do testowania karbonizatów z osadów ściekowych. Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że koks aktywny HOK o powierzchni właściwej S<sub>BET</sub>=288 m<sup>2</sup>/g, a więc 9-krotnie większej od testowanego karbonizatu z osadów ściekowych, charakteryzuje się pojemnością sorpcyjną SO<sub>2</sub> (G<sub>180</sub>) wynoszącą 34 g SO<sub>2</sub>/kg, czyli nieco ponad dwa razy większą od karbonizatu MSS10. Zbliżoną do koksu HOK zdolnością sorpcyjną SO<sub>2</sub> charakteryzuje się również japoński koks aktywny MMC-10 oraz niemiecki koks aktywny FAK-5. Czas przebiecia złoża (t<sub>p</sub>) wyznaczony dla karbonizatu z osadów ściekowych był nawet dłuższy niż dla komercyjnego polskiego koksu AKP-5 i porównywalny z czasem przebiecia dla koksu MMC-10. Poddanie regeneracji termicznej wysyconego podczas testu karbonizatu i ponowne przeprowadzenie testu sorpcji SO<sub>2</sub> wykazało zwiększenie się jego pojemności sorpcyjnej względem SO<sub>2</sub> do wartości 19 g SO<sub>2</sub>/kg. Przyczyną tego faktu (zwiększenia się pojemności sorpcyjnej) mogą być zmiany struktury mikroporowatej karbonizatu, powodowane zachodzącą podczas desorpcji reakcją kwasu siarkowego z węglem pierwiastkowym.

Uzyskany rezultat usuwania SO<sub>2</sub> z gazów spalinowych za pomocą karbonizatu z osadów ściekowych wskazuje na dobre właściwości adsorpcyjne tego materiału względem dwutlenku siarki, co może predysponować go do praktycznego zastosowania w adsorpcyjnych procesach oczyszczania spalin. Mechanizm sorpcji SO<sub>2</sub> na badanym karbonizacie jest prawdopodobnie podobny do mechanizmu sorpcji SO<sub>2</sub> na koksach aktywnych [151], o czym świadczy fakt całkowitej desorpcji SO<sub>2</sub> z karbonizatu poddanego regeneracji (ilość zdesorbowanego SO<sub>2</sub> kontrolowano analitycznie). Wyklucza to więc praktycznie możliwość zachodzenia nieodwracalnej chemisorpcji na nieorganicznych składnikach karbonizatu.

Tabela 5.20

Porównanie właściwości komercyjnych koksów aktywnych z wynikami testowania karbonizatów z osadów ściekowych [151]

Koksy aktywne	t <sub>p</sub> [s]	G <sub>180</sub> [g SO <sub>2</sub> /kg]	β [-]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]
FAK-5	279	37,5	0,283	45
AKP-5	465	47,0	0,306	142
MMC-10	140	33,2	0,176	180
AKP-10	87	41,1	0,164	208
HOK	840	34,0	0,081	288
AKPS-10	600	62,9	0,224	342
<b>Karbonizaty z osadów ściekowych</b>				
MSS10	144	15,0	-	32
MSS10*	156	19,0	-	-
MSS6	-	-	0,114	39

\* - po poddaniu regeneracji termicznej

Rezultaty badań katalitycznego rozkładu tlenków azotu na złożu badanego karbonizatu z osadów ściekowych (MSS6,  $S_{\text{BET}}=39 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wykazały również dobre właściwości tego produktu przy wykorzystaniu go do tego celu. Uzyskany w badaniach stopień redukcji tlenków azotu dla badanego karbonizatu był wyższy niż dla komercyjnego koks aktywnego HOK i tylko nieznacznie niższy niż dla koksów AKP-10, czy też MMC-10 (tabela 5.20). Należy zwrócić uwagę na fakt, że powierzchnie właściwe poddanych badaniom karbonizatów z osadów ściekowych były niskie w porównaniu z komercyjnymi kokсами aktywnymi (tylko jeden z nich charakteryzował się zbliżoną powierzchnią – koks FAK-45), a mimo to wykazały one bardzo dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do  $\text{SO}_2$  i katalityczne względem tlenków azotu. Trzeba również pamiętać o tym, że w przeprowadzonym teście złożo karbonizatu miało tylko około 30 cm wysokości, stąd też uzyskany stopień redukcji NO może wydawać się niewielki. W praktyce przemysłowej, gdzie złożo karbonizatu musiałoby być znacznie wyższe (nawet kilka metrów), uzyskany stopień redukcji tlenku azotu byłby z pewnością zdecydowanie wyższy.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że karbonizaty z osadów ściekowych mogą stanowić substytut komercyjnych koksów aktywnych wykorzystywanych w procesach sorpcji  $\text{SO}_2$  i katalitycznej redukcji tlenków azotu. Możliwość takiego zastosowania karbonizatów z osadów ściekowych uwiarygodnia również ich wysoka wytrzymałość mechaniczna, parametr niezbędny dla produktów stosowanych w adsorpcyjno-katalitycznych technologiach oczyszczania spalin. Istotnym, a być może najistotniejszym zagadnieniem jest również koszt takich alternatywnych adsorbentów/katalizatorów, które przy właściwościach jednak nieco gorszych od komercyjnych koksów aktywnych mogłyby konkurować z nimi prawdopodobnie jedynie rynkową ceną.

Podsumowując, należy zauważyć, że wyniki przeprowadzonych testów wykorzystania karbonizatów z osadów ściekowych dla usuwania  $\text{SO}_2$  ze spalin oraz dla katalitycznej redukcji tlenków azotu zawartych w spalinach potwierdziły możliwość wykorzystania tego rodzaju materiałów w badanych procesach. Użycie karbonizatów z osadów ściekowych do oczyszczania spalin, np. z procesów spalania odpadów, jest być może jednym z przyszłościowych kierunków wykorzystania przynajmniej części osadów ściekowych, co zdają się potwierdzać również badania przeprowadzone w skali pilotowej w Japonii [153].

## 5.2. Zużyte opony samochodowe – ogólna charakterystyka

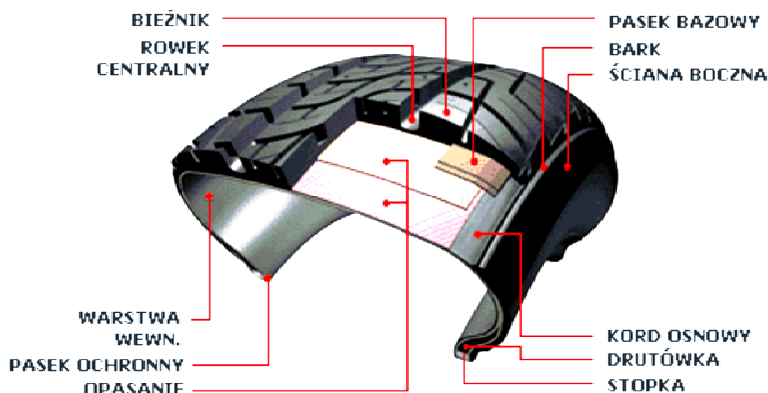
Zużyte opony powstają w wyniku bieżącej eksploatacji pojazdów mechanicznych. Ich źródłem są też pojazdy wycofane z użytkowania. Liczba powstających zużytych opon samochodowych w związku z nieustannym rozwojem motoryzacji systematycznie rośnie. Jest powszechnie znaną wiedzą, że zużyte opony stwarzają poważne zagrożenia dla środowiska naturalnego. Przy długotrwałym składowaniu w warunkach atmosferycznych mogą być one – ze względu na specyficzny kształt – siedliskiem insektów i gryzoni, a także przyczyną trudnych do ugaszenia pożarów z emisją dużej ilości związków toksycznych do powietrza. W 2016 roku w 28 krajach Unii Europejskiej powstało ponad 3,5 mln Mg zużytych opon, a w Polsce oszacowano tę liczbę na ponad 280 tys. Mg [154]. Zużyte opony stanowią około 80%<sub>mas.</sub> poeksploatacyjnych odpadów gumowych. Resztę stanowią taśmy przenośnikowe i pędne – około 7%<sub>mas.</sub>, a pozostałe 13%<sub>mas.</sub> – inne poeksploatacyjne materiały gumowe. Specyficzne właściwości opon uzyskane przez nie w procesie produkcyjnym, a korzystne ze względów eksploatacyjnych, sprawiają duże trudności w ich recyklingu po zakończeniu okresu użytkowania [155].

Istnieją trzy zasadnicze kierunki zagospodarowania zużytych opon samochodowych:

- przedłużenie czasu ich użytkowania przez powtórne bieżnikowanie i zwiększenie trwałości,
- recykling materiałowy oraz
- wykorzystanie jako paliwa, czyli odzysk energetyczny.

Niewielkie liczby opon mogą być ponadto zagospodarowywane w całości jako wypełnienia konstrukcyjne.

Zużyte opony samochodowe są odpadem wielomateriałowym (rysunek 5.25). Ich głównymi składnikami są mieszanki gumowe z kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych (głównie butadienowego i butadienowo-styrenowego), wypełniacze (sadza aktywna, kreda, krzemionka, tlenek cynku, tlenek glinu i inne) oraz środki usztywniające i wzmacniające (kord metalowy i włókniny z tworzyw sztucznych). Innymi składnikami stosowanymi w mniejszych ilościach są: zmiękczacze, wypełniacze organiczne, antyutleniacze, pigmenty i barwniki, przyspieszacze wulkanizacji, aktywatory przyspieszaczy i wiele innych [154].



Rys. 5.25. Budowa typowej opony samochodowej

Fig. 5.25. Construction of a typical car tyre

Źródło: [154]

Podstawowy skład opon samochodów osobowych i ciężarowych jest nieco odmienny, co pokazano w tabeli 5.21. Ponadto różnice składu występują również w zależności od marki producenta i stopnia zużycia opon. Opony produkowane w Polsce mają generalnie podobny skład do opon wytwarzanych w innych krajach UE.

Tabela 5.21  
Przeciętny skład zużytych opon samochodowych

Składnik	Opony samochodów osobowych, % <sub>mas.</sub>	Opony samochodów ciężarowych, % <sub>mas.</sub>
kauczuk naturalny i syntetyczny	48	45
sadza	22	22
stal	15	25
tekstylnia	5	-
tlenek cynku	1	2
siarka	1	1
inne dodatki	8	5

Sieć zbierania zużytych opon obejmuje punkty serwisowe ogumienia (podstawowe źródło zużytych opon), firmy eksploatujące pojazdy, stacje demontażu, gminy i osoby fizyczne. Liczba zbieranych zużytych opon zależy od sezonu. Najwięcej opon pozyskuje się w okresie jesienno-zimowej i wiosennej wymiany ogumienia.

Liczbę wytworzonych zużytych opon samochodowych szacuje się na podstawie liczby kupowanych opon na wymianę lub na podstawie liczby zarejestrowanych pojazdów, uwzględniając przeciętny czas zużycia opon. Szacowana liczba zużytych

opon wytworzonych w Polsce w latach 2014-2016 przedstawiała się następująco [154]:

- 2014 r. – 233 000 Mg,
- 2015 r. – 280 000 Mg,
- 2016 r. – 283 000 Mg.

Przewiduje się, że liczba zużytych opon będzie stale wzrastać w tempie proporcjonalnym do wzrostu liczby pojazdów mechanicznych.

Ponieważ zużyte opony samochodowe zawierają około 80%<sub>mas.</sub> węgla i wodoru, mogą być one wykorzystywane jako paliwo w procesach przemysłowych lub do produkcji energii elektrycznej i ciepła, z zachowaniem wszelkich wymogów prawnych obowiązujących przy takim ich zastosowaniu. W tabeli 5.22 porównano wartość opałową zużytych opon samochodowych z innymi materiałami palnymi.

Tabela 5.22  
Porównanie wartości opałowej zużytych opon  
z innymi materiałami palnymi

<b>Materiał palny</b>	<b>wartość opałowa, MJ/kg</b>
Biomasa (mieszanka)	15,1
Papier/tektura	17,4
Tekstyliia	18,4
Węgiel kamienny	26,4
<b>Zużyte opony</b>	<b>31,4</b>
Ropa naftowa	39,5

W praktyce przemysłowej zużyte opony są wykorzystywane jako paliwo zarówno w całości, jak i po wstępnej przeróbce, polegającej głównie na rozdrobnieniu i wyseparowaniu z materiału złomu metalowego. Taka forma paliwa wytworzonego z odpadowych opon nosi nazwę TDF (ang. *Tyre Derived Fuel*) i doczekała się już opracowania standardów jakościowych w Stanach Zjednoczonych (ASTM D 6700-01: Standard Practice for use of Scrap Tyre-Derived Fuel).

Zużyte opony mają duży potencjał energetyczny. Jak pokazano w tabeli 5.22, charakteryzują się one wysoką wartością opałową (31÷32 MJ/kg), a dodatkową korzystną ich cechą są niewielkie wahania ich uśrednionego składu chemicznego. Spalanie opon, szczególnie w przemyśle cementowym, energetycznym i papierniczym, jest dotychczas praktycznie jedyną drogą odzysku zawartej w nich energii. Należy zauważyć, że bezpośrednie spalanie opon, zgodnie z danymi zaprezentowanymi w publikacji [156], pozwala na odzysk do około 40% energii chemicznej zawartej w oponach. Przy zgazowaniu lub pirolizie zużytych opon efektywność odzysku energii może być znacznie wyższa, sięgając nawet 70% [156]. Proces pirolizy, ze względu na znacznie mniejsze strumienie gazów do obróbki, a także potencjalnie użyteczne produkty, budzi coraz większe zainteresowanie.

Pomimo wielu badań, prowadzonych w różnych krajach, wskazujących na duże możliwości i korzyści wynikające z zastosowania pirolizy dla przerobu opon, dotychczas proces ten jest jednak wykorzystywany w skali komercyjnej w niewielkim wymiarze [156, 157, 158].

Badania nad pirolityczną utylizacją opon obejmują szeroki obszar tematyczny, począwszy od oceny efektywności różnych rozwiązań technologicznych, poprzez ocenę wpływu parametrów procesowych na przebieg procesu, a na specyficznych zastosowaniach produktów pirolizy skończywszy. Prowadzono lub prowadzone są obecnie między innymi badania pirolizy opon w złożu stałym [158, 159], w złożu ruchomym [107], pirolizy ablacyjnej [160], termogravimetryczne [161, 162], kopirolizy z węglem [163, 164]. Badania lub testy pilotowe są/były prowadzone w różnych warunkach procesowych, między innymi piroliza próżniowa [165, 166, 167], pod ciśnieniem atmosferycznym [168, 158, 162, 159], pod zwiększonym ciśnieniem [169, 170] oraz w różnych temperaturach – generalnie z przedziału 673÷973 K.

W kolejnym rozdziale zostaną zaprezentowane wybrane wyniki badań własnych autora z obszaru pirolizy zużytych opon samochodowych.

### **5.2.1. Termogravimetryczne badania pirolizy zużytych opon samochodowych**

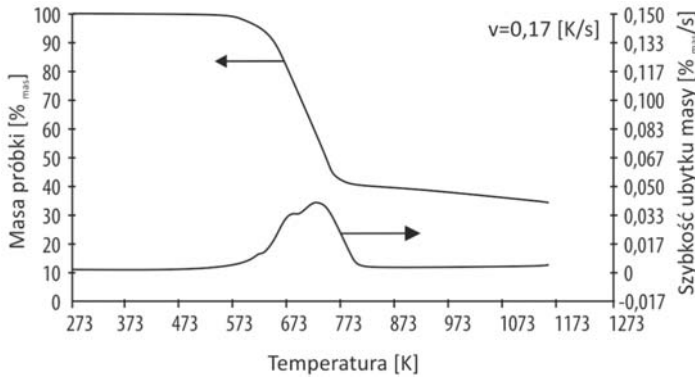
Surowcem do badań rozkładu pirolitycznego prowadzonego w analizatorze termogravimetrycznym był granulát gumowy, wytwarzany przemysłowo w komercyjnym zakładzie przetwórstwa zużytych opon samochodów osobowych i ciężarowych. Materiał ten w wyniku obróbki mechanicznej opon został rozdrobniony do wielkości cząstek poniżej 10 mm oraz pozbawiony frakcji metalowej i częściowo włókien kordu tekstylnego. Próbkę materiału poddano analizie technicznej i elementarnej, opierając się na procedurach określonych w Polskich Normach dla paliw stałych. W tabeli 5.23 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne badanego surowca.

Analizę rozkładu pirolitycznego badanego materiału (zmielonego w młynku kriogenicznym do uziarnienia < 0,2 mm) prowadzono z zastosowaniem termogravimetru TGA-501 firmy LECO w środowisku azotu w zakresie temperatur od 293 do 1173 K przy stałej szybkości nagrzewania wynoszącej 0,08 K/s (5 K/min). Na rysunku 5.26 przedstawiono wykres przebiegu rozkładu pirolitycznego badanej próbki.

Tabela 5.23

Właściwości fizykochemiczne badanej próbki  
zużytych opon samochodowych

Oznaczenie	Jednostka	Wartość
<i>Analiza techniczna:</i>		
zawartość wilgoci, $W_t^r$	% <sub>mas.</sub>	1,20
zawartość wilgoci, $W^a$	% <sub>mas.</sub>	1,20
zawartość popiołu, $A^a$	% <sub>mas.</sub>	5,50
zawartość części lotnych, $V^{daf}$	% <sub>mas.</sub>	68,61
wartość opałowa, $Q_i^r$	J/g	35564
gęstość nasypowa	g/dm <sup>3</sup>	477
<i>Analiza elementarna:</i>		
zawartość węgla, $C^a$	% <sub>mas.</sub>	79,91
zawartość wodoru, $H^a$	% <sub>mas.</sub>	6,97
zawartość azotu, $N^a$	% <sub>mas.</sub>	0,44
zawartość siarki, $S_i^a$	% <sub>mas.</sub>	1,63
zawartość siarki, $S_A^a$	% <sub>mas.</sub>	0,17
zawartość tlenu, $O_d^a$	% <sub>mas.</sub>	4,51



Rys. 5.26. Przebieg krzywych TG oraz DTG pirolizy granulatu gumowego z opon samochodowych

Fig. 5.26. The TG and DTG curves of the pyrolysis of rubber from car tyres

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie przedstawionych na rysunku 5.26 krzywych TG i DTG rozkładu pirolitycznego granulatu ze zużytych opon samochodowych stwierdzono, że badana próbka ulega rozkładowi termicznemu w zakresie temperatur od około 553 do około 823 K, przy czym największa intensywność wydzielania lotnych produktów rozkładu występuje w przedziale 653÷773 K. Powyżej temperatury 773 K rozkład termiczny testowanego materiału jest już praktycznie zakończony (dla przyjętej prędkości

ogrzewania) przy uzysku karbonizatu na poziomie około 40%<sub>mas.</sub>. Dalszy ubytek masy podczas nagrzewania próbki jest nieznaczny. W przedziale temperatur 553÷823 K można wyróżnić trzy zakresy ubytku masy. Wynika to z pewnością z zawartości w badanym materiale podstawowych składników używanych do produkcji opon: kauczuku naturalnego, kauczuku butadienowego i butadienowo-styrenowego oraz substancji o mniejszym udziale, takich jak: oleje, plastyfikatory oraz inne dodatki. Degradacja termiczna tych substancji zachodzi w innych przedziałach temperatur oraz różni się szybkością ubytku masy. Oleje, plastyfikatory i inne dodatki ulegają degradacji w zakresie niskich temperatur (< 583 K). Wraz ze wzrostem temperatury można zaobserwować dwa pik na krzywej DTG. Pierwszy pik, z maksimum około 673 K, odpowiada degradacji kauczuku naturalnego. Natomiast drugi pik – z maksimum około 743 K – można przypisać degradacji termicznej kauczuku butadienowego oraz/lub butadienowo-styrenowego (obydwa polimery rozkładają się w podobnym zakresie temperatur) [171, 172].

Obserwacje krzywej DTA poczynione w pracy F. Chena i J. Qiana [172] wykazały trzy zakresy temperaturowe odpowiadające przebiegom reakcji egzotermicznych oraz jeden zakres reakcji endotermicznych. Poszczególne piki zaobserwowano odpowiednio przy 541 K (zakres 493÷583 K), 665 K (zakres 584÷693 K), 812 K (zakres 774÷873 K) oraz 753 K (zakres 694÷773 K). Analiza chromatograficzna gazów powstających w trakcie procesu pirolizy wykonana podczas tych badań wykazała, że w temperaturze < 693 K głównymi produktami degradacji kauczuku naturalnego są dipenten i inne węglowodory szeregu C5.

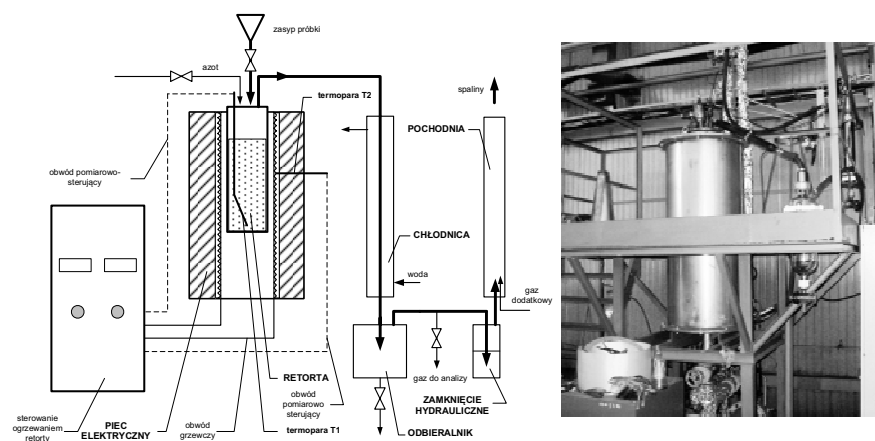
## **5.2.2. Badania wielkolaboratoryjne pirolizy zużytych opon samochodowych**

Wielkolaboratoryjne badania pirolizy zużytych opon samochodowych prowadzono przy wykorzystaniu granulatu gumowego pozyskanego z opon krajowych (tego samego, który był poddany badaniom rozkładu pirolitycznego prowadzonego z użyciem termogravimetru; patrz rozdział 5.2.1) oraz granulatu gumowego z opon odzyskiwanych na rynku brytyjskim. Pirolizę krajowego granulatu z opon przeprowadzono w instalacji do testowania pirolizy i zgazowania paliw w złożu stałym w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze (rysunek 5.27) [173, 174].

Granulat gumowy z krajowych opon samochodowych poddano testom pirolizy w środowisku azotu (przepływ 0,028 dm<sup>3</sup>/s (100 dm<sup>3</sup>/h)) w trzech różnych temperaturach: 673, 773 i 873 K. Piec elektryczny ogrzewano do zadanej końcowej temperatury pirolizy, a po jej osiągnięciu wprowadzano do pieca retortę z próbką granulatu gumowego (3 kg granulatu). Pirolizę prowadzono do osiągnięcia zadanej temperatury w osi wsadu, po czym przetrzymywano w niej retortę ze wsadem do



zakończenia wydzielania się produktów lotnych. Następnie wstrzymywano ogrzewanie retorty przez wyłączenie pieca, wyjmowano retortę i próbkę schładzano, utrzymując przepływ azotu przez złożę materiału. Surowy gaz pirolityczny opuszczający retortę był kierowany do układu chłodzącego, gdzie następowała kondensacja frakcji olejowej i przez zamknięcie wodne przepływał do pochodni, w której był spalany. Dla przeprowadzonych eksperymentów określono uzyski poszczególnych produktów, a ich próbki poddano analizom fizykochemicznym.



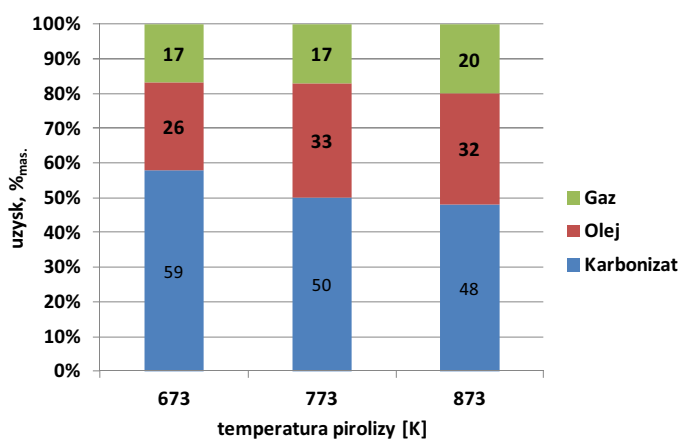
Rys. 5.27. Instalacja pirolizy i zgazowania paliw w złożu stałym (IChPW Zabrze)

Fig. 5.27. Installation of pyrolysis and gasification of solid fuels in a fixed bed (IChPW Zabrze)

Źródło: opracowanie własne

Na rysunku 5.28 przedstawiono bilanse masy produktów uzyskanych w wyniku pirolitycznego rozkładu granulatu gumowego z opon samochodowych. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem temperatury pirolizy maleje uzysk karbonizatu, rośnie zaś uzysk frakcji ciekłej i gazowej. Spadek uzysku karbonizatu powyżej 773 K jest już jednak niewielki, co potwierdzają wyniki badań rozkładu pirolitycznego prowadzone przy wykorzystaniu termogravimetru. Można zauważyć, że uzysk produktów ciekłych osiąga maksimum w temperaturze pirolizy 773 K, a z dalszym jej wzrostem maleje kosztem zwiększenia uzysku gazu i zmniejszenia uzysku karbonizatu. Przypisuje się to między innymi wtórnym reakcjom krawingu termicznego produktów ciekłych, które pozostają stosunkowo długo w gorącej strefie reaktora. Dla maksymalizacji uzysku produktów ciekłych z opon piroliza powinna być prowadzona w temperaturze 753÷773 K przy stworzeniu korzystnych warunków do szybkiej ewakuacji

i schłodzenia produktów lotnych. Rezultaty uzyskane w testach własnych potwierdzają obserwacje z innych doniesień literaturowych [158, 171]. Należy przy tym zauważyć, że z reakcjami powodującymi zmniejszenie uzysku karbonizatu konkurują też reakcje karbonizacji oleju. Długie czasy przebywania w gorącej strefie reaktora wyższych węglowodorów zawartych w oleju mogą skutkować także powstawaniem karbonizatu [175]. Potwierdzenie tej tezy można znaleźć np. w pracy W. Kaminsky'ego i H. Sinna [176], w której autorzy, wykorzystując instalację do pirolizy opon w złożu fluidalnym, otrzymali wzrost uzysku karbonizatu, gdy temperatura złoża fluidalnego wzrosła z 913 do 1113 K.



Rys. 5.28. Zmiany uzysku produktów pirolizy granulatu gumowego ze zużytych opon samochodowych w funkcji temperatury procesu

Fig. 5.28. Changes in the yield of pyrolysis products of rubber from used car tyres as a function of the process temperature

Źródło: opracowanie własne

W tabeli 5.24 przedstawiono właściwości frakcji ciekłych (olejów) uzyskanych w wyniku przeprowadzonych testów pirolizy granulatu gumowego z opon samochodowych. Uzyskane frakcje ciekłe były lekko zawodnionymi, brązowymi olejami pirolitycznymi o intensywnym, ostrym zapachu. Miały one w przeważającej części charakter aromatyczny, intensywniejszy wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Olej ma wysoką wartość opałową, powyżej 40 MJ/kg. Jednak zawartość siarki w oleju przekracza 1%<sub>mas.</sub>, więc przed ewentualnym wykorzystaniem go do celów paliwowych powinien być poddany dodatkowej obróbce, np. na drodze hydrorafinacji. Z badań C. Dieza i in. wynika [177], że w wyniku pirolizy opon do olejów przechodzi od około 20%<sub>mas.</sub> (temperatura pirolizy 623 K) do nieco ponad

30%<sub>mas.</sub> (temperatura pirolizy 823 K) siarki zawartej w surowcu. Zawartość azotu w olejach z pirolizy opon jest podobna do jej zawartości w olejach opałowych.

Szczegółowe badania składu olejów z pirolizy opon wykonano w pracach M.F. Laresgoitiego i in. oraz A.M. Cuncliffe'a i P.T. Williamsa [178, 179]. Stwierdzono w nich, że olej ten stanowi złożoną mieszaninę związków organicznych C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> ze znaczną zawartością takich związków aromatycznych, jak benzen, toluen, ksylen, limonen, a także pochodne naftalenu, fenantrenu, fluorenu, dwufenylu i innych. Pomimo podobieństwa właściwości fizykochemicznych olejów z pirolizy opon do paliw pochodzących z przerobu ropy naftowej występują jednak znaczne różnice tych produktów. Oleje z pirolizy opon mają niższą temperaturę zapłonu, wynoszącą 288÷291 K (olej diesla 348 K), mniejszą zawartość związków alifatycznych, a dla poszczególnych frakcji destylacyjnych występuje szerszy zakres wielkości masy cząsteczkowej zawartych w nich związków.

Tabela 5.24

Właściwości olejów uzyskanych z pirolizy granulatu gumowego  
ze zużytych opon samochodowych

Parametr	Jednostka	Wartość		
temperatura pirolizy	K	673	773	873
<b>właściwości fizykochemiczne</b>				
gęstość	kg/dm <sup>3</sup>	0,91	0,89	0,89
zawartość wody	% <sub>mas.</sub>	1,35	0,02	0,02
lepkość (metoda Englera)	°E	1,30	1,15	1,14
wartość opałowa, Q <sub>r</sub> <sup>a</sup>	MJ/kg	42,57	42,12	42,45
<b>charakter chemiczny odwodnionej frakcji olejowej</b>				
zawartość węglowodorów aromatycznych	% <sub>mas.</sub>	55,40	61,53	68,22
zawartość węglowodorów alifatycznych	% <sub>mas.</sub>	34,81	30,20	20,34
<b>analiza elementarna</b>				
zawartość węgla, C <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	86,1	85,6	86,0
zawartość wodoru, H <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	10,8	10,1	10,2
zawartość azotu, N <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	0,4	0,4	0,4
zawartość siarki, S <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	1,1	1,4	1,2

Uzyskane po wykondensowaniu frakcji ciekłej gazy palne charakteryzowały się właściwościami przedstawionymi w tabeli 5.25. Zawierały one głównie wodór, węglowodory lekkie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> oraz tlenek i dwutlenek węgla. Kauczuki wykorzystywane do produkcji opon charakteryzują się obecnością podwójnych wiązań węgiel-węgiel. Głównym gazem powstającym podczas termicznej degradacji w niższych temperaturach polimeru kauczuku butadienowo-styrenowego jest butadien. Kraking termiczny w wyższych temperaturach powoduje rozrywanie łańcuchów węglowodorów oraz powstawanie wysoce reaktywnych wolnych rodników, które uczestniczą we wtórnych reakcjach aromatyzacji. W wyniku tych reakcji powstają także wodór i metan. Tak więc ze wzrostem temperatury pirolizy rośnie w gazie

zawartość wodoru i metanu kosztem udziału węglowodorów wyższych [177, 179]. Gaz pirolityczny ma wysoką wartość opałową, wystarczającą na zaspokojenie potrzeb energetycznych związanych z podtrzymywaniem przebiegu procesu konwersji przy wykorzystaniu go jako paliwa. Zaobserwowano dużą zmienność wartości opałowej gazu (od ponad 55 do około 38 MJ/m<sup>3</sup>) zmniejszającą się ze wzrostem temperatury pirolizy na skutek malejącej zawartości wyższych węglowodorów. Stwierdzona także obecność siarkowodoru w wytwarzanym gazie pirolitycznym stwarza zagrożenie emisyjne podczas jego spalania.

Tabela 5.25

Właściwości fizykochemiczne gazów z pirolizy granulatu gumowego ze zużytych opon samochodowych

Parametr	Jednostka	Wartość		
temperatura pirolizy	K	673	773	873
gęstość gazu	kg/m <sup>3</sup>	1,24	1,05	0,99
wartość opałowa, Q <sub>i</sub> <sup>a</sup>	MJ/m <sup>3</sup>	55,53	46,03	38,16

Wytworzony w testach pirolizy karbonizat miał niejednorodny skład granulometryczny (nieforemne ziarna o rozmiarach 0,1÷7 mm) o gęstości nasypowej 290÷330 kg/m<sup>3</sup>. Podstawowe właściwości wytworzonego karbonizatu prezentuje tabela 5.26. Karbonizat uzyskany w temperaturze 873 K był materiałem wykorzystanym do dalszych testów oceny możliwości aplikacyjnych podobnych produktów.

Drugi karbonizat przeznaczony do celów oceny możliwości użytkowego wykorzystania takich produktów wytworzono z granulatu gumowego otrzymanego ze zużytych opon pochodzących z rynku brytyjskiego. Karbonizat ten został wytworzony w instalacji pirolizy zlokalizowanej w Letchworth w Anglii. Zasadniczym elementem tej instalacji jest ogrzewany elektrycznie piec obrotowy (rysunek 5.29). Trzy sekcje grzewcze umożliwiają prowadzenie procesu przy różnych temperaturach w poszczególnych strefach pieca. Maksymalna temperatura procesu wynosiła 873 K z uwagi na brak wymurówki ogniotrwałej. Instalację wyposażono w układ kondensacji frakcji olejowej oraz układ dopalania gazów popirolitycznych. Maksymalna wydajność przedstawionej na rysunku 5.29 instalacji wynosi 100 kg rozdrobnionych opon na godzinę. Karbonizat wykorzystany w dalszych badaniach został otrzymany w temperaturze 823 K przy czasie przebywania materiału w piecu wynoszącym 1250 s (25 minut). Gęstość nasypowa karbonizatu wynosiła 220 kg/m<sup>3</sup>. Podobnie jak w przypadku karbonizatu uzyskanego z materiału krajowego podstawowe właściwości wytworzonego karbonizatu angielskiego prezentuje tabela 5.26.



Rys. 5.29. Piec obrotowy do pirolizy zużytych opon (Letchworth, Anglia)

Fig. 5.29. Rotary kiln for the pyrolysis of used tyres (Letchworth, England)

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.26

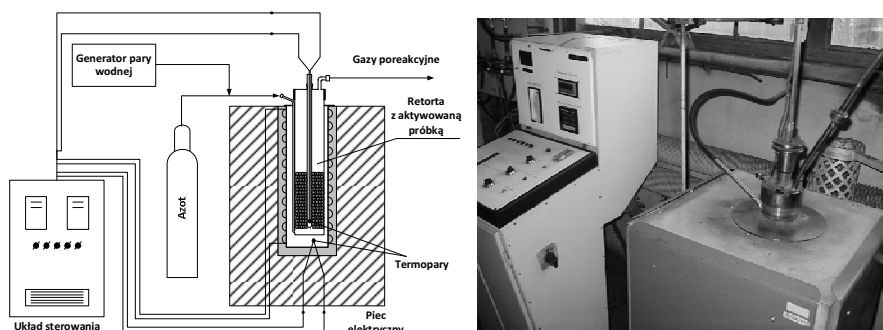
Charakterystyka karbonizatów uzyskanych w testach wielkolaboratoryjnych

parametr		karbonizaty polskie			karbonizat brytyjski
		złoże stałe			złoże ruchome
typ procesu					
temperatura pirolizy	[K]	673	773	873	823
zawartość popiołu	[% <sub>mas.</sub> ]	14,1	13,9	11,6	14,5
zawartość części lotnych	[% <sub>mas.</sub> ]	9,9	6,9	3,2	6,3
gęstość nasypowa	[g/dm <sup>3</sup> ]	330	300	290	220
liczba jodowa	[mg/g]	-	-	160	230
liczba metylenowa	[cm <sup>3</sup> /g]	-	-	3	1
S <sub>BET(b)</sub>	[m <sup>2</sup> /g]	-	-	19	24
wytrzymałość mechaniczna	[% <sub>mas.</sub> ]	-	-	~70	<70
pH wyciągu wodnego		-	-	10,3	8,7

Uzyskane w najwyższych temperaturach (823 i 873 K) karbonizaty z opon charakteryzowały się relatywnie niską zawartością popiołu, niskimi zawartościami części lotnych (co świadczy o ich dobrym odgazowaniu) i słabymi właściwościami adsorpcyjnymi. Ich podstawowe właściwości pozwalały przypuszczać, że mogą być dobrymi prekursorami do dalszej konwersji w celu wytworzenia adsorbentów węglowych. Cechą niekorzystną była niska wytrzymałość mechaniczna ziaren uzyskanych karbonizatów. Mimo to uzyskane karbonizaty poddano dalszym testom konwersji parowo-gazowej w celu wytworzenia z nich użytecznych adsorbentów.

### 5.2.3. Badania nad wykorzystaniem karbonizatów ze zużytych opon samochodowych do preparacji adsorbentów węglowych

Do badań nad wytwarzaniem adsorbentów węglowych ze zużytych opon samochodowych wykorzystano karbonizaty wytworzone z granulatów gumowych pochodzących z Polski (karbonizat uzyskany w temperaturze 873 K) oraz z Wielkiej Brytanii (patrz rozdział 5.2.2). Aktywację fizyczną karbonizatów z użyciem pary wodnej prowadzono w instalacji, której schemat i widok prezentuje rysunek 5.30. Charakterystykę testów aktywacji przedstawiono w tabeli 5.27 [180].



Rys. 5.30. Widok i schemat instalacji aktywacji fizycznej karbonizatów ze zużytych opon samochodowych

Fig. 5.30. View and scheme of the installation of physical activation of chars from used car tyres

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.27

Charakterystyka testów aktywacji karbonizatów ze zużytych opon samochodowych

parametr		karbonizat z opon polskich	karbonizat z opon brytyjskich
waga aktywowanej próbki	[g]	330	300
temperatura w piecu	[K]	1273	1273
szybkość ogrzewania próbki	[K/s]	0,5	0,5
temperatura aktywacji	[K]	1123	1123
czas aktywacji	[s]	900, 2700	1200÷7200
przepływ pary wodnej	[g/s]	0,28	0,22
przepływ azotu	[dm <sup>3</sup> /s]	0,08	0,08

Wytworzone podczas testów aktywacji produkty poddano analizom podstawowych własności adsorpcyjnych. Ich wyniki prezentuje tabela 5.28.

Tabela 5.28

Wyniki testów aktywacji karbonizatów ze zużytych opon samochodowych

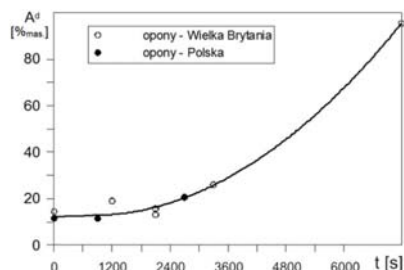
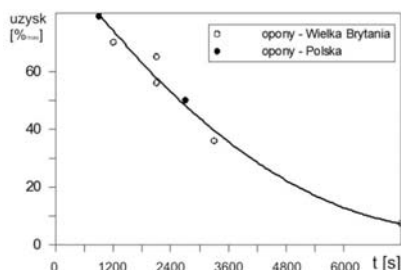
Parametr		produkty aktywacji parą wodną						
		karbonizat polski			karbonizat brytyjski			
		TAC 15	TAC 45	TAC 20	TAC 35	TAC 55	TAC 120	TAC ST
temperatura aktywacji [K]		1123	1123	1123	1123	1123	1123	1123
czas aktywacji, t [s]		900	2700	1200	2100	3300	7200	2100
zawartość popiołu, $A^d$ [% <sub>mas.</sub> ]		11,5	20,6	19,0	15,8	26,0	95,4	13,2
ciężar nasypowy [g/dm <sup>3</sup> ]		240	226	-	208	-	-	-
liczba jodowa, LJ [mg/g]		340	570	430	566	533	160 <sup>1)</sup>	501
liczba metylenowa, LM [cm <sup>2</sup> /g]		9	19	11	18	16	-	-
powierzchnia właściwa, $S_{BET(b)}$ [m <sup>2</sup> /g]		190	445	358	444	477	-	-
uzysk [% <sub>mas.</sub> ]		79	50	70	56	36	7,5	65

TAC – karbonizat aktywowany z opon (ang. *tyre activated char*)

ST – próbka średnia z ośmiu testów aktywacji przeprowadzonych w tych samych warunkach procesowych dla uzyskania większej partii produktu

\*) – selekcionowane ziarna (wybrano pojedyncze ziarna z produktu, w którym przeważał popiół) – 830 mg/g

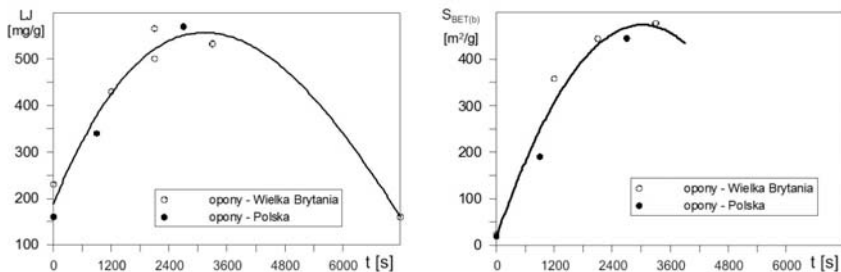
Podstawowe zależności uzyskane w wyniku testów aktywacji karbonizatów z opon samochodowych obrazują wykresy przedstawione na rysunkach 5.31 i 5.32.



Rys. 5.31. Zależność uzysku produktu i zawartości popiołu od czasu aktywacji t dla karbonizatów z opon samochodowych poddanych aktywacji parą wodną

Fig. 5.31. Dependence of product yield and ash content on activation time t, for chars from used car tyres subjected to steam activation

Źródło: opracowanie własne



Rys. 5.32. Zależność liczby jodowej LJ i powierzchni właściwej  $S_{BET(b)}$  od czasu aktywacji  $t$  dla karbonizatów z opon samochodowych poddanych aktywacji parą wodną

Fig. 5.32. Dependence of iodine number LJ and specific surface area  $S_{BET(b)}$  on activation time  $t$ , for chars from used car tyres subjected to steam activation

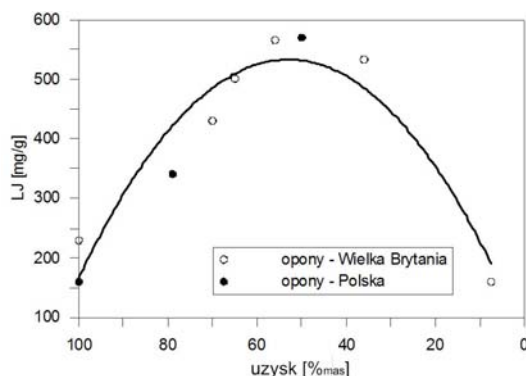
Źródło: opracowanie własne

Zaobserwowano, że karbonizaty z opon, niezależnie od pochodzenia oraz warunków wstępnej obróbki pirolitycznej (retorta czy piec obrotowy), wykazują podobne zachowanie w procesie aktywacji fizycznej parą wodną. Wraz z wydłużeniem czasu aktywacji maleje uzysk produktu oraz rośnie w nim zawartość popiołu ze względu na zachodzące reakcje zgazowania. Natomiast właściwości adsorpcyjne produktu wyrażone w postaci liczby adsorpcji jodu LJ oraz powierzchni właściwej  $S_{BET(b)}$  wykazują maksimum po około 3000 sekund (50 minutach) trwania procesu aktywacji. W procesie aktywacji karbonizatu z opon samochodowych uzyskano blisko 3-krotny wzrost pojemności sorpcyjnej wobec jodu produktu aktywowanego w porównaniu z surowcem wyjściowym. W przypadku powierzchni właściwej wzrost ten jest około 25-krotny.

Powiązanie danych odnoszących się do własności adsorpcyjnych produktu aktywacji (liczby jodowej, LJ) z jego uzyskiem przedstawiono na rysunku 5.33.

Wykres na rysunku 5.33 stanowi generalną wytyczną dla prowadzenia procesu aktywacji karbonizatów z opon samochodowych w większej skali. Można zauważyć, że podobne, maksymalne własności adsorpcyjne występują przy uzysku produktu na poziomie od około 45%<sub>mas.</sub> do około 55%<sub>mas.</sub>. Należy oczywiście dążyć do maksymalizacji uzysku produktu ze względów ekonomicznych. Odpowiada to z kolei prowadzeniu procesu aktywacji parą wodną przez około 3000 sekund (50 minut) w temperaturze 1123 K.





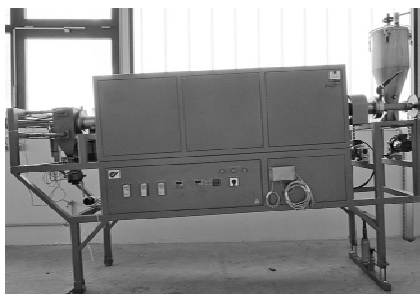
Rys. 5.33. Zależność liczby jodowej LJ od uzysku produktu dla karbonizatów z opon samochodowych poddanych aktywacji parą wodną

Fig. 5.33. The dependence of the iodine number LJ on the yield of the product for the chars from the used car tyres subjected to steam activation

Źródło: opracowanie własne

Przeprowadzone testy wykazały dobrą podatność karbonizatów z opon samochodowych na aktywację parą wodną. Najlepsze produkty aktywacji mają dobre własności adsorpcyjne i mogą teoretycznie znaleźć praktyczne wykorzystanie w technice adsorpcyjnego doczyszczania ścieków lub gazów. Produkcja użytecznych adsorbentów węglowych może więc stanowić jedną z alternatywnych metod utylizacji zużytych opon samochodowych, co idealnie wpisuje się w podstawowe założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

Wykorzystując piec obrotowy pokazany na rysunku 5.34, przeprowadzono próby aktywacji karbonizatu z opon w skali wielkolaboratoryjnej.



Rys. 5.34. Widok pieca obrotowego wykorzystanego do aktywacji formowanych karbonizatów z opon samochodowych

Fig. 5.34. View of a rotary kiln used for activation of extruded chars from used car tyres

Źródło: opracowanie własne

Partię 50 kg karbonizatu z brytyjskich opon samochodowych, wytworzonego w piecu obrotowym pokazanym na rysunku 5.29, przesiano na sicie o wielkości oczka 2 mm. Uzyskane w ten sposób około 25 kg surowca (nadziarna) o charakterystyce przedstawionej w tabeli 5.29 poddano testom aktywacji parowej w piecu obrotowym (rysunek 5.34). Wykonano pięć wstępnych eksperymentów aktywacji dla różnych czasów przebywania karbonizatu w piecu, a co za tym idzie – różnych czasów aktywacji. Rzeczywiste czasy aktywacji, oszacowane na podstawie rozkładu temperatur wewnątrz pieca, kształtowały się w zakresie 600÷3000 sekund. Charakterystykę podstawowych parametrów procesowych testów aktywacji w piecu obrotowym, z uwzględnieniem finalnego testu mającego na celu wytworzenie większej ilości produktu, prezentuje tabela 5.30.

Tabela 5.29

Charakterystyka karbonizatu brytyjskiego  
wykorzystanego do wielkolaboratoryjnych  
testów aktywacji

parametr	wartość
typ procesu	złóże ruchome
temperatura pirolizy [K]	~773
zawartość popiołu [% <sub>mas.</sub> ]	14,8
zawartość części lotnych [% <sub>mas.</sub> ]	6,6
gęstość nasypowa [g/dm <sup>3</sup> ]	360
liczba jodowa [mg/g]	164
liczba metylenowa [cm <sup>2</sup> /g]	1
S <sub>BET(b)</sub> [m <sup>2</sup> /g]	25
wytrzymałość mechaniczna [% <sub>mas.</sub> ]	18
pH wyciągu wodnego [-]	10,7

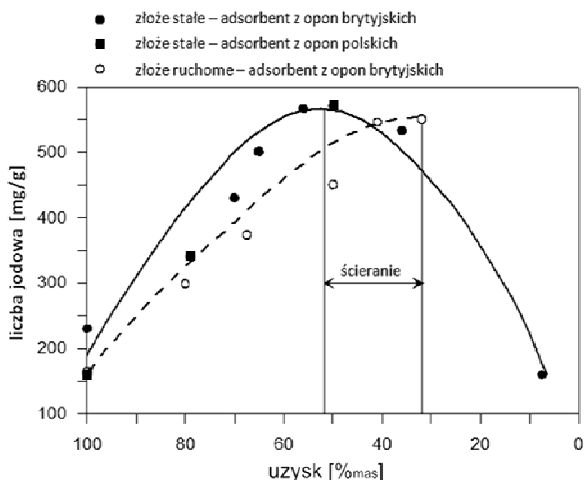
Tabela 5.30

Charakterystyka procesu aktywacji karbonizatu  
z brytyjskich opon samochodowych

parametr	testy wstępne	test końcowy
strumień karbonizatu [g/s]	0,56	0,56
temperatura pieca (max) [K]	1123	1123
czas aktywacji [s]	600÷3000	3000
strumień pary [g/s]	0,42	0,42
pochylenie reaktora [%]	0÷5	1
obroty rury [min <sup>-1</sup> ]	0÷5	1

Wytyczne procesowe wyznaczone w badaniach laboratoryjnych w złożu stałym wskazywały na konieczność prowadzenia procesu aktywacji do wielkości uzysku produktu wynoszącej około 50%<sub>mas.</sub>. Jak widać na rysunku 5.35, wstępne testy aktywacji w piecu obrotowym wykazały, że najlepszy jakościowo produkt otrzymywano przy uzyskach w granicach 35÷40%<sub>mas.</sub>. Mniejszy uzysk produktu o dobrej jakości jest w przypadku procesu prowadzonego w piecu obrotowym,

powodowany ścieraniem się ziaren karbonizatu i wytwarzanych z niego adsorbentów, czego przyczyną jest ich niska wytrzymałość mechaniczna.



Rys. 5.35. Porównanie rezultatów aktywacji karbonizatów z opon w złożu stałym i złożu ruchomym

Fig. 5.35. Comparison of the activation results of chars from used car tyres performed in fixed bed and moving bed

Źródło: opracowanie własne

Stosując optymalne, wyznaczone we wstępnych testach aktywacji w piecu obrotowym parametry procesowe (tabela 5.30) wytworzono około 2,5 kg ziarnowego adsorbentu węglowego (RKAC-50) z opon samochodowych o właściwościach zaprezentowanych w tabeli 5.31. Adsorbent ten został wykorzystany w badaniach adsorpcyjnego oczyszczania ścieków, zaprezentowanych w następnym rozdziale.

Tabela 5.31

Charakterystyka partii ziarnowego adsorbentu węglowego wytworzonego w piecu obrotowym

parametr		adsorbent (RKAC-50)
uzysk	[% <sub>mas.</sub> ]	33
zawartość popiołu	[% <sub>mas.</sub> ]	17,4
liczba jodowa	[mg/g]	550
S <sub>BET(b)</sub>	[m <sup>2</sup> /g]	351
wytrzymałość mechaniczna	[% <sub>mas.</sub> ]	<40

W tabeli 5.32 porównano najlepsze adsorbenty węglowe uzyskane z opon samochodowych z trzema wybranymi komercyjnymi węglami aktywnymi stosowanymi do oczyszczania fazy ciekłej.

Tabela 5.32

Porównanie wybranych właściwości komercyjnych węgli aktywnych z adsorbentami z opon samochodowych

Parametr	AQUA NUCHAR (MeadWestvaco)	Filtrisorb 300 (Calgon)	CWZ-14 (Gryfskand)	TAC-35	RKAC-50
surowiec	drewno	węgiel	drewno	opony	opony
forma	ziarna	ziarna	pył	ziarna	ziarna
zawartość popiołu [% <sub>mas.</sub> ]	<10	8	3÷5	15,8	17,4
liczba jodowa [mg/g]	min. 900	min. 900	750÷850	566	550
S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	>1200	>900	650÷750	444	351

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwe jest wytworzenie adsorbentów węglowych przeciętnej jakości (S<sub>BET</sub>>400 m<sup>2</sup>/g) ze zużytych opon samochodowych przez ich sekwencyjną karbonizację (pirolizę) i aktywację parą wodną uzyskanego karbonizatu. W celu uzyskania ze zużytych opon samochodowych adsorbentów węglowych o możliwie dobrej jakości częściowe zgazowanie karbonizatu z opon należy prowadzić do około 50%<sub>mas.</sub> uzysku produktu, liczonego w odniesieniu do masy przetwarzanego karbonizatu poddawanego aktywacji w złożu stałym lub do około 35%<sub>mas.</sub> uzysku produktu w przypadku realizacji procesu w piecu obrotowym, co uwzględni ścieranie się materiału podczas realizacji procesu w takim układzie technologicznym.

Porównanie jakości adsorbentów węglowych zaprezentowane w tabeli 5.32 wskazuje, że adsorbenty węglowe z opon samochodowych są produktami o parametrach gorszych od komercyjnych węgli aktywnych, pozwalających jednak na zakwalifikowanie ich do grupy adsorbentów węglowych średniej jakości. Biorąc pod uwagę jakość tych produktów, można z góry wykluczyć ich stosowanie w procesach oczyszczania/uzdatniania wody pitnej, rekomendując je do zastosowania w procesach oczyszczania/doczyszczania ścieków i gazów poprocesowych.

#### 5.2.3.1. Badania adsorpcyjnego doczyszczania ścieków

Adsorbent węglowy wytworzony ze zużytych opon samochodowych (oznaczony symbolem RKAC-50, patrz rozdział 5.2.3) został wykorzystany do przeprowadzenia testów adsorpcyjnego doczyszczania ścieków. Badania doczyszczania ścieków zostały wykonane z użyciem instalacji, której widok prezentuje rysunek 5.36. Testy prowadzono przy wykorzystaniu dwóch rodzajów oczyszczonych ścieków

przemysłowych – z produkcji pestycydów oraz z koksowni. Podstawowa charakterystyka tych ścieków jest przedstawiona w tabeli 5.33.



Rys. 5.36. Stanowisko badawcze adsorpcyjnego doczyszczania ścieków

Fig. 5.36. Research stand for adsorptive wastewater treatment

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.33

Podstawowa charakterystyka oczyszczonych ścieków przemysłowych wykorzystanych w badaniach adsorpcyjnego doczyszczania

Parametr	ścieki	
	z produkcji pestycydów	z koksowni
pH	6,8	6
ChZT [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	40	137
pestycydy [μg/dm <sup>3</sup> ]	338,2	-
w tym:		
insektycydy z grupy węglowodorów chlorowanych (HCH, DDT, DMDT) [μg/dm <sup>3</sup> ]	102,7	
insektycydy z grupy fosforo-organicznych (Birlane, Fenitox) [μg/dm <sup>3</sup> ]	228,9	
inne (Tetradifon) [μg/dm <sup>3</sup> ]	6,6	

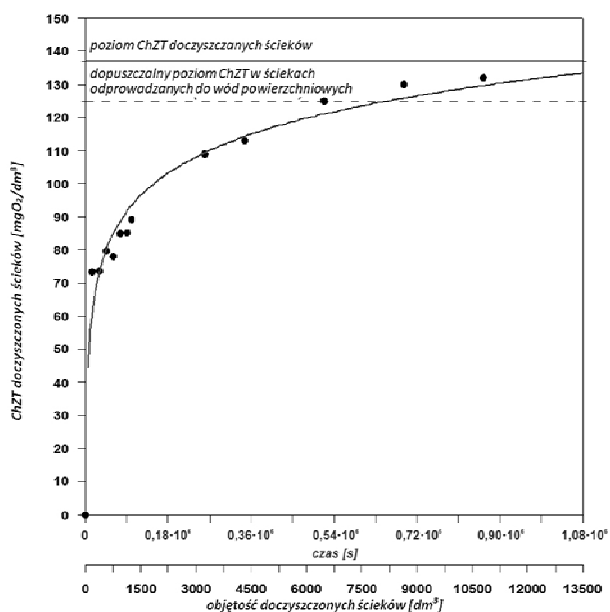
Wybrane parametry techniczne i operacyjne instalacji doczyszczania ścieków przemysłowych podczas wykonywanych badań prezentuje tabela 5.34.

Tabela 5.34

Podstawowe parametry adsorpcyjnego doczyszczania ścieków przemysłowych

Parametr	Wartość
wewnętrzna średnica kolumny adsorpcyjnej [mm]	104
masa złoża adsorbentu węglowego [kg]	1
wysokość złoża adsorbentu węglowego [m]	0,6
wysokość złoża piasku/żwiru [m]	0,6
natężenie przepływu ścieków [dm <sup>3</sup> /h]	45
prędkość przepływu (pusta kolumna) [m/h]	5,3

Wyniki adsorpcyjnego doczyszczania ścieków koksowniczych prezentuje rysunek 5.37. Wyznaczona całkowita pojemność sorpcyjna adsorbentu węglowego ze zużytych opon samochodowych, dla warunków dotrzymania jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników zewnętrznych (standard obowiązujący w czasie wykonywania badań), jest równoważna zaadsorbowanym ze ścieków koksowniczych związkom, do utlenienia których wymagane jest 240 g O<sub>2</sub>/kg adsorbentu węglowego. Uzyskany wskaźnik doczyszczenia ścieków koksowniczych pozwala stwierdzić, że za pomocą 1 kg adsorbentu węglowego wytworzonego z opon samochodowych można doczyścić do wymaganego poziomu około 8 m<sup>3</sup> ścieków. Tak więc w tym przypadku można stwierdzić, że wytworzony z opon samochodowych adsorbent węglowy wykazał się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do zanieczyszczeń usuwanych ze ścieków koksowniczych.



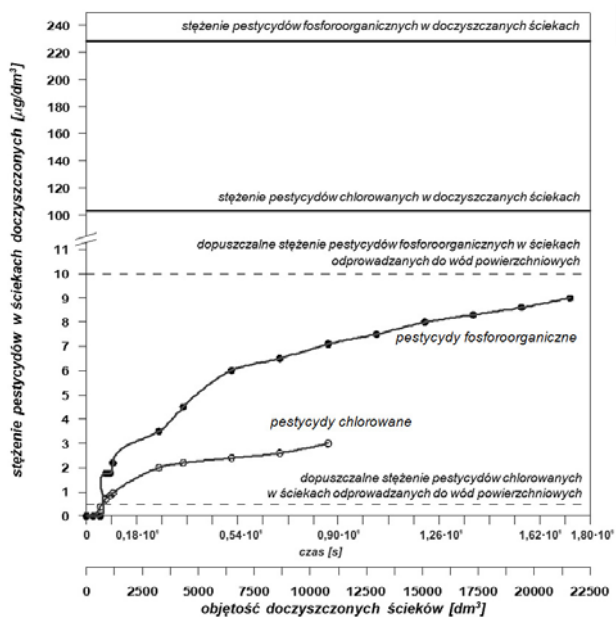
Rys. 5.37. Wyniki adsorpcyjnego doczyszczania ścieków koksowniczych

Fig. 5.37. Results of adsorptive treatment of wastewater from coking plant

Źródło: opracowanie własne

Na rysunku 5.38 zaprezentowano rezultaty adsorpcyjnego doczyszczania ścieków zawierających pestycydy za pomocą adsorbentu węglowego z opon samochodowych. Wyznaczona podczas badań pojemność sorpcyjna testowanego adsorbentu względem pestycydów z grupy pestycydów chlorowanych wyniosła około 0,06 g/kg, co jest

wynikiem słabym. Standard emisyjny ustalony dla zawartości tych związków w ściekach odprowadzanych do wód powierzchniowych był w momencie prowadzenia badań tak niski ( $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), że nawet w przypadku stosowania komercyjnych węgli aktywnych jego dotrzymanie byłoby bardzo trudne. Dla pestycydów fosforoorganicznych pojemność sorpcyjna badanego węgla do momentu przerwania testów wyniosła około  $5 \text{ g}/\text{kg}$ , co jest równoważne oczyszczeniu około  $20 \text{ m}^3$  badanych ścieków za pomocą  $1 \text{ kg}$  adsorbentu węglowego wytworzonego z opon samochodowych. Jest to wynik dobry, pozwalający rekomendować badany produkt do zastosowania w usuwaniu pestycydów fosforoorganicznych ze ścieków przemysłowych.



Rys. 5.38. Wyniki adsorpcyjnego doczyszczania ścieków zawierających pestycydy

Fig. 5.38. Results of adsorptive treatment of wastewater containing pesticides

Źródło: opracowanie własne

Adsorpcyjne testy doczyszczania ścieków koksowniczych oraz ścieków z zakładów chemicznych wytwarzających pestycydy wykazały dobre właściwości testowanego adsorbentu węglowego z opon samochodowych w ramach usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków koksowniczych oraz pestycydów fosforoorganicznych ze ścieków z zakładu produkującego pestycydy. Generalnie za pomocą  $1 \text{ kg}$  adsorbentu węglowego wytworzonego z opon samochodowych można

oczyszczyć od kilku do kilkunastu metrów sześciennych ścieków, w zależności od początkowego stężenia usuwanych zanieczyszczeń.

### 5.2.3.2. Badania usuwania rtęci ze spalin

W badaniach adsorpcji rtęci z fazy gazowej użyto dwóch opisanych wcześniej karbonizatów z opon samochodowych: krajowego, otrzymanego w warunkach wielkolaboratoryjnych w złożu stałym, i brytyjskiego, wytworzonego w reaktorze ze złożem ruchomym. Do badań użyto frakcji ziarnowych o wymiarach 4÷5 mm, z uwagi na wykonywanie eksperymentów w układzie z fazą gazową przepływającą przez nieruchome złożo adsorbentu. Jako adsorbent porównawczy wykorzystano polski adsorbent węglowy AKP-5 (koks aktywny), produkowany przez firmę Gryfskand z Hajnówki. Jest to formowany adsorbent o średnicy ziaren 5 mm, otrzymywany na bazie węgla kamiennego. Właściwości fizykochemiczne badanych materiałów prezentuje tabela 5.35.

Tabela 5.35

Właściwości fizykochemiczne badanych adsorbentów

Parametr	karbonizat polski	karbonizat brytyjski	koks aktywny AKP-5
gęstość nasypowa (frakcja 4÷5 mm), kg/m <sup>3</sup>	265	235	680
zawartość popiołu (frakcja 4÷5 mm), % <sub>mas.</sub>	12,8	15,1	9,6
zawartość części lotnych (frakcja 4÷5 mm), % <sub>mas.</sub>	7,4	9,3	-
analiza elementarna: C, % <sub>mas.</sub>	82,7	81,1	83,1
H, % <sub>mas.</sub>	1,4	1,34	1,1
N, % <sub>mas.</sub>	0	0	0,39
S, % <sub>mas.</sub>	2,2	2,2	0,35
liczba jodowa (LJ), mg/g	160	230	151
liczba metylenowa (LM), cm <sup>3</sup> /g	3	1	-
powierzchnia właściwa (S <sub>BET(t)</sub> ), m <sup>2</sup> /g	19	24	125
pojemność dynamiczna par benzenu, g/dm <sup>3</sup>	0,6	0,5	2,5
pojemność statyczna par benzenu, g/dm <sup>3</sup>	2,1	1,8	10,8

Stwierdzono, że zawartość węgla i wodoru jest zbliżona w przypadku wszystkich trzech badanych materiałów węglowych. Zdecydowaną różnicę zaobserwowano w przypadku zawartości siarki. Karbonizaty otrzymane z opon samochodowych zawierają znaczną ilość siarki (około 2%<sub>mas.</sub>), podczas gdy w składzie koksu aktywnego AKP-5 siarka stanowi jedynie ułamek procenta.

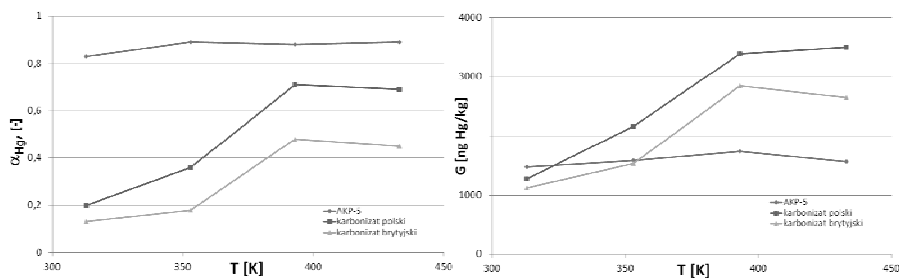
Zawartość popiołu jest zbliżona dla wszystkich porównywanych materiałów. Duże różnice występują w ich gęstościach nasypowych. Gęstość nasypowa karbonizatów otrzymanych z opon samochodowych jest 3-krotnie mniejsza w porównaniu z gęstością koksu aktywnego AKP-5. Taki wynik może sugerować dobrze rozwiniętą strukturę porowatą w przypadku karbonizatów z opon. Niestety badania wielkości



powierzchni właściwej nie potwierdzają tego przypuszczenia – powierzchnia właściwa karbonatów z opon jest 5÷6 razy mniejsza od powierzchni koksu aktywnego AKP-5.

Adsorpcję par rtęci w złożu badanych adsorbentów prowadzono w standardowej aparaturze stosowanej do badań adsorpcji na koksach aktywnych [181]. Zasadniczym elementem instalacji jest termostatowany reaktor badawczy o średnicy 36 mm, wypełniony badanym adsorbentem. Konstrukcja reaktora umożliwia badania adsorpcji par rtęci w zakresie temperatur 293÷433 K przy wysokościach złoża adsorbentu 25÷300 mm. Badania prowadzono w układzie z nieruchomym złożem adsorbentu, przez który przepływała faza gazowa (powietrze) o założonym stężeniu par rtęci. We wszystkich pomiarach stosowano stałe natężenie przepływu fazy gazowej wynoszące 0,3 m<sup>3</sup>/h. Odpowiadało to liniowej szybkości przepływu gazu 0,08 m/s. Ustalenie stałej wartości liniowej szybkości przepływu fazy gazowej we wszystkich pomiarach zapewniało takie same warunki dynamiczne przepływu gazów.

Badania adsorpcji par rtęci prowadzono w czterech różnych temperaturach – 313, 353, 393 i 433 K. Oznaczanie stężenia par rtęci w oczyszczonym gazie wykonywano, stosując metodę „gold trap” oraz analizator rtęci MA-2 firmy Nippon Instrument Corporation. Wszystkie pomiary wykonano przy stałym stężeniu początkowym par rtęci  $c_{0Hg}=200$  ng/dm<sup>3</sup>. Wyznaczone zależności  $\alpha_{Hg}(T)$  i  $G(T)$  dla końcowego czasu sorpcji  $t=10,8 \cdot 10^3$  s (180 minut) i wysokości złoża 10 cm przedstawiono na rysunku 5.39. Symbol  $\alpha_{Hg}$  oznacza bezwymiarowy stopień adsorpcji par rtęci, natomiast symbol  $G$  – dynamiczną pojemność adsorbentu względem par rtęci wyrażoną w nanogramach Hg/kg.



Rys. 5.39. Zależności stopnia adsorpcji par rtęci oraz dynamicznej pojemności adsorpcyjnej od temperatury, wyznaczone przy  $c_{0Hg}=200$  ng/dm<sup>3</sup>,  $L = 10$  cm,  $t = 10,8 \cdot 10^3$  s

Fig. 5.39. Dependencies of mercury vapor adsorption degree and dynamic adsorption capacity on temperature, determined at  $c_{0Hg}=200$  ng/dm<sup>3</sup>,  $L = 10$  cm,  $t = 10,8 \cdot 10^3$  s

Źródło: opracowanie własne

Analizując przedstawione na rysunku 5.39 zależności, można zauważyć, że wpływ temperatury na stopień adsorpcji par rtęci jest nieco odmienny dla różnych typów badanych materiałów. W przypadku karbonizatów otrzymanych z opon samochodowych można zaobserwować wyraźne polepszenie skuteczności usuwania par rtęci wraz ze wzrostem temperatury, szczególnie w przedziale temperatur 353÷393 K. Obserwuje się to dla obu badanych karbonizatów z opon. Prawdopodobnym wytłumaczeniem tego faktu może być duża zawartość siarki w karbonizatach z opon. W trakcie adsorpcji rtęć reaguje z siarką obecną w adsorbencie, tworząc trwałe HgS. Reakcja ta zachodzi znacznie szybciej w podwyższonej temperaturze. Chemisorpcją par rtęci można zatem wytłumaczyć pozytywny wpływ temperatury na przebieg usuwania rtęci na karbonizatach otrzymanych ze zużytych opon.

W przypadku koksu aktywnego AKP-5 – z uwagi na stosunkowo niewielką zawartość siarki, a przez to niewielki udział chemisorpcji (tworzenia HgS) – temperatura nie ma znaczącego wpływu na przebieg procesu. Wyraźnie lepsze właściwości adsorpcyjne par rtęci dla koksu aktywnego AKP-5 wynikają z większej powierzchni właściwej ( $125 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i lepiej rozwiniętej struktury porowatej tego materiału w porównaniu z karbonizatami otrzymanymi z opon. W przedziale temperatur 393÷433 K koksowi AKP-5 nieznacznie ustępuje karbonizat polski. Najgorsze właściwości w całym przebadanym zakresie temperatur wykazał karbonizat brytyjski (angielski). Trzeba jednak zwrócić uwagę na fakt, że słabsze właściwości adsorpcyjne karbonizatów z opon w temperaturach poniżej 373 K nie mają większego praktycznego znaczenia, gdyż w warunkach przemysłowych gazy spalinowe są oczyszczane przy wykorzystaniu adsorbentów węglowych w temperaturach wyższych niż 383 K.

Powyższe wnioski potwierdza także analiza przebiegu zależności stężenia rtęci zaadsorbowanej w złożu (pojemności dynamicznej par rtęci) od temperatury –  $G(T)$ . Wyjaśnienia wymaga mniejsze stężenie rtęci w koksie aktywnym AKP-5 w porównaniu z karbonizatami z opon. Na wartość tę ma wpływ gęstość nasypowa adsorbentu węglowego, a ta w przypadku koksu aktywnego AKP-5 jest 2,5÷3 razy większa w porównaniu z badanymi karbonizatami. Należy jednak podkreślić, że sumaryczna masa rtęci zatrzymana na złożu koksu AKP-5 w trakcie wykonywanych pomiarów była zawsze największa.

Wykonane badania adsorpcji par rtęci wykazały, że pomimo niewielkiej powierzchni właściwej karbonizatów z opon umożliwiają one skuteczne usuwanie par rtęci w układzie z nieruchomym złożem karbonizatu i przepływającą fazą gazową. Stwierdzono, że usuwanie par rtęci z gazów na materiałach węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy zużytych opon samochodowych jest możliwe. Czyni to tę metodę atrakcyjną, gdyż są to materiały odpadowe, co w dużym stopniu może decydować

o cenie użytkowego produktu. Potencjalni odbiorcy adsorbentów z opon przeznaczonych do usuwania rtęci to elektrownie węglowe (w szczególności opalane węglem brunatnym) oraz spalarnie odpadów komunalnych i niebezpiecznych [182].

#### 5.2.3.3. Próby wytwarzania formowanych adsorbentów węglowych na bazie karbonizatów z opon samochodowych

Opisany w rozdziale 5.2.2 karbonizat uzyskany w piecu obrotowym z opon brytyjskich został wykorzystany do przetestowania możliwości wytwarzania na bazie takich surowców formowanych adsorbentów węglowych. Na wstępie karbonizat został zmielony do uziarnienia  $<0,2$  mm. Jako lepiszcze do przygotowania pasty wytypowano surową smołę węglową z jednej z krajowych koksowni. We wstępnych próbach przygotowania pasty stwierdzono, że mieszanka karbonizat-smoła pozostaje nieplastyczna do momentu, kiedy udział smoły w mieszance nie przekroczy  $54\%_{\text{mas.}}$ . Przygotowano więc pastę o składzie  $44\%_{\text{mas.}}$  karbonizatu oraz  $56\%_{\text{mas.}}$  smoły. Korzystając z ekstrudera, z przygotowanej pasty wytworzono walcowe granulki o średnicy 4 mm i długości  $10\div 12$  mm. Granulki poddano sezonowaniu przez 1 tydzień w temperaturze 298 K, a następnie przeprowadzono ich ponowną karbonizację (formalnie – karbonizację lepiszcza) i aktywację parową w warunkach procesowych identycznych z opisanymi w rozdziale 5.2.3, przy czym czas aktywacji wynosił 2700 s (45 minut). Wytworzony w takich warunkach adsorbent węglowy charakteryzował się powierzchnią  $S_{\text{BET}(b)}=609$  m<sup>2</sup>/g i wytrzymałością mechaniczną wynoszącą około  $90\%_{\text{mas.}}$ . W warunkach laboratoryjnych potwierdzono więc wstępnie możliwość wytworzenia z karbonizatów z opon samochodowych adsorbentów węglowych w postaci formowanej. Takie produkty charakteryzują się lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu z karbonizatami ziarnowymi, cechującymi się np. dużo gorszą wytrzymałością mechaniczną. Ich użytkowanie w adsorberach ze złożem stałym nie powodowałoby takich komplikacji operacyjnych (ścieranie, pylenie) jak stosowanie karbonizatów w formie nieprzetworzonej. Jednak cena takich produktów byłaby znacznie wyższa, co mogłoby obniżyć ich konkurencyjność w stosunku do adsorbentów komercyjnych.

#### 5.2.4. Ocena możliwości zastosowania karbonizatu z opon w procesie spiekania rud żelaza

Standardowym materiałem węglowym stosowanym w procesie spiekania rud żelaza jest koksik węglowy. Poszukuje się jednak jego tańszych zastępników w celu obniżania kosztów przygotowania wsadu do wielkiego pieca. Jako paliwo

alternatywne w stosunku do standardowo stosowanego koksiku wykorzystuje się np. antracyt. Udział antracytu w mieszance spiekalniczej zwykle nie przekracza 30%<sub>mas.</sub> sumy paliwa stałego stosowanego w procesie spiekania [183]. Zwrócono również uwagę na możliwość wykorzystania w tym procesie karbonizatu wytwarzanego z opon samochodowych. Takie badania zostały wykonane przez zespół pracowników Instytutu Metalurgii Żelaza we współpracy z pracownikami Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla [184].

W badaniach zastosowano karbonizat pochodzący z jednej z komercyjnych instalacji pirolizy zużytych opon funkcjonującej na terenie kraju. Instalacja jest wyposażona w piec obrotowy. Piroliza odbywa się w temperaturze około 823 K, a wytwarzany surowy gaz, po wykondensowaniu frakcji olejowych, jest spalany w celu ogrzewania reaktora. Reaktor pracuje w trybie szarżowym, a cykl pirolizy trwa około  $36 \cdot 10^3$  s (10 godzin). Podstawowa charakterystyka fizykochemiczna wykorzystanego w badaniach karbonizatu jest przedstawiona w tabeli 5.36.

Tabela 5.36  
Podstawowe parametry fizykochemiczne karbonizatu  
z opon samochodowych wykorzystanego  
w badaniach spiekania rud żelaza

Parametr	Jednostka	Wartość
gęstość nasypowa	kg/m <sup>3</sup>	180
uziarnienie	mm	~0,1±1
zawartość wilgoci	% <sub>mas.</sub>	3,1
zawartość popiołu	% <sub>mas.</sub>	18,4
zawartość części lotnych	% <sub>mas.</sub>	21,12
zawartość węgla (C)	% <sub>mas.</sub>	75,1
zawartość wodoru (H)	% <sub>mas.</sub>	2,35
zawartość azotu (N)	% <sub>mas.</sub>	0,51
zawartość siarki całkowitej (S)	% <sub>mas.</sub>	1,97
zawartość cynku (Zn)	% <sub>mas.</sub>	2,91
zawartość miedzi (Cu)	% <sub>mas.</sub>	0,14

Próby spiekania rud żelaza (mieszanka aglorudy Krivbas (45%<sub>mas.</sub>) i koncentratu magnetytowego Krzywy Róg (55%<sub>mas.</sub>)) z udziałem karbonizatu z opon jako zamiennika części koksiku prowadzono w laboratoryjnym stanowisku przeznaczonym do prób spiekania rud żelaza i ich koncentratów oraz innych materiałów (między innymi odpadów) w konwencjonalnej misie spiekalniczej o średnicy 490 mm przy stałej wysokości warstwy złoża wynoszącej 550 mm. Na rysunku 5.40 przedstawiono widok stanowiska, z użyciem którego wykonano testy spiekania rud żelaza z udziałem karbonizatu z opon samochodowych.

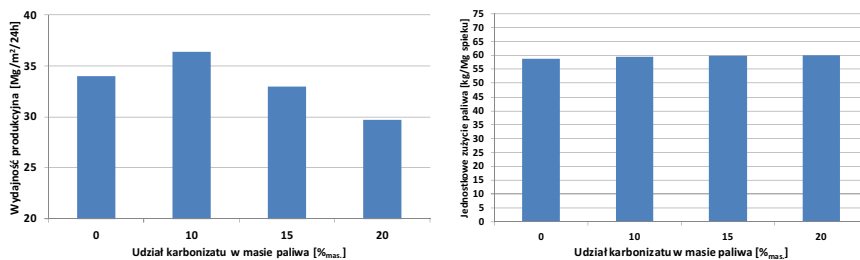


Rys. 5.40. Laboratoryjne stanowisko badawcze spiekania rud żelaza w Instytucie Metalurgii Żelaza (IMŻ)

Fig. 5.40. Laboratory testing stand for iron ore sintering at the Institute for Ferrous Metallurgy (IMŻ)

Źródło: [184]

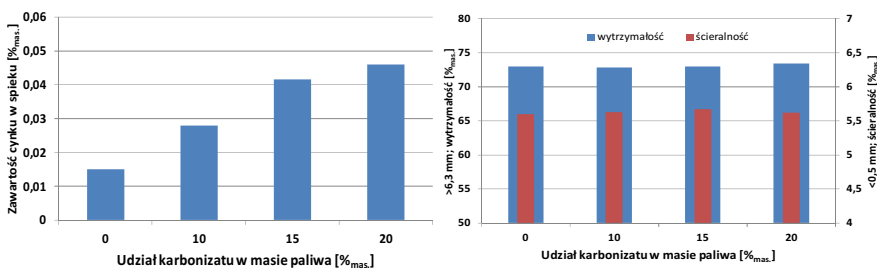
Próby spiekania prowadzono w ten sposób, że stopniowo zwiększano udział karbonizatu w sumie masy paliwa w zakresie od 10%<sub>omas.</sub> do 20%<sub>omas.</sub>. Na rysunkach 5.41 i 5.42 przedstawiono zmiany podstawowych parametrów procesu spiekania rud żelaza oraz fizykochemicznych własności uzyskiwanego spieku podczas prób spiekania z udziałem karbonizatu z opon jako zamiennika części koksiku.



Rys. 5.41. Zmiana wydajności produkcyjnej i zużycia paliwa podczas spiekania rud żelaza z różnym udziałem karbonizatu z opon jako zamiennika części koksiku

Fig. 5.41. Change in production efficiency and fuel consumption during sintering of iron ore with different share of tyre char as a part of the coke breeze

Źródło: [184]



Rys. 5.42. Zmiana zawartości cynku oraz wytrzymałości i ścieralności spieku podczas spiekania rud żelaza z różnym udziałem karbonizatu z opon jako zamiennika części koksiku

Fig. 5.42. Change in zinc content and strength and abrasion of sinter during sintering of iron ore with different share of tyre char as a part of the coke breeze

Źródło: [184]

Z przeprowadzonych badań wielkolaboratoryjnych wynika, że zastosowanie karbonizatu jako zamiennika części koksiku powoduje jedynie minimalne zwiększenie sumarycznego zużycia paliwa. Wzrost wydajności procesu spiekania przy 10%<sub>mas.</sub> udziale karbonizatu w sumie masy paliwa wynosi około 6,9%<sub>mas.</sub>. Jednak po przekroczeniu 10%<sub>mas.</sub> udziału karbonizatu w sumie masy paliwa stałego wydajność procesu spiekania ulega znacznemu obniżeniu. Nie obserwuje się istotnego wpływu udziału karbonizatu w mieszance na wytrzymałość i ścieralność uzyskiwanego spieku. Zwiększanie udziału karbonizatu w mieszance spiekalniczej powoduje niekorzystny wzrost zawartości cynku w wytwarzanym spieku.

Na podstawie przeprowadzonych badań wielkolaboratoryjnych produkcji spieku z udziałem karbonizatu z opon jako zamiennika części koksiku można stwierdzić, że karbonizat z opon należy wprowadzać do procesu spiekania w ilości maksymalnie do 10%<sub>mas.</sub> udziału w masie paliwa z utrzymaniem ścisłej kontroli zawartości cynku w tym paliwie. W trakcie badań stwierdzono także, że koksik węglowy można zastępować karbonizatem z opon w stosunku masowym 1:1.2 w odniesieniu do zawartości węgla pierwiastkowego w obu paliwach. Nie zaobserwowano ponadto żadnego negatywnego wpływu zastosowania karbonizatu jako zamiennika części koksiku na właściwości spalin powstających podczas procesu spiekania rud żelaza [184].

### 5.2.5. Analiza innych możliwości wykorzystania karbonizatów z opon samochodowych

W poprzednich rozdziałach oceniono możliwości wykorzystania karbonizatów ze zużytych opon samochodowych opierając się na wynikach badań własnych. Wykazano, że takie materiały mogą być bez konieczności ich dalszego skomplikowanego przetwarzania wykorzystane w charakterze adsorbentów rtęci ze spalin oraz dodatku paliwowego w procesie spiekania rud żelaza. Można na ich bazie wytworzyć również bardziej wysublimowane jakościowo produkty – adsorbenty węglowe (zarówno ziarnowe, jak i formowane), które mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu wybranych ścieków przemysłowych oraz gazów poprocesowych.

Poniżej przedstawiono syntetycznie informacje odnośnie do innych możliwości wykorzystania karbonizatów uzyskiwanych w wyniku pirolizy zużytych opon samochodowych [185].

#### 5.2.5.1. Paliwo

Powszechnie stosowaną na świecie i również w Polsce metodą utylizacji zużytych opon jest ich spalanie w piecach cementowych. Jest to korzystny sposób utylizacji opon ze względu na wysokie temperatury w piecach cementowych (około 2273 K), zapewniające rozkład wszystkich niebezpiecznych związków organicznych powstających podczas termicznej dekompozycji tych odpadów. Karbonizat otrzymany w wyniku pirolizy zużytych opon samochodowych i innych odpadów gumowych charakteryzuje się wysoką wartością opałową i z tego względu mógłby być bezproblemowo spalany w piecach cementowych z zachowaniem wszystkich niezbędnych wymogów prawnych.

W tabeli 5.37 zestawiono wymagania jakościowe stawiane paliwom alternatywnym stosowanym w przemyśle cementowym (od lat ulegają systematycznemu zaostrzaniu) z parametrami fizykochemicznymi przykładowego karbonizatu z opon samochodowych.

Tabela 5.37  
Porównanie parametrów fizykochemicznych wymaganych przez przemysł cementowy w stosunku do paliw alternatywnych oraz karbonizatu z opon samochodowych

Parametr	Paliwo alternatywne	Karbonizat z opon
wartość opałowa, J/g	>20000	30500
zawartość siarki, % <sub>mas.</sub>	max 3	2,04
zawartość popiołu, % <sub>mas.</sub>	max 12	10,5
zawartość chloru, % <sub>mas.</sub>	max 1	1,1
uziarnienie, mm	0÷30	-

W publikacji [168], 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. Zawartości siarki w karbonizacie i w porównywanym węglu były zbliżone, a zawartość popiołu w wytworzonym karbonizacie była nawet niższa niż w węglu. Pirolityczna obróbka opon zwiększyła koncentrację cynku w stałym produkcie, co stanowi wadę w przypadku jego spalania. Przy niewielkim udziale karbonizatu w mieszance z węglem zawarty w nim cynk nie powinien stanowić problemu, dlatego współspalanie karbonizatu z węglem w kotłach pyłowych jest dobrym rozwiązaniem i nie powinno wymagać żadnych modyfikacji układu spalania.

Według autorów publikacji [162] karbonizat z opon samochodowych może zostać wykorzystany nawet do produkcji brykietów paliwowych dla domowego użytku. Mając na uwadze sytuację w Polsce związaną z tzw. niską emisją należy przypuszczać, że to rozwiązanie nie znalazłoby zwolenników na krajowym rynku.

#### 5.2.5.2. Substytut sadzy

Wykorzystanie karbonizatu w charakterze zastępnika komercyjnej sadzy jest utrudnione przez obecne w nim zanieczyszczenia organiczne (dotyczy to karbonizatów nie w pełni odgazowanych), wysoką zawartość popiołu, małą powierzchnię właściwą i duże rozmiary cząstek [162]. 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 80%<sub>mas.</sub> siarki pozostaje w karbonizacie. Zasadniczą różnicą składu karbonizatu z opon samochodowych i składu sadzy jest wysoka zawartość popiołu w produkcie otrzymanym z opon [186] oraz występowanie w karbonizacie węgla pirolitycznego zdeponowanego na jego powierzchni rozwiniętej. Węgiel ten zmienia chemiczną naturę produktu oraz morfologię powierzchni, dezaktywując około 1/3 powierzchniowych centrów aktywnych [165]. Karbonizat uzyskiwany w wyniku pirolizy próżniowej jest bardziej zbliżony w swojej chemicznej naturze do komercyjnej sadzy w porównaniu z karbonizatami otrzymanymi pod zwykłym ciśnieniem, stąd też istnieją większe szanse na jego wykorzystanie w charakterze zastępnika sadzy. Karbonizat zawiera jednak większość składników nieorganicznych znajdujących się w oponach. Zawartość składników nieorganicznych w karbonizacie zależy przede wszystkim od ich początkowej zawartości w oponach, a w mniejszym stopniu od parametrów procesowych pirolizy. Charakter chemiczny tych składników jest zależny od warunków procesowych pirolitycznej przeróbki.



Karbonizat z opon – potencjalny substytut sadzy – może być wykorzystany jako wypełniacz dla wyrobów gumowych gorszej jakości oraz jako wypełniacz w produkcji tworzyw sztucznych. W realizowanym przy współudziale IChPW projekcie SCRAPTREAT [187] wykazano, że możliwe jest otrzymanie ze zużytych opon produktu stałego (sadzy) o właściwościach zbliżonych do sadzy komercyjnej przez ciągłą pirolizę opon realizowaną w zoptymalizowanych warunkach procesowych (duże szybkości nagrzewania, temperatura 843÷853 K). 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, że karbonizat z opon samochodowych może być z powodzeniem wykorzystany jako wypełniacz mieszanek polietylenowych i polipropylenowych do produkcji użytkowych wyrobów z tych tworzyw.

#### 5.2.5.3. Prekursor adsorbentów

W poprzednich rozdziałach wykazano możliwość zastosowania karbonizatów z opon (bezpośrednio bądź po dodatkowym przetworzeniu) w charakterze adsorbentów węglowych mogących znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu zarówno gazów, jak i cieczy. Doniesienia literaturowe poszerzają potencjalny obszar wykorzystania adsorbentów wytwarzanych ze zużytych opon na ich aplikację np. w usuwaniu fenoli i barwników [188], fenoli i p-chlorofenolu [105] oraz węglowodorów wielopierścieniowych [189] z fazy ciekłej. Możliwe jest także użycie tych produktów w magazynowaniu butanu [190] i gazu ziemnego [191]. Eksperymentalne badania wykazały, że z opon samochodowych można wytworzyć użyteczne adsorbenty węglowe o powierzchniach przekraczających 1000 m<sup>2</sup>/g [191, 192].

#### 5.2.5.4. 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 wykorzystywanych w metalurgii można wymienić: paliwa w procesach spiekania rud, nawęglacze, reduktory, pudry odlewnicze, zasyпки izolujące, komponenty wkładów wlewnicowych, spieniacze 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 użyciem przemawiają względy technologiczne, w tym dbałość o najefektywniejsze zużycie surowców, poszukiwanie surowców alternatywnych dla surowców stosowanych tradycyjnie, względy ekonomiczne, a także ekologiczne, w tym unikanie składowania, minimalizacja ilości wytwarzanych odpadów i zainteresowanie producentów ich utylizacją.

Poprzednio przeanalizowano już możliwość wykorzystania karbonizatów z opon samochodowych w charakterze dodatku paliwowego do mieszanki spiekalniczej w procesie spiekania rud żelaza. Poniżej oceniono inne możliwe zastosowania takich produktów w procesach metalurgicznych.

#### a) Spieniacz żużla

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

W tabeli 5.38 przedstawiono porównanie wymagań jakościowych dla materiału węglowego stosowanego w charakterze speniacza żużla oraz nawęglacza wsadu z właściwościami przykładowego karbonizatu z opon.

Tabela 5.38

Porównanie parametrów fizykochemicznych speniacza żużla, nawęglacza wsadu stałego i karbonizatu z opon samochodowych

Parametr	speniacz żużla	nawęglacz wsadu stałego	karbonizat z opon
zawartość węgla, % <sub>mas.</sub>	85÷87	~85	86,4
zawartość siarki, % <sub>mas.</sub>	0,5÷0,8	max 1	2,04
zawartość popiołu, % <sub>mas.</sub>	10÷12	max 12	10,5
zawartość części lotnych, % <sub>mas.</sub>	0,8÷2,5	max 0,8	3,2
zawartość wilgoci, % <sub>mas.</sub>	0,5÷1	max 1	1,1
uziarnienie, mm	0÷3	0÷10	-
nadziarno, % <sub>mas.</sub>	max 10	max 10	-

Porównanie parametrów jakościowych typowego speniacza żużla z parametrami otrzymanego karbonizatu wskazuje na możliwość zastosowania analizowanego karbonizatu jako komponentu do produkcji speniacza żużla. Ze względu na dużą zawartość siarki (2,04%<sub>mas.</sub>) – 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

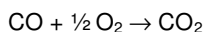
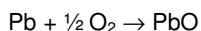
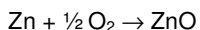
Nawęglacze są stosowane jako dodatek do złomu stalowego przed jego przetopieniem w celu zwiększenia zawartości węgla w ciekłej stali. Tabela 5.38 przedstawia również porównanie wymagań jakościowych dla materiału węglowego używanego w charakterze nawęglacza wsadu stałego w odlewnictwie z właściwościami 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 wykorzystywany jedynie jako komponent do produkcji nawęglacza.

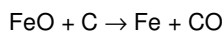
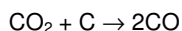
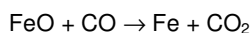
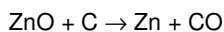
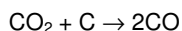
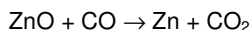
### c) Reduktor w procesie Waelza

Proces Waelza 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 – koks 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 około 1473 K. W strefie z nadmiarem powietrza metale są ponownie utleniane. Czas przebywania w piecu waha się w granicach  $14,4 \cdot 10^3 \div 21,6 \cdot 10^3$  s (4÷6 godzin). W procesie Waelza mają miejsce następujące podstawowe reakcje:

a) reakcje w fazie gazowej:



b) reakcje w złożu:



Koks (czynnik redukcyjny) jest zwykle dodawany 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) [187].

#### 5.2.5.5. 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 wchodzą w skład bogatego asortymentu ogniotrwałych wyrobów ceramicznych pracujących w wysokich temperaturach, które są wykorzystywane jako wyłożenia cieplne. Wśród nich znajdują się wyroby magnezjowo-węglowe, które zawierają niewypalony węgiel. Znaczna zawartość węgla w karbonizacie z opon (powyżej 80%<sub>mas.</sub>) powoduje, że istnieje możliwość zastosowania go jako składnika surowcowego do produkcji tego typu materiałów ceramicznych. Wymagania jakościowe dla surowca węglowego używanego do wytworzenia wyrobów magnezjowo-węglowych (maksymalna zawartość popiołu 12%<sub>mas.</sub> oraz siarki 2%<sub>mas.</sub>) mogą zostać dotrzymane przy ewentualnym zastosowaniu karbonizatu z opon w charakterze zastępnika tradycyjnego komponentu węglowego.

##### **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 kadiach stalowniczych, konwertorach tlenowych oraz łukowych piecach elektrycznych. Zawartość węgla w tych materiałach waha się w zależności od sortymentu od 5%<sub>mas.</sub> do 12%<sub>mas.</sub>, a tradycyjnie stosowanymi materiałami do ich wyrobu są grafit, koksik i pył koksowy. Biorąc pod uwagę charakterystykę fizykochemiczną karbonizatu ze zużytych opon samochodowych, stwierdzono, że jego wykorzystanie w charakterze składnika materiału węglowego przeznaczonego do tego celu jest możliwe.

#### 5.2.5.6. Składnik węglowej mieszanki koksowniczej

Karbonizaty z pirolizy zużytych opon samochodowych charakteryzują się zwykle niską zawartością części lotnych (przy dobrym odgazowaniu surowca około 3%<sub>mas.</sub>) oraz wysoką zawartością węgla (powyżej 80%<sub>mas.</sub>), co sprawia, że można rozpatrywać możliwość ich wykorzystania w charakterze składnika wsadowej

mieszanki koksowniczej spełniającego funkcję 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%<sub>mas.</sub> udziału karbonizatu pochodzącego z pirolizy opon samochodowych przyczyniło się do pogorszenia reakcyjności otrzymanego koksu (CRI) o 3,5 punktu procentowego oraz zmniejszenia jego wytrzymałości (CSR) o 7,3 punktu procentowego. W tabeli 5.39 zestawiono parametry koksu uzyskanego z węglowej mieszanki bazowej wraz z parametrami koksu wytworzonego z tej samej mieszanki z 5%<sub>mas.</sub> dodatkiem karbonizatu z opon samochodowych.

Tabela 5.39

Zestawienie parametrów fizykochemicznych koksu uzyskanego z mieszanki bazowej oraz mieszanki z dodatkiem karbonizatu z opon samochodowych

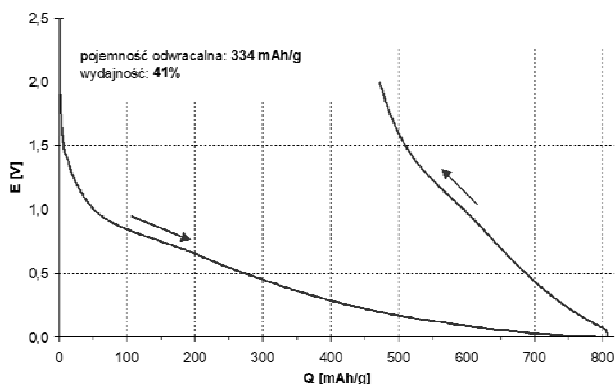
Parametr	koks z mieszanki bazowej	koks z mieszanki z dodatkiem karbonizatu
CRI, % <sub>mas.</sub>	32,7	36,2
CSR, % <sub>mas.</sub>	53,1	45,8
uzysk koksu, % <sub>mas.</sub>	77,7	79,3

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

#### 5.2.5.7. Surowiec do produkcji elektrod dla baterii i ogniw

Badania elektrochemiczne wykonane w Centralnym Laboratorium Akumulatorów i Ogniw z użyciem 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 1273 K. Przedstawione poniżej

krzywe (rysunek 5.43) stałoprądowego ładowania/wyładowania dla karbonizatu z opon samochodowych wraz z podstawowymi charakterystykami wskazują, że jego pojemność odwracalna jest dobra, ale profil krzywych jest nieodpowiedni (zbyt wysokie średnie napięcie) oraz wydajność ładowania w pierwszym cyklu jest bardzo słaba [193]. Fakty te wynikają z charakteru struktury krystalicznej węgla oraz z mechanizmu interkalacji jonów litu. Piroliza opon prowadzona w wyższej temperaturze ( $>1073$  K) powinna poprawić wszystkie charakterystyki prądowe karbonizatu z opon.



Rys. 5.43. Krzywe stałoprądowego ładowania/wyładowania dla karbonizatu z opon samochodowych

Fig. 5.43. Direct current charging/unloading curves for a used tyre char

Źródło: [193]

#### 5.2.5.8. Inne sposoby

Potencjalną możliwością wykorzystania karbonizatów z opon samochodowych jest ich zastosowanie w charakterze dodatków do bitumenów (mieszanek asfaltowych) używanych w drogownictwie. Ten sposób wykorzystania karbonizatów z opon wymaga wyłącznie ich rozdrobnienia do odpowiedniego uziarnienia oraz przesiania w celu uzyskania pożądanej frakcji ziarnowej [165].

Karbonizaty z opon samochodowych mogą również stanowić surowiec do produkcji tuszy do drukarek [194]. 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 [195].

Aby poprawić ich właściwości fizykochemiczne, karbonizaty z opon samochodowych mogą zostać poddane obróbce uszlachetniającej przez

odmineralizowanie, co umożliwi 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.

Przedstawione w rozdziale dotyczącym pirolizy zużytych opon samochodowych informacje wskazują, że karbonizaty uzyskiwane z tych odpadów mogą stanowić bardzo interesujący produkt lub materiał do dalszego przerobu, mogący w różnych postaciach znaleźć wiele utylitarnych zastosowań. Interesujące z użytkowego punktu widzenia cechy karbonizatów wynikają przede wszystkim z cech fizykochemicznych opon samochodowych. Słaba zmienność składu chemicznego opon kierowanych do procesu pirolizy pozwala na uzyskiwanie w instalacji produkcyjnej karbonizatu o w miarę stabilnym składzie jakościowym, co jest podstawą planowania jakiegokolwiek produkcji użytkowych materiałów z jego wykorzystaniem. Stosowanie karbonizatów z opon w charakterze zastępników sadzy, adsorbentów lub ich prekursorów, czy też materiałów węglowych użytkowanych w procesach metalurgicznych (co występuje już praktycznie nawet na rynku krajowym), jest znakomitym przykładem realizacji idei gospodarki o obiegu zamkniętym.

### **5.3. Odpadowe drewno impregnowane olejem kreozotowym – ogólna charakterystyka**

Problem środowiskowy stanowią również odpady drewniane impregnowane olejem kreozotowym, czyli przede wszystkim elementy torowisk kolejowych oraz słupy teletechniczne i energetyczne. Specyficzny charakter tych niebezpiecznych odpadów, pozyskiwanych podczas remontów linii kolejowych i sieci teletechnicznych lub energetycznych, wynika zarówno z charakterystyki drewna jako materiału konstrukcyjnego, jak i technologii przygotowania wyrobów drewnianych do długoletniej eksploatacji w środowisku atmosferycznym, wodnym i ziemnym.

Stosowana powszechnie od dziewiętnastego wieku impregnacja drewnianych elementów nawierzchni kolejowej olejami impregnacyjnymi pochodzenia karbochemicznego (najczęściej olejem kreozotowym) powoduje, że drewno odpadowe pozyskiwane podczas remontów torów kolejowych (lub starych linii energetycznych czy teletechnicznych) jest klasyfikowane jako odpad niebezpieczny. Wynika to z faktu, że zaimpregnowane olejem kreozotowym odpadowe drewniane elementy nawet po 20÷30 latach eksploatacji zawierają jeszcze wiele

wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a tym samym powinny podlegać szczególnemu nadzorowi i obowiązkowej ewidencji.

Drewno jako materiał konstrukcyjny posiada liczne zalety, a mianowicie mały ciężar objętościowy, dużą wytrzymałość i sprężystość, mały współczynnik rozszerzalności termicznej i łatwość obróbki mechanicznej. Do produkcji drewnianych podkładów kolejowych najczęściej używane jest drewno sosnowe (około 75%<sub>mas.</sub>), a ponadto bukowe (około 15%<sub>mas.</sub>) oraz dębowe (około 10%<sub>mas.</sub>), przy czym proporcje udziału poszczególnych rodzajów drewna zmieniały się w ciągu lat. Szacunkowe trwałości eksploatacyjne impregnowanych podkładów drewnianych wynoszą średnio dla sosny 18÷20 lat oraz dla dębu i buka 30÷35 lat.

Impregnacja zabezpiecza drewno przed wpływami atmosferycznymi i biotycznymi, w tym grzybami, owadami i próchnicą. Drewniane elementy nawierzchni kolejowej były od ponad 150 lat i są obecnie (aczkolwiek w nieco mniejszym stopniu) nasycane olejami uzyskiwanymi na bazie smoły węglowej. W Polsce był to olej impregnacyjny koksowniczy (gatunek K I i K II) oraz gazowniczy (gatunek G). Później zaczęto stosować olej kreozotowy w gatunkach A, B, i C według normy PN-EN 13991 z listopada 2004 roku (oleje typu A i B są już praktycznie wycofane z użycia).

Olej kreozotowy jest powszechnie używanym w całym świecie środkiem zabezpieczającym wyroby drewniane. Jest on produktem uzyskiwanym w procesie destylacji smoły węglowej i charakteryzuje się barwą brunatną lub nawet czarną. Jest on złożoną mieszaniną setek związków organicznych, w tym między innymi wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, BTX-ów (benzenu, toluenu i ksylenów) – te dwie grupy związków stanowią około 90%<sub>mas.</sub> oleju – a także kwasów, fenoli, heterocyklicznych związków azotu, siarki i tlenu oraz amin aromatycznych. W zabezpieczonym olejem kreozotowym drewnianych elementach nawierzchni kolejowej znajduje się 7÷12%<sub>mas.</sub> oleju. Znaczne zwiększenie trwałości eksploatacyjnej impregnowanych elementów drewnianych powoduje niestety ich utoksycznienie, a tym samym narażenie na skażenie miejsca ich posadowienia lub składowania.

Proces nasycania podkładów kolejowych odbywa się w komorze impregnacyjnej metodą ciśnieniowo-próżniową Ruepinga. Jest to metoda nasycania pustokomórkowego (nasycanie oszczędnościowe). Suche drewno wprowadza się na wózkach do cylindrycznej komory impregnacyjnej. W zamkniętej komorze podwyższa się ciśnienie powietrza do około 0,2 MPa, co ma na celu jego sprężenie w porowatej strukturze drewna. Następnie komora jest wypełniana gorącym olejem impregnacyjnym, a ciśnienie powietrza jest zwiększane do około 0,8 MPa. Ciśnienie to wciska olej w drewno, tak że powietrze obecne w porowatej strukturze drewna ustępuje miejsca środkowi konserwującemu. Powietrze początkowo zawarte



w drewnie jest sprężane do coraz mniejszej objętości, a jego ciśnienie wzrasta. Po zakończeniu procesu równomiernego rozprządzenia impregnatu w drewnie zmniejsza się ciśnienie w komorze do ciśnienia atmosferycznego, a następnie wytwarza próżnię. Powietrze obecne w drewnie, rozprężając się, wypycha nadmiar oleju na zewnątrz. Uzyskuje się w ten sposób całkowite przesylenie bielu drewna olejem impregnacyjnym.

Analiza rynku drewna odpadowego w kraju i za granicą wykazuje, że w ostatnich latach rośnie zainteresowanie kwalifikowanym, bezpiecznym dla środowiska naturalnego zagospodarowaniem energetycznym drewna poddanego chemicznej impregnacji środkami ochrony przed wilgocią i czynnikami biotycznymi, głównie grzybami. Według danych literaturowych [196] w Polsce podaż odpadowego drewna impregnowanego środkami ochrony wynosi około 120 tys. Mg/rok. W związku z planowanymi w najbliższych latach intensywnymi pracami remontowymi torowisk kolejowych ilość ta może się jeszcze znacznie zwiększyć. Rocznie w Unii Europejskiej wymienia się około  $5\div 10\%_{\text{mas.}}$  zużytych drewnianych elementów nawierzchni kolejowej (około 0,6÷1,5 mln Mg). Pomimo że istnieją rozwiązania techniczne umożliwiające pełną destrukcję tych odpadów w sposób kwalifikowany (spalarnie odpadów niebezpiecznych), to jednak wciąż dostępnych jest zbyt mało rozwiązań technicznych gwarantujących wysokosprawną energetycznie i bezpieczną środowiskowo ich utylizację, szczególnie w niedużych skalach. Szacuje się, że obecnie tylko  $15\div 25\%_{\text{mas.}}$  zużytych drewnianych elementów nawierzchni kolejowej w UE jest odzyskiwane we właściwy, zgodny z wymogami legislacyjnymi sposób. Wiele krajów zezwala na wtórne wykorzystanie tych elementów np. w ogrodach do budowy altan, tarasów, ogrodzeń, podjazdów i na wykładanie ścieżek ogrodowych. Stosuje się je też do umacniania skarp i wykonywania kostki brukowej. Są to jednak działania niewłaściwe z punktu widzenia ochrony środowiska, dlatego poszukuje się skutecznych metod pozwalających na racjonalne zutilizowanie tych uciążliwych odpadów.

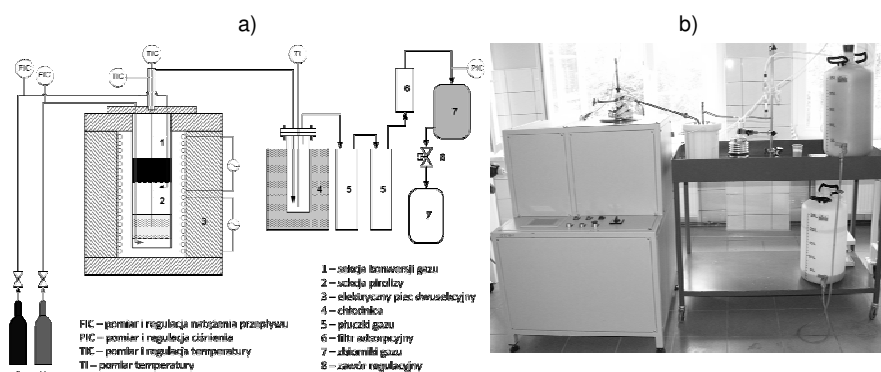
Odpadowe, nienadające się do powtórnego wykorzystania na torowiskach podkłady kolejowe mogą być unieszkodliwiane przez składowanie, obróbkę biologiczną lub wykorzystane energetycznie (odzysk). Składowanie powinno się odbywać na składowiskach materiałów niebezpiecznych z uzbrojonymi w szczelne membrany stanowiskami odciekowymi. Jest to sposób kosztowny, który jednak nie prowadzi do całkowitej dekontaminacji odpadowych podkładów, a więc powinien być stosowany tylko w szczególnych przypadkach [197].

Skutecznym rozwiązaniem problemu zagospodarowania odpadowego drewna impregnowanego olejem kreozotowym może być opracowanie i wdrożenie technologii jego odzysku materiałowego (np. przez pirolizę) lub energetycznego (np. przez zgazowanie). Proces konwersji termicznej impregnowanego drewna musi

być realizowany z zachowaniem wszelkich rygorów legislacyjnych dotyczących termicznego przekształcania odpadów [198].

### 5.3.1. Badania pirolizy odpadowego drewna impregnowanego olejem krezotowym w skali laboratoryjnej

Badania pirolizy zużytych podkładów kolejowych w skali laboratoryjnej prowadzono przy wykorzystaniu stanowiska badawczego, którego widok i schemat prezentuje rysunek 5.44. Próbkę podkładów przeznaczoną do testów pirolizy rozdrobnilo do postaci zrębków, które poddano suszeniu w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 333 K przez  $17,28 \cdot 10^4$  s (48 godzin).



Rys. 5.44. Schemat (a) i widok (b) instalacji laboratoryjnej wykorzystanej w eksperymencie pirolizy próbki zużytych podkładów kolejowych

Fig. 5.44. Scheme (a) and view (b) of the laboratory experimental stand used for the pyrolysis of spent railway sleepers

Źródło: opracowanie własne

Głównym elementem instalacji testowej jest piec ogrzewany elektrycznie, wyposażony w system regulacji temperatury. Do pieca wprowadzana jest retorta stalowa z próbką materiału poddawanego konwersji termicznej. Wylot retorty jest połączony z układem odbioru i kondensacji lotnych produktów pirolizy. Są one schładzane w chłodnicy zwrotnej cieczą obiegową o temperaturze 273 K. Wykondensowane składniki ciekłe spływają do kolby utrzymywanej również w temperaturze 273 K. W wykonanym eksperymencie przez złożę przetwarzanego materiału (600 g) przepływał azot z natężeniem przepływu wynoszącym  $13,9 \text{ cm}^3/\text{s}$  ( $50 \text{ dm}^3/\text{h}$ ). Powstający podczas konwersji gaz pirolityczny jest gromadzony

w zbiornikach wypełnionych wstępnie solanką. Pirolizę wysuszonej próbki zużytych podkładów kolejowych prowadzono przy zadanej temperaturze pieca wynoszącej 773 K. Po osiągnięciu w rdzeniu konwertowanego materiału temperatury 698 K przetrzymano go w retorcie przez 2400 sekund (40 minut), po czym wyłączono ogrzewanie, pozostawiając retortę w piecu i utrzymując przepływ gazu inertnego.

Bilans masowy przeprowadzonej pirolizy próbki zużytych podkładów kolejowych przedstawiał się następująco:

- karbonizat – 181,2 g (30,2%<sub>mas.</sub>),
- frakcja ciepla (olej pirolityczny) – 312,0 g (52,0%<sub>mas.</sub>),
- gaz pirolityczny – 106,8 g (17,8%<sub>mas.</sub>).

W tabeli 5.40 zaprezentowano wyniki analizy technicznej i elementarnej produktu stałego (karbonizatu) uzyskanego podczas pirolizy zużytych podkładów kolejowych w instalacji laboratoryjnej.

Tabela 5.40

Analiza techniczna i elementarna karbonizatu z pirolizy zużytych podkładów kolejowych w instalacji laboratoryjnej

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
zawartość wilgoci	W <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	2,6
zawartość popiołu	A <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	3,0
zawartość części lotnych	V <sup>bat</sup>	% <sub>mas.</sub>	21,4
zawartość siarki całkowitej	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	0,15
zawartość węgla	C <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	83,3
zawartość wodoru	H <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	3,24
zawartość azotu	N <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	0,54
wartość opałowa	Q <sub>t</sub> <sup>a</sup>	J/g	31 141
gęstość nasypowa (frakcja <200µm)	ρ <sub>n</sub>	kg/m <sup>3</sup>	201
gęstość rzeczywista	ρ	kg/m <sup>3</sup>	1409
powierzchnia właściwa	S <sub>BET</sub>	m <sup>2</sup> /g	74,82

W uzyskanym karbonizacie oznaczono zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Próbkę karbonizatu poddano w pierwszym etapie ekstrakcji toluenem w celu wymycia ewentualnych pozostałości WWA. Ekstrakcję prowadzono w aparacie Soxhleta przez 28,8·10<sup>3</sup> s (8 godzin). Uzyskany ekstrakt poddano analizie chromatograficznej z detektorem masowym GC-MS. Dla badanej próbki karbonizatu z pirolizy zużytych podkładów kolejowych zawartość WWA (liczona jako suma zawartości naftalenu, acenaftyenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b+k)fluorantenu, benzo(e)pirenu, benzo(a)pirenu, perylenu, dibenzo(a,h)antracenu + indeno(1,2,3-cd)pirenu oraz benzo(g,h,i)perylenu) wyniosła 80,95 mg/kg (ppm). Biorąc pod uwagę zawartość oleju impregnacyjnego w drewnie wynoszącą zazwyczaj od około 7÷12%<sub>mas.</sub>, widać, że resztkowa zawartość WWA

w próbce skarbonizowanych podkładów kolejowych była wielokrotnie mniejsza. Mimo to jest ona wciąż wysoka, co wskazuje, że impregnowane drewno należy karbonizować w wyższych temperaturach w celu wydestylowania i/lub destrukcji składników oleju impregnacyjnego.

Ponieważ piroliza drewna impregnowanego olejem kreozotowym powinna prowadzić do uzyskania produktu stałego o cechach węgla drzewnego, należałoby więc odnieść jakość uzyskanego karbonizatu do wymagań jakościowych stawianych komercyjnym węglom drzewnym. Podstawowymi parametrami charakteryzującymi jakość węgla drzewnego są:

- skład ziarnowy,
- zawartość wilgoci,
- zawartość części lotnych,
- zawartość węgla  $C_{\text{fix}}$ ,
- zawartość popiołu.

Świeżo wytworzony węgiel drzewny charakteryzuje się bardzo niską zawartością wilgoci, zwykle poniżej  $1\%_{\text{mas.}}$ , ale dosyć łatwo absorbuje wilgoć z powietrza, co zwiększa zawartość wilgoci w węglu do poziomu  $5\div 10\%_{\text{mas.}}$ . Wymagania jakościowe odnośnie do wilgoci w węglu drzewnym ograniczają zwykle jej zawartość do poziomu poniżej  $15\%_{\text{mas.}}$ .

Zawartość części lotnych w węglu drzewnym obrazuje, jak daleko podczas karbonizacji surowca drzewnego zaszły procesy rozkładu materii organicznej drewna. W przypadku długotrwałej karbonizacji lub karbonizacji w wysokiej temperaturze zawartość części lotnych w produkcie jest niska. W przypadkach przeciwnych zawartość części lotnych może być duża i może przekraczać wymagania normowe. Zawartość części lotnych w węglu drzewnym może zmieniać się w szerokim przedziale – od wartości bliskiej zera do ponad  $40\%_{\text{mas.}}$ . Węgłe drzewne o wysokiej zawartości części lotnych łatwo się zapalają, ale mogą palić się z wydzielaniem znacznych ilości dymu. Przeciwnie, węgłe drzewne o niskiej zawartości części lotnych są mniej reaktywne (trudniej zapalne), ale spalają się praktycznie bezdymnie.

Kontrola zawartości węgla  $C_{\text{fix}}$  w węglu drzewnym ma właściwie znaczenie w przypadku stosowania tego produktu w procesach metalurgicznych. Przez węgiel  $C_{\text{fix}}$  należy rozumieć pozostałość stałą po pełnym odgazowaniu próbki węgla drzewnego w przeliczeniu na stan bezpopiołowy. De facto nie jest to czysty węgiel pierwiastkowy, gdyż zawiera także inne pierwiastki, przede wszystkim wodór. Zawartość  $C_{\text{fix}}$  jest obliczana zwykle z różnicy mas produktu oraz mas wilgoci, części lotnych i popiołu. Zawartość węgla  $C_{\text{fix}}$  w węglu drzewnym zmienia się w szerokim przedziale od około  $50\%_{\text{mas.}}$  do  $95\%_{\text{mas.}}$ .

Ponieważ surowce stosowane w produkcji węgla drzewnego zawierają przeważnie nieznaczne ilości popiołu, więc wytwarzany produkt charakteryzuje się stosunkowo niewielką jego zawartością. Węgiel drzewny zawiera przeważnie od 0,5%<sub>mas.</sub> do 5%<sub>mas.</sub> popiołu. Kawałkowy węgiel drzewny dobrej jakości nie powinien zawierać więcej niż 3%<sub>mas.</sub> popiołu. Brykiety węgla drzewnego mogą zawierać więcej składników mineralnych w zależności od dodatków stosowanych w ich produkcji. Podwyższona zawartość popiołu może być obserwowana w pylistym węglu drzewnym (nawet powyżej 10%<sub>mas.</sub>).

W zależności od zastosowania węgla drzewnego mogą się pojawić inne wymagania odnośnie do jego cech użytkowych. Wśród dodatkowych, istotnych parametrów jakościowych węgla drzewnego należy wymienić wytrzymałość mechaniczną, gęstość nasypową, wartość opałową, pojemność sorpcyjną i skład pierwiastkowy. W przypadku produkcji węgla drzewnych do zastosowań specjalnych (np. w medycynie) konieczne może być również wykonanie oznaczania składu pierwiastkowego popiołu, a szczególnie zawartości metali ciężkich [199].

Biorąc pod uwagę określone w analizach właściwości fizykochemiczne badanego karbonizatu ze zużytych podkładów kolejowych, należy stwierdzić, że praktycznie spełniłby on wymogi stawiane komercyjnym węglom drzewnym. Jednak w przypadku karbonizatów ze zużytych podkładów kolejowych determinantą możliwości ich użytkowego, bezpośredniego wykorzystania jest zawartość WWA, a ta w przypadku badanej próbki była zbyt wysoka. Taki karbonizat mógłby być jednak półproduktem do produkcji bardziej wysublimowanych jakościowo wyrobów – adsorbentów węglowych. Można z dużą pewnością przypuszczać, że w trakcie jego dalszej termicznej przeróbki w temperaturach powyżej 1073 K i przy udziale czynników utleniających (np. H<sub>2</sub>O lub CO<sub>2</sub>) destrukcja resztkowych WWA (pozostałości oleju impregacyjnego) byłaby całkowita.

### **5.3.2. Piroliza odpadowego drewna impregowanego olejem kreozotowym w skali przemysłowej**

Piroliza partii zużytych podkładów kolejowych została przeprowadzona w komercyjnej instalacji pirolizy wykorzystywanej standardowo do konwersji zużytych opon samochodowych. Jej celem było pozyskanie karbonizatu i ocena jego właściwości fizykochemicznych dla wyspecyfikowania możliwości jego dalszego użytkowania. Zużyte podkłady zostały wstępnie pocięte na elementy o mniejszych wymiarach liniowych. Piroliza została przeprowadzona w piecu obrotowym o działaniu periodycznym. Temperatura procesu wynosiła około 823 K. Czas konwersji ze względu na wielkość wsadu (około 5 Mg) wynosił około 57,6 · 10<sup>3</sup> s

(16 godzin). Karbonizat uzyskany podczas pirolitycznego rozkładu odpadowych podkładów kolejowych został poddany szczegółowym analizom fizykochemicznym.

Wyniki analizy technicznej i elementarnej uzyskanego produktu stałego (karbonizatu) z instalacji pirolizy zużytych podkładów kolejowych przedstawiono w tabeli 5.41.

Tabela 5.41

Analiza techniczna i elementarna karbonizatu z pirolizy  
zużytych podkładów kolejowych w skali przemysłowej

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
zawartość wilgoci	W <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	3,2
zawartość popiołu	A <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	4,2
zawartość części lotnych	V <sup>dal</sup>	% <sub>mas.</sub>	19,39
zawartość siarki całkowitej	S <sub>t</sub> <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	0,20
zawartość węgla	C <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	83,2
zawartość wodoru	H <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	3,18
zawartość azotu	N <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	0,68
wartość opałowa	Q <sub>a</sub> <sup>a</sup>	J/g	29 618
gęstość nasypowa (frakcja <200 μm)	ρ <sub>n</sub>	kg/m <sup>3</sup>	207
gęstość rzeczywista	ρ	kg/m <sup>3</sup>	1468
powierzchnia właściwa	S <sub>BET</sub>	m <sup>2</sup> /g	68,92

W tabeli 5.42 przedstawiono wyniki analizy zawartości pierwiastków śladowych w wytworzonym karbonizacie, wykonanej metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OEM). Tabela 5.43 prezentuje rezultaty analizy składu chemicznego popiołu powstałego w wyniku spalania tego karbonizatu.

Tabela 5.42

Zawartość pierwiastków śladowych  
w karbonizacie z pirolizy zużytych podkładów  
kolejowych w skali przemysłowej, oznaczona  
metodą ICP-OEM

Pierwiastek	Jednostka	Wartość
arsen (As)	mg/kg	2,24
kadm (Cd)	mg/kg	1,97
kobalt (Co)	mg/kg	6,29
chrom (Cr)	mg/kg	106
miedź (Cu)	mg/kg	30,8
mangan (Mn)	mg/kg	104
molibden (Mo)	mg/kg	1,37
nikiel (Ni)	mg/kg	47,2
ołów (Pb)	mg/kg	324
wanad (V)	mg/kg	4,47
cynk (Zn)	mg/kg	636
antymon (Sb)	mg/kg	32,4

Tabela 5.43  
Skład chemiczny popiołu ze spalania karbonizatu  
ze zużytych podkładów kolejowych uzyskanego  
w warunkach przemysłowych

Składnik	Jednostka	Wartość
tlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ )	% <sub>mas.</sub>	14,05
tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	% <sub>mas.</sub>	3,40
tlenek żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	% <sub>mas.</sub>	17,26
tlenek wapnia ( $\text{CaO}$ )	% <sub>mas.</sub>	37,90
tlenek magnezu ( $\text{MgO}$ )	% <sub>mas.</sub>	3,40
tlenek fosforu ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	% <sub>mas.</sub>	0,88
tlenek siarki ( $\text{SO}_3$ )	% <sub>mas.</sub>	12,54
tlenek manganu ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )	% <sub>mas.</sub>	0,82
tlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ )	% <sub>mas.</sub>	0,21
tlenek baru ( $\text{BaO}$ )	% <sub>mas.</sub>	0,28
tlenek strontu ( $\text{SrO}$ )	% <sub>mas.</sub>	0,17
tlenek sodu ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	% <sub>mas.</sub>	0,67
tlenek potasu ( $\text{K}_2\text{O}$ )	% <sub>mas.</sub>	0,76

Mając na uwadze charakter pirolizowanego materiału (drewno zaimpregnowane olejem kreozotowym), oceniono – podobnie jak przypadku pirolizy prowadzonej w warunkach laboratoryjnych – zawartość WWA w badanym karbonizacie. Zastosowano taką samą procedurę analityczną jak w przypadku badań w skali laboratoryjnej. Dla badanej próbki karbonizatu z pirolizy zużytych podkładów kolejowych w skali przemysłowej stężenie WWA wynosiło 1,23 mg/kg (ppm). Zawartość WWA nie jest parametrem normowanym dla oceny jakości węgla drzewnych. Wyznaczone stężenie WWA w badanej próbce karbonizatu wydaje się jednak bardzo niskie i jest wielokrotnie niższe niż w próbce uzyskanej w pirolizie prowadzonej w warunkach laboratoryjnych. Przykładem odniesienia niech będą zawartości WWA w gruntach rolnych i leśnych, które dochodzą do 1 mg/kg, a w gruntach miejskich osiągają nawet poziom 3 mg/kg [200]. Tak niskie stężenie WWA w karbonizacie uzyskanym w warunkach przemysłowych pokazuje, że piroliza zużytych podkładów kolejowych musi być prowadzona w temperaturach co najmniej 823 K i przez odpowiednio długi czas. Czas konwersji w warunkach przemysłowych był i tak zbyt krótki, aby uzyskać odpowiednio wysoki poziom destrukcji substancji organicznej drewna i oleju, o czym świadczy stosunkowo wysoka zawartość części lotnych w produkcie stałym (niewiele niższa niż w karbonizacie pozyskanym w warunkach laboratoryjnych). Dłuższy czas konwersji termicznej umożliwiłby najprawdopodobniej uzyskanie jeszcze wyższego stopnia destrukcji WWA zawartych w pirolizowanym drewnie.

Wykonane oznaczenia analityczne pozwalają stwierdzić, że karbonizat uzyskiwany w wyniku pirolizy zużytych podkładów kolejowych ma bardzo interesujące właściwości, zbliżone do właściwości węgla drzewnego. Węgiel drzewny

jest ze względu na swoje cenne zalety niezastąpiony w niektórych procesach metalurgicznych i adsorpcyjnych. Pomimo, że może być często zastąpiony koksem węglowym z węgla kamiennych i brunatnych oraz koksem naftowym, to jednak niska zawartość siarki, wysoka zawartość węgla pierwiastkowego, niska zawartość popiołu oraz dość duża powierzchnia właściwa są często cechami decydującymi o konieczności jego wykorzystania w konkretnym procesie. Węgiel drzewny był i jest wykorzystywany między innymi w przemyśle:

- chemicznym – do wytwarzania dwusiarczku węgla, cyjanku sodu, węgliku krzemu i węglików metali,
- metalurgicznym – do wytapiania i spiekania rud żelaza i metali nieżelaznych, w produkcji żelazokrzemu i czystego krzemu, przy hartowaniu stali, jako paliwo przy wytopie żeliwa, czy też w produkcji elektrod,
- cementowym – jako paliwo,
- węgla aktywnych – w produkcji węgla aktywnych do oczyszczania wody i ścieków, odchlorowania wody, oczyszczania gazów, odzysku rozpuszczalników, filtrów w papierosach, węgla farmaceutycznego,
- gazowniczym – dla wytwarzania gazu do silników gazowych i dwutlenku węgla dla celów spożywczych,
- w innych branżach – jako dodatek do pasz, dodatek polepszający właściwości gleby, środek wspomagający suszenie owoców, materiał użytkowy w plastyce, surowiec w produkcji ogni sztucznych i materiałów wybuchowych.

Obecnie największe zużycie węgla drzewnego odnotowują branże produkcji brykietów węgla grillowych, węgla aktywnych oraz materiałów wybuchowych.

Ponieważ badany karbonizat został wytworzony z odpadu o charakterze niebezpiecznym, należy bezwzględnie wykluczyć możliwość jego wykorzystania w celach produkcji wyrobów (paliw) przeznaczonych do zastosowań kulinarnych, jako składnika pasz, czy też prekursora adsorbentów przeznaczonych do uzdatniania wody pitnej lub stosowanych w celach farmaceutycznych. Wszystkie pozostałe zastosowania wydają się możliwe, wymagają jednak zawsze spełnienia przez karbonizat konkretnych jakościowych wymagań produkcyjnych w stosunku do wykorzystywanych w technologii surowców. Bez większych problemów karbonizaty ze zużytych podkładów kolejowych powinny znaleźć zastosowanie w charakterze komponentu formowanych paliw stałych przeznaczonych do celów grzewczych (wysoka wartość opałowa, obniżona zawartość części lotnych, niska zawartość popiołu i siarki). Mogą być one także wykorzystane jako substytut produktów węglowych stosowanych w metalurgii i odlewnictwie (paliw, reduktorów i in.). Jednym z najbardziej interesujących zastosowań (potencjalnie najbardziej korzystnych ekonomicznie) jest wykorzystanie karbonizatów ze zużytych podkładów kolejowych jako prekursorów dla produkcji użytecznych adsorbentów węglowych, mogących



znaleźć zastosowanie w procesach oczyszczania ścieków i/lub gazów procesowych (np. usuwania rtęci ze spalin).

#### **5.4. Odpady komunalne – informacje ogólne**

Odpady komunalne są to odpady powstające w gospodarstwach domowych oraz odpady o podobnym do nich charakterze i składzie, wytwarzane w handlu detalicznym, przedsiębiorstwach, budynkach biurowych i instytucjach edukacyjnych oraz ośrodkach opieki medycznej i administracji publicznej.

Ilość oraz skład morfologiczny odpadów komunalnych w bardzo dużym stopniu zależą od miejsca ich powstawania (w tym od zamożności społeczeństwa i związanego z nią poziomu konsumpcji wyrobów), ale także od pory roku. Ilość odpadów komunalnych zebranych (w przeliczeniu na jednego mieszkańca na rok) jest silnie skorelowana z kondycją ekonomiczną poszczególnych regionów kraju. Wpływ na rodzaj i ilość wytwarzanych odpadów mają również rodzaj obszaru (miasto, wieś), na którym są one wytwarzane, gęstość zaludnienia, typ zabudowy (jednorodzinna, wielorodzinna), obecność obiektów użyteczności publicznej oraz obecność, rodzaj, wielkość i liczba placówek handlowych i drobnego przemysłu lub usług.

W tabeli 5.44 przedstawiono informacje Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) odnośnie do ilości zebranych odpadów komunalnych w Polsce w latach 2007÷2017. Co zaskakujące, można zaobserwować niewielki spadek ilości zebranych odpadów w okresie 2007÷2013 mimo intensywnego rozwoju kraju i podążającego za nim wzrostowi konsumpcji. Od 2014 roku ilość zebranych odpadów wzrasta – od około 10,3 mln Mg w 2014 roku do około 12 mln Mg w 2017 roku. Z zebranych w 2017 roku odpadów komunalnych 6770,9 tys. Mg przeznaczono do odzysku (około 56,6%<sub>mas.</sub> ilości zebranych odpadów komunalnych). Zgodnie z GUS do procesu odzysku zalicza się recykling (3198,7 tys. Mg), kompostowanie lub fermentację (848,0 tys. Mg) oraz przekształcanie termiczne z odzyskiem energii (2724,2 tys. Mg). Do unieszkodliwienia skierowano łącznie 5197,8 tys. Mg, z czego 4999,7 tys. Mg przeznaczono do składowania, a 198,1 tys. Mg do unieszkodliwienia przez przekształcenie termiczne bez odzysku energii. W porównaniu z 2016 rokiem odnotowano wzrost udziału odpadów komunalnych przeznaczonych do unieszkodliwiania przez składowanie. W 2016 roku odpady te stanowiły 36,5%<sub>mas.</sub> całkowitej ilości zebranych odpadów komunalnych (4254,7 tys. Mg) [201].

Tabela 5.44

Ilość odpadów komunalnych zebranych w Polsce w latach 2007÷2017 [202]

Parametr	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
masa zebranych odpadów [mln Mg]	10,08	10,04	10,05	10,04	9,82	9,58	9,47	10,33	10,86	11,65	11,97
masa zebranych odpadów w przeliczeniu na jednego mieszkańca na rok [kg]	265	263	264	263	255	249	246	268	283	303	312

Przeciętny skład frakcyjny odpadów komunalnych został przedstawiony w tabeli 5.45. Około połowę masy odpadów komunalnych stanowią papier, tektura, tworzywa sztuczne oraz odpady organiczne i inne odpady spożywcze. Zdecydowanie najmniejszy udział stanowią odpady niebezpieczne, a także zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny oraz baterie. Udział selektywnej zbiórki w 2014 roku w całkowitej masie zebranych odpadów wyniósł około 20%<sub>mas.</sub> [203].

Tabela 5.45

Średni skład morfologiczny zmieszanych odpadów komunalnych [202]

Frakcja	Udział, % <sub>mas.</sub>
odpady organiczne	19,7
papier, tektura	14,6
tworzywa sztuczne	14,1
frakcja <10 mm	9,6
szkło	8,6
frakcja 10-20 mm	8,1
inne kategorie	5,9
odpady spożywcze	5,4
tekstylia	3,9
odpady wielomateriałowe	3,6
obojętne	3,3
metale	2,0
drewno	0,6
odpady z parków i ogrodów	0,3
odpady elektryczne i elektroniczne	0,27
odpady niebezpieczne	0,02
baterie	0,01
<b>Suma</b>	<b>100</b>

Większość odpadów komunalnych jest obecnie w formie zmieszanej dostarczana do zakładów mechaniczno-biologicznego przetwarzania (MBP). Produktami MBP są niewielka (ale rosnąca z każdym rokiem zgodnie z koncepcją gospodarki o obiegu zamkniętym) ilość odpadów przekazywanych do recyklingu (średnio około 7%<sub>mas.</sub>), tzw. stabilizat (około 20÷30%<sub>mas.</sub>) oraz tzw. frakcja lekka i ciężka (około 30÷45%<sub>mas.</sub>). Na bazie frakcji lekkiej i ciężkiej można wytwarzać tzw. paliwo alternatywne.

Część wytwarzanych w kraju odpadów komunalnych jest spalana w specjalnie do tego przeznaczonych spalarniach odpadów. W 2018 roku funkcjonowało w Polsce

siedem takich wielkoskalowych instalacji o zdolności przetwórczej na poziomie 1 mln Mg/rok. Poszukiwane są jednak wciąż nowe rozwiązania umożliwiające zagospodarowanie części odpadów, aby minimalizować ilość śmieci kierowanych wciąż na składowiska. Jednym z branych od lat pod uwagę rozwiązań w Polsce była również piroliza nieprzetworzonych odpadów komunalnych. Takie rozwiązanie miało ogólnie polegać na poddaniu zmieszanych odpadów komunalnych pirolizie w piecu obrotowym, a następnie spalaniu surowego gazu i skierowaniu spalin do węzłów odzysku energii i głębokiego oczyszczania. Problemem pozostawało jednak zagospodarowanie powstającego stałego odpadu poprocesowego (karbonizatu).

W rozważaniach nad możliwością poddania odpadów komunalnych pirolizie wzięto również pod uwagę wykorzystanie w tym celu komór baterii koksowniczych. Pomijając istnienie przeszkód technicznych dla praktycznej realizacji takiego rozwiązania (np. problemy z załadunkiem, a w szczególności z rozładunkiem komory koksowniczej), dokonano wstępnej oceny możliwości przeprowadzenia takiego procesu pod kątem oceny jakości powstających produktów.

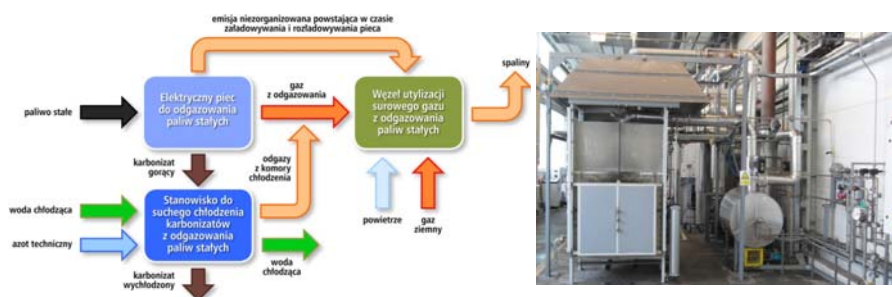
#### **5.4.1. Badania pirolizy odpadów komunalnych w skali wielkolaboratoryjnej**

Mając na uwadze charakter odpadów komunalnych i ich olbrzymią niejednorodność, zdecydowano o wykonaniu badań pirolizy w wielkolaboratoryjnej instalacji badawczej przeznaczonej do koksowania różnych mieszanek węglowych, umożliwiającej prowadzenie konwersji nawet kilkudziesięciokilogramowych prób paliw. Jej widok i schemat prezentuje rysunek 5.45. Instalacja jest wyposażona w komorowy piec elektryczny, komorę chłodzenia karbonizatów w atmosferze inertyjnej oraz węzeł utylizacji surowego gazu z pirolizy składający się z komory spalania, filtra workowego oraz komina. Instalacja jest sterowana półautomatycznie i choć jest przede wszystkim przeznaczona do termicznej konwersji mieszanek węglowych, to umożliwia prowadzenie testów pirolizy różnych rodzajów paliw w temperaturze do 1323 K.

Przygotowano syntetyczną partię imitującą rzeczywiste odpady komunalne, wykorzystując frakcje odpadowe wyseparowane w instalacjach segregacji odpadów komunalnych. Frakcje poddano suszeniu w temperaturze 383 K, a wymagające dodatkowego rozdrobnienia zmielono do uziarnienia poniżej 10 mm. Skład morfologiczny syntetycznego odpadu komunalnego uzyskanego przez zmieszanie przygotowanych frakcji przedstawiał się następująco:

- tworzywa sztuczne      -    30%<sub>mas.</sub>
- biomasa                    -    25%<sub>mas.</sub>
- papier                     -    12%<sub>mas.</sub>

- karton - 10%<sub>mas.</sub>
- tekstylia - 3%<sub>mas.</sub>
- szkło - 3%<sub>mas.</sub>
- metale - 3%<sub>mas.</sub>
- inne (piasek) - 14%<sub>mas.</sub>



Rys. 5.45. Wielkolaboratoryjna instalacja koksowania mieszanek węglowych  
 Fig. 5.45. A large laboratory scale installation for coking of coal blends  
 Źródło: opracowanie własne

Charakterystyka fizykochemiczna odpadu przygotowanego do badań pirolizy została przedstawiona w tabeli 5.46.

Tabela 5.46  
 Analiza techniczna i elementarna syntetycznego odpadu komunalnego poddanego badaniom pirolizy

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
zawartość wilgoci	$W^d$	% <sub>mas.</sub>	2,5
zawartość popiołu	$A^d$	% <sub>mas.</sub>	37,3
zawartość części lotnych	$V^{dat}$	% <sub>mas.</sub>	91,83
zawartość siarki całkowitej	$S_t^d$	% <sub>mas.</sub>	0,15
zawartość węgla	$C_t^d$	% <sub>mas.</sub>	38,8
zawartość wodoru	$H_t^d$	% <sub>mas.</sub>	5,51
zawartość azotu	$N^d$	% <sub>mas.</sub>	0,47
zawartość chloru	$Cl^d$	% <sub>mas.</sub>	0,238
zawartość rtęci	$Hg^d$	mg/kg	0,060
wartość opałowa	$Q_i^a$	J/g	15 984
gęstość nasypowa	$\rho_h$	kg/dm <sup>3</sup>	0,28

Testy pirolizy przygotowanego do badań odpadu przeprowadzono dla dwóch końcowych temperatur nagrzewania wsadu – 973 K oraz 1273 K. Pirolizie poddano każdorazowo próbki o masie 15 kg ubite (podobnie jak nabój węglowy w ubijanym systemie koksowania) w wielkolaboratoryjnej retorcie stalowej o przekroju prostokątnym, imitującej komorę koksowniczą. W przypadku temperatury 973 K

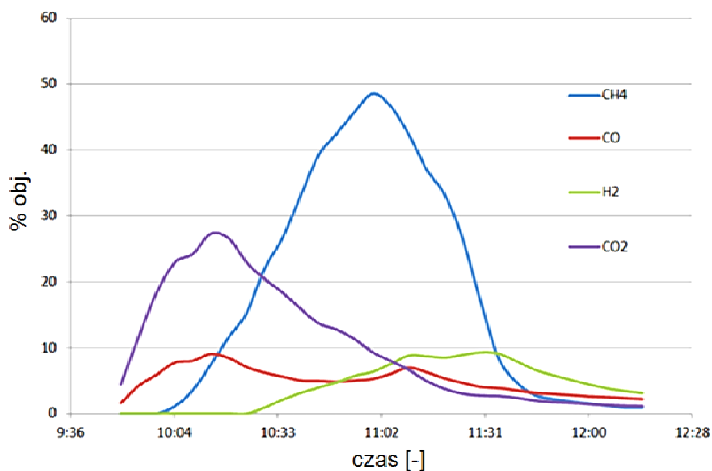
piroliza trwała około  $9 \cdot 10^3$  s (2,5 godziny), natomiast w przypadku 1273 K – około  $14,4 \cdot 10^3$  s (4 godziny). W tabeli 5.47 przedstawiono ogólne bilanse masowe wykonanych testów.

Tabela 5.47

Bilanse masowe testów pirolizy odpadów komunalnych

Parametr	Jednostka	Piroliza 973 K	Piroliza 1273 K
uzysk karbonizatu	% <sub>mas.</sub>	47,5	43,4
uzysk frakcji ciekłych	% <sub>mas.</sub>	14,7	21,9
uzysk gazów	% <sub>mas.</sub>	34,7	33,6
straty	% <sub>mas.</sub>	3,1	1,1

Na rysunku 5.46 zaprezentowano zmiany stężeń w czasie eksperymentu podstawowych składników gazu pirolitycznego dla testu pirolizy prowadzonego przy temperaturze końcowej 973 K. Widać, że dominującymi składnikami gazu pirolitycznego były  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ , ale  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}$  stanowiły również istotne udziały w gazie procesowym. Gaz pirolityczny zawierał także (czego nie prezentuje rysunek) nieznaczne ilości lekkich węglowodorów oraz związków siarki ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  i  $\text{CH}_3\text{SH}$ ). Część wykondensowanych z gazu węglowodorów utworzyło frakcję ciekłą charakteryzującą się temperaturą zapłonu około 313 K i wartością opałową około 40 MJ/kg. Olej ten zawierał 0,2%<sub>mas.</sub> siarki oraz 0,05%<sub>mas.</sub> chloru.



Rys. 5.46. Ewolucja podstawowych składników gazu pirolitycznego z rozkładu odpadu komunalnego w temperaturze końcowej 973 K

Fig. 5.46. Evolution of the basic components of the pyrolysis gas from the decomposition of municipal solid waste at the final temperature of 973 K

Źródło: opracowanie własne

Na rysunku 5.47 zaprezentowano porównanie widoku poddanego pirolizie wsadu (odpadu komunalnego) z widokiem uzyskanego karbonizatu. Obydwa materiały cechują się znaczną niejednorodnością. W tabeli 5.48 porównano właściwości fizykochemiczne karbonizatów (w przypadku odpadów komunalnych korzystniej mówić o produkcie stałym) uzyskanych w obu testach.



Rys. 5.47. Porównanie widoków wsadu poddanego pirolizie (a) oraz uzyskanego produktu stałego (b)

Fig. 5.47. Comparison of appearance of the waste directed for pyrolysis (a) and obtained solid product (b)

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.48

Analiza techniczna i elementarna karbonizatów uzyskanych podczas pirolizy odpadu komunalnego

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość	
			Piroliza 973 K	Piroliza 1273 K
zawartość wilgoci	$W^a$	% <sub>mas.</sub>	1,1	0,9
zawartość popiołu	$A^a$	% <sub>mas.</sub>	70,7	88,1
zawartość części lotnych	$V^{dat}$	% <sub>mas.</sub>	19,48	1,27
zawartość siarki całkowitej	$S_t^d$	% <sub>mas.</sub>	0,23	0,20
zawartość węgla	$C_t^d$	% <sub>mas.</sub>	25,7	9,7
zawartość wodoru	$H_t^d$	% <sub>mas.</sub>	0,42	0,19
zawartość azotu	$N^d$	% <sub>mas.</sub>	0,42	0,12
zawartość chloru	$Cl^d$	% <sub>mas.</sub>	0,481	0,462
zawartość rtęci	$Hg^d$	mg/kg	0,007	0,003
wartość opałowa	$Q_i^a$	J/g	8597	2947

Uzyskane produkty stałe pirolitycznego rozkładu syntetycznie spreparowanego odpadu komunalnego charakteryzowały się bardzo wysokimi zawartościami popiołu, a więc zawartość frakcji węglowej ( $C_{fix}$ ) w każdym z nich była niska (odpowiednio 29,3%<sub>mas.</sub> i 11,9%<sub>mas.</sub>). Obydwie z tych frakcji węglowych zawierały jeszcze pewną ilość części lotnych, co pokazuje, że piroliza nie przebiegła do pełnego odgazowania

wsadu. Wartość opałowa pierwszego z produktów świadczy o tym, że mógłby on być spalany autotermicznie w przeznaczonym do tego celu układzie. Drugi z produktów nie mógłby już spalać się samodzielnie, bez udziału dodatkowego paliwa.

Zagospodarowanie stałych produktów pirolizy odpadów komunalnych wydaje się trudne. W grę wchodzi praktycznie jedynie ich wykorzystanie energetyczne, gdyż wytworzenie z materiałów o takiej charakterystyce użytkowych produktów (np. adsorbentów, reduktorów czy innych) jest technicznie być może wykonalne, ale ekonomicznie z pewnością nieuzasadnione. Na pierwszy rzut oka podaje to w wątpliwość zasadność realizacji procesu pirolizy odpadów komunalnych. Jednak karbonizat uzyskany w niezbyt wysokiej końcowej temperaturze pirolizy (773-973 K) ma wciąż relatywnie wysoką wartość opałową, a ponieważ jest materiałem kruchym, może być łatwo mielony do mniejszych rozmiarów cząstek. Umożliwia to uzyskanie jednorodnej partii takiego produktu, co ułatwia jego ewentualne spalanie w specjalnych układach technologicznych. Opłacalność realizacji procesu pirolizy odpadów komunalnych (prowadzącej praktycznie jedynie do ich zutilizowania) może być potwierdzona tylko przez rzetelną analizę ekonomiczną wykonaną dla każdego indywidualnego przypadku.

## **5.5. Paliwa z odpadów – informacja ogólna**

Wykorzystanie zmieszanych odpadów komunalnych w charakterze paliwa (w dowolnym procesie termicznym) stwarza problemy technologiczne ze względu na heterogeniczny i zmienny charakter tego materiału. Głównymi niekorzystnymi cechami odpadów komunalnych są wysoka zawartość wilgoci i frakcji mineralnych oraz powiązana z nimi niska wartość opałowa. Utrudnia to projektantom i operatorom instalacji termicznego przekształcania odpadów zapewnić wymagane poziomy emisji przy zachowaniu akceptowalnych kosztów inwestycyjnych i operacyjnych instalacji. Przetwarzanie odpadów komunalnych do tzw. paliwa z odpadów pozwala częściowo rozwiązać te problemy, a paliwo takie może być z powodzeniem stosowane w kotłach różnego typu.

Paliwa z odpadów mogą być również wytwarzane na bazie innych surowców, a najbardziej popularnymi ich źródłami są palne pozostałości z różnych procesów produkcyjnych, użytkowe odpady przemysłowe, odpady z selektywnej zbiórki z handlu i gospodarstw domowych oraz odpady konstrukcyjno-remontowe. Z kolei najbardziej popularnymi materiałami odpadowymi wykorzystywanymi w komponowaniu paliw z odpadów są papier, zużyte opony, odpadowe tworzywa sztuczne, drewno, mączka zwierzęca i tekstylia. Wejściowym surowcem do produkcji

paliwa z odpadów może być zarówno jednorodny odpad przemysłowy, jak i odpad zmieszany. Skład i poziom zanieczyszczeń w wytworzonym produkcie (paliwie) będą różne w zależności od źródła pozyskania odpadów do przerobu. Jednak najważniejszą zaletą paliw z odpadów jest fakt, że w procesie produkcji można wpływać na ich jakość poprzez dobór surowca odpadowego lub zastosowanie odpowiednich technik przerobu.

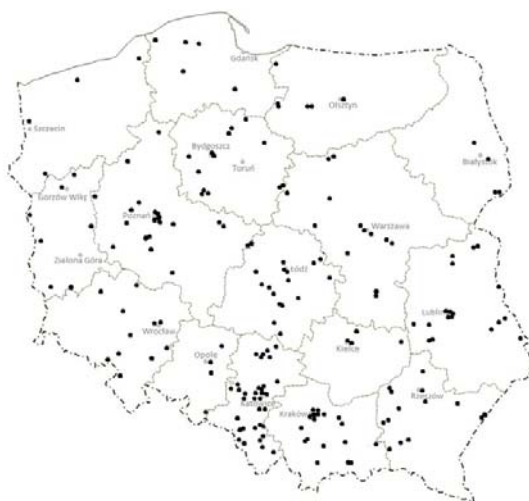
Paliwa z odpadów są wytwarzane w dwóch zasadniczych formach: rozdrobnionej lub pyłopodobnej oraz zagęszczonej (w postaci peletów, kostek i brykietów). Dotrzymanie postawionych przez odbiorcę wymagań jakościowych wymusza często stosowanie bardzo rozbudowanych systemów technologicznych, obejmujących wiele operacji, w tym rozdrabnianie, separację, mieszanie i kompaktowanie odpadów, przy czym ich liczba i kolejność musi być z reguły dostosowywana do rodzaju surowca odpadowego. Należy zauważyć, że do produkcji paliw z odpadów wykorzystuje się głównie odpady inne niż niebezpieczne, ale istnieją przykłady wykorzystania do ich komponowania odpadów niebezpiecznych, szczególnie w przypadku paliw przeznaczonych dla przemysłu cementowego.

Największym doświadczeniem w obszarze wytwarzania i aplikacji paliw z odpadów mogą pochwalić się takie kraje, jak Niemcy, Włochy, Holandia czy Finlandia, gdzie doprowadzono do ustanowienia krajowych norm jakościowych dla tych produktów, określanymi różnymi nazwami, np. RDF (ang. *Refuse Derived Fuel*), BRAM (niem. *Brennstoff aus Mill*), czy też CDR (wł. *Combustibili Derivato di Rifiuti*). Z kolei Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) opracował nowy system klasyfikacji i oceny paliw wytwarzanych z odpadów, które w tym systemie są określane mianem „Solid Recovered Fuel” (SRF). W kraju przyjęło się stosować różne terminy dla nazwania paliw wytwarzanych z odpadów, w tym takie jak „stałe paliwo wtórne” czy „paliwo alternatywne” (włącznie z wymienionymi wyżej).

W 2014 roku w Polsce funkcjonowało prawie 200 wytwórców paliw z odpadów (paliwa alternatywnego), co zaprezentowano na rysunku 5.48. W tym okresie wytwarzano rocznie około 2 mln Mg tego rodzaju paliw [204].

Analizy dotyczące wydajności funkcjonujących na krajowym rynku instalacji wytwarzających paliwa z odpadów (paliwa alternatywne) pokazują, że w większości przypadków ich moce przerobowe są znacznie wyższe niż ilość wytwarzanego paliwa. Pojawia się zatem na rynku znaczna nadwyżka paliwa z odpadów w stosunku do aktualnych technicznych możliwości jego wykorzystania. Obecnie najwięcej paliw z odpadów jest kierowanych do cementowni, jednakże moce przerobowe ich wytwórców są na tyle duże, żeby bezproblemowo zapewnić dostawy paliwa do instalacji energetycznych [205].





Rys. 5.48. Rozmieszczenie wytwórców paliw z odpadów w Polsce w 2014 roku

Fig. 5.48. Location of solid recovered fuels producers in Poland in 2014

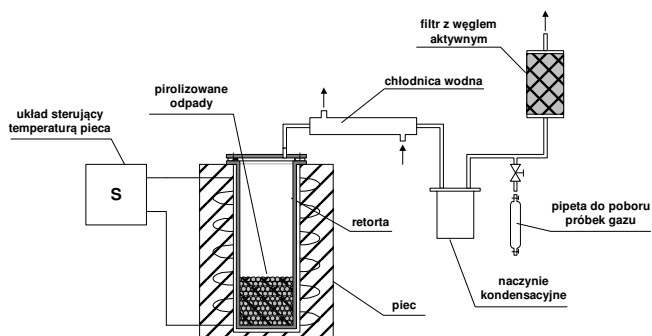
Źródło: [204]

Kontrola jakości paliwa z odpadów wytwarzanego w instalacji produkcyjnej, prowadzona zgodnie z wymogami norm CEN, pozwala na zabezpieczenie dostaw paliwa o wymaganej przez odbiorcę jakości. Wartość opałowa takiego paliwa (SRF-u) może wynosić najczęściej od 12 MJ/kg do ponad 20 MJ/kg i wahać się w znacznie mniejszym zakresie w stosunku do typowych paliw z odpadów. SRF podlega klasyfikacji systemowej opartej na pięciu klasach definiowanych dla trzech głównych parametrów: wartości opałowej oraz zawartości chloru i rtęci. Materiał ten jest zdecydowanie najbardziej homogeniczny pod względem składu chemicznego, formy i granulacji, dlatego wydaje się najbardziej predestynowany do procesów termicznego przekształcania nie tylko przez spalanie, lecz także zgazowanie lub pirolizę.

### 5.5.1. Badania pirolizy paliwa z odpadów w skali wielkolaboratoryjnej

Badania pirolizy skomponowanej mieszanki odpadowej symulującej paliwo z odpadów prowadzono w instalacji wielkolaboratoryjnej zaprezentowanej na rysunku 5.49. Skład próbki poddanej pirolizie był następujący: papier 52%<sub>mas.</sub>, tworzywa sztuczne 27,5%<sub>mas.</sub>, drewno, guma, skóra 11,6%<sub>mas.</sub>, resztki żywności 2,7%<sub>mas.</sub> oraz inert 6,2%<sub>mas.</sub>. Próbkę (około 500 g) rozdrobniono do uziarnienia poniżej 50 mm i ubito w stalowej retortce, którą umieszczono w piecu z automatyczną regulacją

temperatury. Piroliza była prowadzona w atmosferze azotu, w złożu stałym, z przyrostem temperatury wynoszącym 0,067 K/s (4 K/min). Końcowa temperatura procesu wynosiła 873 K, a proces był prowadzony do pełnego odgazowania próbki. W rezultacie przeprowadzonego eksperymentu otrzymano produkty, których charakterystykę prezentuje tabela 5.49 [206].



Rys. 5.49. Schemat doświadczalnego stanowiska do badań pirolizy odpadów

Fig. 5.49. Scheme of an experimental stand for testing of waste pyrolysis

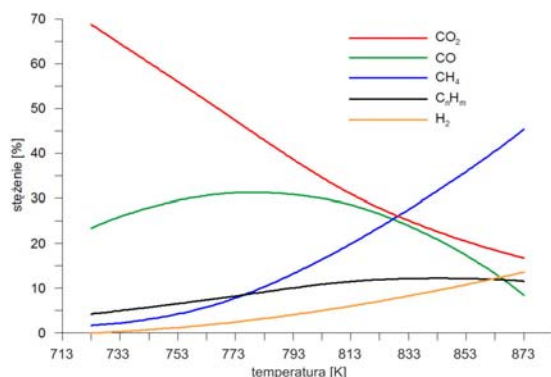
Źródło: opracowanie własne

Tabela 5.49

Charakterystyka produktów pirolizy próbki paliwa z odpadów

Produkt:	karbonizat	frakcja olejowa	frakcja wodna	gaz + straty
Uzysk:	211 g 42,2% <sub>mas.</sub>	62 g 12,4% <sub>mas.</sub>	123 g 24,6% <sub>mas.</sub>	104 g 20,8% <sub>mas.</sub>
Charakterystyka:	C – 41,1% <sub>mas.</sub> H – 1,5% <sub>mas.</sub> A – 40,0% <sub>mas.</sub>	C – 74,8% <sub>mas.</sub> H – 9,6% <sub>mas.</sub> N – 0,3% <sub>mas.</sub> temp. zapł. = 345 K	pH = 1,5 fenole – 51 mg/dm <sup>3</sup> chlorki – 8,3 g/dm <sup>3</sup>	CH <sub>4</sub> – 18,4% <sub>obj.</sub> H <sub>2</sub> – 7,4% <sub>obj.</sub> CO – 22,8% <sub>obj.</sub> CO <sub>2</sub> – 41,6% <sub>obj.</sub> inne – 9,8% <sub>obj.</sub> w.opał. – 13 MJ/m <sup>3</sup>

Na rysunku 5.50 przedstawiono zmiany składu gazu pirolitycznego w trakcie pirolizy próbki paliwa z odpadów. Jak wynika z wykresu, wraz ze wzrostem temperatury pirolizy rośnie zawartość metanu, wodoru oraz wyższych węglowodorów w gazie pirolitycznym przy jednoczesnym obniżaniu się zawartości CO<sub>2</sub> i CO. Można zatem powiedzieć, że gaz o lepszych parametrach energetycznych otrzymuje się przy wyższych temperaturach rozkładu pirolitycznego paliwa z odpadów. Średnie parametry uzyskanego gazu pirolitycznego prezentuje tabela 5.49, przy czym inne składniki to między innymi H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, COS czy CH<sub>3</sub>SH.



Rys. 5.50. Zmiany składu gazu pirolitycznego w trakcie pirolizy paliwa z odpadów  
 Fig. 5.50. Changes in the gas composition during the pyrolysis of solid recovered fuel  
 Źródło: opracowanie własne

Przeprowadzone zgodnie z obowiązującymi normami próby spalania frakcji olejowej wykondensowanej z surowego gazu pirolitycznego pozwoliły zaklasyfikować ją do paliw bezdymnych. Czas palenia 15 g próbki w temperaturze 1173 K wynosił 1200÷1500 s (20÷25 minut). Należy nadmienić, że pomimo stosunkowo dobrych wyników testu spalania bezpośrednie zastosowanie produktów ciekłych uzyskanych w wyniku pirolizy paliw z odpadów wydaje się wątpliwe z uwagi na możliwość nadmiernej emisji szkodliwych zanieczyszczeń (np. związków siarki) do atmosfery. Frakcje te musiałyby być poddane dalszej przeróbce, np. z zastosowaniem procesu hydrowy rafinacji.

Otrzymany karbonizat charakteryzuje się umiarkowanie wysoką zawartością popiołu, jednak zdecydowanie niższą niż karbonizaty uzyskiwane w wyniku pirolizy zmieszanych odpadów komunalnych. Mimo to jego ewentualna dalsza przeróbka w kierunku wytwarzania bardziej szlachetnych pod względem jakości produktów staje pod znakiem zapytania. Podobnie jak w przypadku karbonizatów uzyskanych w wyniku pirolizy zmieszanych odpadów komunalnych materiał ten mógłby nadawać się jedynie do dalszego spalania w specjalnie do tego celu przeznaczonych urządzeniach.

Wyniki badań pirolizy zarówno prób zmieszanych odpadów komunalnych, jak i wytwarzanych z nich paliw pozwalają twierdzić, że realizacja tego sposobu konwersji w stosunku do tak złożonych materiałowo substancji, mająca prowadzić w ostatecznym rezultacie do pełnego spalania wszystkich produktów, wydaje się niekonkurencyjna w stosunku do ich bezpośredniego spalania.

## 5.6. ASR – informacja ogólna

W związku z postępującym globalnym wzrostem gospodarczym oraz systematycznym rozwojem motoryzacji ekonomicznie uzasadnione i środowiskowo bezpieczne gospodarowanie odpadami pochodzącymi z rozbiórki samochodów nabiera na całym świecie coraz większego znaczenia. Z uwagi na skalę i wagę tego problemu jest on regulowany szczegółowymi przepisami prawnymi. W krajach Unii Europejskiej wyrejestrowuje się rocznie około 6 mln samochodów (2016) [207], a w Polsce – blisko 490 tys. (2015) [208]. 15÷25%<sub>mas.</sub> samochodów [209, 210] (niektóre źródła podają, że około 8%<sub>mas.</sub> [211]) stanowią tworzywa sztuczne, z czego wynika, że tylko w skali UE odzyskowi można poddać 1÷2 mln Mg rocznie odpadowych tworzyw sztucznych (OTS) pochodzących z przeróbki wyeksploatowanych pojazdów.

Bardzo ważnym elementem racjonalnej gospodarki wycofanymi z eksploatacji pojazdami poddanymi mechanicznej przeróbce jest właściwe wykorzystanie lekkich frakcji ASR (ang. *Automotive Shredder Residue*), zawierających przede wszystkim odpadowe tworzywa sztuczne (OTS). Skład frakcji tworzywowych pochodzących z mechanicznej przeróbki pojazdów wycofanych z eksploatacji może być bardzo zróżnicowany. Około ¾ masy lekkiej frakcji z rozbiórki samochodów (ASR) jest złożone z materiałów palnych, takich jak poliuretany, polipropylen, włókna tekstyliów i inne (np. guma, drewno, papier). Frakcja ta zawiera również około 8%<sub>mas.</sub> żelaza, 7%<sub>mas.</sub> metali nieżelaznych oraz szkło. Wartość opałowa palnych części zawartych w lekkiej frakcji z przeróbki pojazdów wynosi najczęściej około 20 MJ/kg, dlatego też termiczna utylizacja wydaje się jedną z najlepszych opcji wykorzystania tych odpadów [212]. Niestety tworzywa sztuczne stosowane do produkcji samochodów zawierają dodatki zmniejszające ich zdolność do zapłonu, tzw. retardanty płomienia. Są one związkami chemicznymi dodawanymi do polimerów używanych w produkcji wyrobów z tworzyw sztucznych, tekstyliów, sprzętu elektronicznego i innych materiałów, mającymi ograniczyć ich palność. Wśród licznych retardantów płomienia wykorzystywanych w praktyce można wyróżnić związki nieorganiczne (np. tlenki antymonu), estry kwasu fosforowego z udziałem lub bez udziału halogenów, a także chlorowane i bromowane związki organiczne. Spośród bromowanych retardantów płomienia (BFRs) najczęściej wykorzystywane są polibromowane etery difenylowe (PBDEs), heksabromocyklododekan (HBCD), tetrabromobisfenol-A (TBBP-A) oraz polibromowane bifenyle (PBBs) [213]. Ze względu na stosowanie retardantów płomienia w produkcji tworzyw wykorzystywanych do budowy samochodów zawartość chloru oraz bromu we frakcjach ASR może dochodzić nawet do 6%<sub>mas.</sub> [209].

Niestety podczas spalania tworzyw sztucznych zawierających halogeny (przede wszystkim Cl i Br) powstają chloro- i bromobenzeny oraz chloro- i bromofenole, które są uznawane za prekursory polihalogenodibenzodioxyn oraz polihalogenodibenzofuranów [214, 215]. W badaniach stwierdzono, że ilość tworzących się podczas spalania ASR dioksyn i furanów znacznie przewyższa ilość tych związków emitowanych podczas spalania RDF. Przyczyną tego faktu jest oczywiście znacznie wyższa zawartość halogenów we frakcji ASR w porównaniu z RDF, ale również katalizujący wpływ Cu i Fe obecnych w większych ilościach w ASR [216]. Niewłaściwie realizowane spalanie frakcji ASR może być przyczyną nadmiernej, niekontrolowanej emisji bardzo niebezpiecznych związków do atmosfery, dlatego też konieczne jest opracowanie nowych, optymalnych energetycznie i środowiskowo technologii termicznej utylizacji ASR. Dla projektowania procesów termicznej przeróbki tworzyw niezbędne jest szczegółowe poznanie zachowania się polimerów podczas ich termicznej dekompozycji. Równie ważne jest określenie kinetyki rozkładu tych materiałów z uwzględnieniem dystrybucji produktów rozkładu pomiędzy poszczególne frakcje.

Celem przedstawionych w kolejnym rozdziale badań była wstępna ocena możliwości wykorzystania procesu pirolizy jako metody waloryzacji wieloskładnikowych odpadów ASR. Ocenę tę przeprowadzono opierając się na analizie właściwości fizykochemicznych produktów pirolizy ASR.

### 5.6.1. Badania pirolizy ASR

Badania pirolizy próbek ASR prowadzono przy wykorzystaniu instalacji eksperymentalnej opisanej w rozdziale 5.3.1. Do badań pirolizy tych próbek wykorzystano odpady pochodzące z dwóch krajowych zakładów prowadzących recykling pojazdów samochodowych wycofanych z eksploatacji (próbki A i B). Skład badanych próbek, określony metodą sortowania ręcznego (po wstępnym usunięciu grubych zanieczyszczeń metalowych, stanowiących balast dla procesu pirolizy), prezentuje tabela 5.50 [217].

Tabela 5.50

Skład badanych próbek odpadów ASR

Składnik	Próbka A	Próbka B
tworzywa sztuczne, [% <sub>mas.</sub> ]	9,8	26,2
guma, [% <sub>mas.</sub> ]	6,9	2,4
gąbka, [% <sub>mas.</sub> ]	2,6	3,8
inne (frakcja <10 mm), [% <sub>mas.</sub> ]	80,6	67,6

Próbka A była frakcją wyselekcjonowaną ze strumienia odpadów samochodowych, pozbawioną metali z dużą ilością drobnych frakcji o bliżej niezidentyfikowanym składzie i charakterze. Natomiast próbka B stanowiła wybraną część odpadów niemagnetycznych z ogólnego strumienia odpadów, w którym złomowane samochody stanowiły do 30%<sub>omas.</sub> wszystkich odpadów przyjmowanych do utylizacji.

Poddane badaniom próbki zawierały w swoim składzie duże ilości drobnej frakcji (<10 mm), którą w tabeli 5.50 określono mianem „inne”. Na podstawie oceny wizualnej można było stwierdzić, że frakcja ta jest złożona z drobnych fragmentów tworzyw sztucznych, metali, szkła, piasku, rdzy itp. Jej obecność w badanych próbkach jest następstwem procesów przerobczych oraz sposobu magazynowania i operowania odzyskanymi odpadami w zakładach, z których pozyskano próbki do badań.

Badane próbki poddano rozdrobnieniu do rozmiaru ziaren poniżej 3 mm w celu lepszego uśrednienia. Wyniki analiz fizykochemicznych próbek poddanych testom zaprezentowano w tabeli 5.51.

Tabela 5.51

Właściwości fizykochemiczne badanych próbek ASR

Parametr	Symbol	Jednostka	Próbka A	Próbka B
zawartość wilgoci	$W_f^t$	% <sub>omas.</sub>	12,5	8,3
zawartość wilgoci	$W^a$	% <sub>omas.</sub>	2,7	2,5
zawartość popiołu	$A^d$	% <sub>omas.</sub>	55,2	67,5
zawartość części lotnych	$V^d$	% <sub>omas.</sub>	26,5	20,6
zawartość substancji węglowej	$C_{fix}$	% <sub>omas.</sub>	18,3	11,9
gęstość nasypowa	$\rho_n$	g/dm <sup>3</sup>	600	595
ciepło spalania	$Q_s^a$	kJ/kg	9938	9611
wartość opałowa	$Q_f^t$	kJ/kg	8295	8425
zawartość węgla	$C^d$	% <sub>omas.</sub>	30,4	22,4
zawartość wodoru	$H^d$	% <sub>omas.</sub>	3,49	2,29
zawartość azotu	$N^d$	% <sub>omas.</sub>	0,78	1,05
zawartość siarki	$S_t^d$	% <sub>omas.</sub>	0,23	0,36
zawartość chloru	$Cl^d$	% <sub>omas.</sub>	0,266	0,446

Testom pirolizy poddawano próbki odpadów ASR o masie 50 g. Odważoną próbkę rozdrobnionych odpadów wsypywano do retorty stalowej, a retortę umieszczano w piecu i następnie łączono z układem dozowania azotu oraz odbioru gazu pirolitycznego. Próbkę w retorcie przedmuchiowano wstępnie azotem w celu usunięcia powietrza. Następnie rozpoczynano ogrzewanie retorty przy stałym przepływie strumienia azotu wynoszącym 0,17 cm<sup>3</sup>/s (0,01 dm<sup>3</sup>/min), zapewniającym utrzymanie atmosfery inertyjnej w układzie oraz ułatwiającej ewakuację gazu pirolitycznego z retorty.

Surowy gaz pirolityczny wraz z azotem przepływał do metalowej chłodnicy chłodzonej mieszaniną wody z lodem i dodatkiem NaCl (temperatura mieszaniny oziębiającej wynosiła około 268 K), a następnie do dwóch płuczek gazowych chłodzonych tak samo jak chłodnica. Końcowe oczyszczanie gazu pirolitycznego następowało w filtrze adsorpcyjnym wypełnionym żywicą XAD2, a oczyszczony gaz zbierano w dwóch kalibrowanych butlach w systemie naczyń połączonych, wypełnionych solanką.

W wykonanych testach pirolizy przyjęto dwa warianty prowadzenia eksperymentów:

1. W wariancie pierwszym ustalono końcową temperaturę pirolizy na 973 K, a średnia szybkość nagrzewania pieca do temperatury końcowej wynosiła około 0,13 K/s (8 K/min). Po nagraniu retorty z próbką do zadanej temperatury w czasie wynoszącym około  $5,1 \cdot 10^3$  s (85 minut) przetrzymywano retortę w piecu w końcowej temperaturze przez  $1,8 \cdot 10^3$  s (30 minut), a następnie po odłączeniu wylotu gazu pirolitycznego od układu kondensacji schładzano retortę do temperatury otoczenia, przepuszczając przez nią w dalszym ciągu azot.
2. W wariancie drugim końcową temperaturę procesu ustalono na 1123 K, a przy takiej samej jak w wariancie pierwszym średniej szybkości nagrzewania pieca do temperatury końcowej czas jej osiągnięcia wyniósł około  $6,24 \cdot 10^3$  s (104 minuty). Dalej postępowano jak w wariancie pierwszym.

Wybrane końcowe temperatury konwersji badanych odpadów są charakterystyczne dla procesów pirolizy prowadzonych w złożu stałym, gdzie szybkości nagrzewania wsadu są niskie, rzędu kilku stopni na minutę. W prezentowanych badaniach wykonano testy pirolizy próbek A i B według obydwu powyższych wariantów, a wykaz przeprowadzonych testów przedstawiono poniżej:

- Test A1 – próbka A, temperatura końcowa 973 K,
- Test A2 – próbka A, temperatura końcowa 1123 K,
- Test B1 – próbka B, temperatura końcowa 973 K,
- Test B2 – próbka B, temperatura końcowa 1123 K.

Natychmiast po zakończonym teście pobierano próbkę gazu pirolitycznego do worka typu Tedlar i poddawano ją analizie techniką chromatografii gazowej. Ciekłe produkty analizowano, wykorzystując techniki odwadniania za pomocą środków higroskopijnych i ekstrakcji rozpuszczalnikami selektywnymi, chromatografii kolumnowej oraz chromatografii gazowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektroskopią masową. Dla stałych produktów pirolizy wykonano analizę techniczną oraz oznaczenie składu elementarnego. W tabeli 5.52 przedstawiono bilanse masowe poszczególnych testów pirolizy odpadów ASR.

Tabela 5.52

## Bilanse masowe testów pirolizy próbek odpadów ASR

Symbol testu	A1	A2	B1	B2
temperatura końcowa próbki, [K]	973	1123	973	1123
uzysk produktu stałego, [% <sub>mas.</sub> ]	75,9	75,1	80,1	79,5
uzysk produktów ciekłych, [% <sub>mas.</sub> ]	12,4	11,8	10,5	9,2
uzysk gazów + straty, [% <sub>mas.</sub> ]	11,7	13,1	9,4	11,3

Rezultaty przeprowadzonych badań wykazały bardzo duży uzysk produktu stałego ze względu na bardzo wysoką zawartość frakcji nieorganicznej w odpadach poddawanych testom konwersji pirolitycznej. Wzrost temperatury pirolizy nie spowodował istotnej zmiany w uzysku frakcji stałej, co świadczy o tym, że proces rozkładu termicznego frakcji organicznej badanych odpadów jest praktycznie zakończony przy temperaturze około 973 K i jego prowadzenie w wyższych temperaturach konwersji nie jest uzasadnione. Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 5.52 daje się również zauważyć zmiany w uzyskach frakcji ciekłych i gazowych wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Zmiany te, a więc zmniejszenie uzysków frakcji ciekłej oraz wzrost uzysków frakcji gazowej wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, są zgodne z tendencjami zmian uzysków produktów pirolizy ASR (ale i innych paliw) przy wzroście temperatury procesu [218, 219]. W tabeli 5.53 zaprezentowano wyniki analizy składu chemicznego próbek gazów pirolitycznych uzyskanych podczas wykonanych testów.

Tabela 5.53

## Wyniki analizy składu chemicznego próbek gazowych z pirolizy odpadów ASR

Skład gazu [% <sub>obj.</sub> ]	A1	A2	B1	B2
H <sub>2</sub>	37,44	31,52	35,79	25,67
CO	15,24	16,25	22,71	12,80
CH <sub>4</sub>	14,28	16,37	6,76	16,33
CO <sub>2</sub>	16,25	20,03	20,95	11,47
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,36	5,57	3,12	9,62
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,21	3,01	2,46	7,47
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,85	1,05	1,29	9,81
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4,80	3,68	3,31	3,86
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,17	0,34	0,66	2,22
Suma [% <sub>obj.</sub> ]	97,59	97,82	97,15	99,25
wartość opałowa [kJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup> ]	44 507	44 297	43 113	52 596

Wykonane analizy składów oczyszczonych gazów pirolitycznych wykazały, że zawierają one znaczne ilości składników palnych, tzn. H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> i wyższych węglowodorów. Średnia wartość opałowa uzyskanych gazów kształtowała się na poziomie około 46 MJ/m<sub>n</sub><sup>3</sup>. Gazy te mogą być bezproblemowo spalane, jednak ich



ilość byłaby zbyt mała dla autotermicznego prowadzenia procesu pirolizy ASR, stąd też konieczne byłoby doprowadzenie dodatkowego paliwa.

Wyniki analiz ciekłych frakcji uzyskanych w trakcie testów pirolizy odpadów ASR prezentuje tabela 5.54. Oleje te są kompozycją wielu organicznych związków chemicznych o różnym charakterze, z których w wykonanych badaniach zidentyfikowano grupy związków alifatycznych, aromatycznych oraz polarnych. Zawartości węgla, wodoru i azotu w uzyskanych próbkach frakcji ciekłych wskazują, że produkty te charakteryzują się podobnym składem elementarnym. Podobnie jak w przypadku gazów ich uzysk jest niewielki i korzystniej byłoby spalać je w instalacji, w której powstały, w celu zminimalizowania zapotrzebowania na ewentualne dodatkowe paliwo dla realizacji procesu pirolizy.

Tabela 5.54

Zawartość węgla, wodoru oraz azotu  
w ciekłych produktach pirolizy ASR

Pierwiastek	Symbol testu			
	A1	A2	B1	B2
C <sup>a</sup> [% <sub>mas.</sub> ]	72,35	74,62	69,69	71,73
H <sup>a</sup> [% <sub>mas.</sub> ]	9,76	8,79	8,55	10,86
N <sup>a</sup> [% <sub>mas.</sub> ]	1,63	1,31	0,98	0,71

W tabeli 5.55 przedstawiono wyniki analizy technicznej i elementarnej próbek stałych produktów pirolizy otrzymanych podczas rozkładu pirolitycznego badanych odpadów ASR. Zwyczajowo stałe produkty pirolizy nisko- i średniotemperaturowej są nazywane karbonizatami, dlatego też mimo charakteru uzyskanych produktów stałych w dalszym ciągu są one konsekwentnie określane tym mianem.

Tabela 5.55

Wyniki analizy technicznej i elementarnej karbonizatów z ASR

Symbol testu		A1	A2	B1	B2
wilgość analityczna, W <sup>d</sup>	[% <sub>mas.</sub> ]	4,05	4,55	1,53	0,99
zawartość popiołu, A <sup>d</sup>	[% <sub>mas.</sub> ]	71,39	73,53	85,16	85,95
zawartość części lotnych, V <sup>d</sup>	[% <sub>mas.</sub> ]	2,43	1,55	0,69	0,08
zawartość węgla, C <sup>d</sup>	[% <sub>mas.</sub> ]	22,56	21,79	11,27	11,31
zawartość wodoru, H <sup>d</sup>	[% <sub>mas.</sub> ]	0,03	0,34	0,40	0,40
zawartość azotu, N <sup>d</sup>	[% <sub>mas.</sub> ]	0,87	0,69	0,40	0,25
wartość opałowa	[kJ/kg]	5855	5990	2225	2304

Zawartość popiołu w uzyskanych karbonizatach była bardzo wysoka (co jest oczywiście wynikiem wysokiej zawartości frakcji nieorganicznej w materiale poddawany konwersji) i kształtowała się na poziomie około 73%<sub>mas.</sub> dla próbki A oraz około 85%<sub>mas.</sub> dla próbki B. Oprócz popiołu głównym składnikiem wytworzonych karbonizatów jest węgiel. Jego zawartość była praktycznie dwukrotnie większa

w karbonizatach wytworzonych z próbki odpadów ASR oznaczonej literą A. Karbonizaty z tej próbki odpadu byłyby nieco lepszymi komponentami np. do produkcji paliw stałych, jednak generalnie trzeba stwierdzić, że wszystkie uzyskane w badaniach karbonizaty charakteryzowały się cechami praktycznie wykluczającymi je z możliwości wykorzystania w charakterze paliw. Oczywiście główną przyczyną tego faktu jest wysoka zawartość popiołu w tych produktach, decydująca o ich bardzo niskiej wartości opałowej.

Przeprowadzone próby pirolizy odpadów ASR oraz wyniki analiz otrzymanych produktów pozwalają stwierdzić, że piroliza tego rodzaju odpadów może być interesującym wariantem ich energetycznego wykorzystania. Trzeba jednak zaznaczyć, że poddane testom próbki odpadów charakteryzowały się niekorzystnymi z punktu widzenia termicznej konwersji właściwościami, przede wszystkim bardzo wysoką zawartością frakcji mineralnej (popiołu), a co za tym idzie – małą wartością opałową. Termiczna przeróbka odpadów o takiej charakterystyce jakościowej wiązałaby się z koniecznością wprowadzania do procesu dużych ilości dodatkowego paliwa, a więc ze wzrostem kosztów konwersji. Biorąc jednak pod uwagę informacje literaturowe [220] i rynkowe na temat składu morfologicznego odpadów ASR, należy przypuszczać, że w przypadku badań wielkoskalowych lub instalacji komercyjnych skład dużych partii odpadów ASR kierowanych do konwersji byłby korzystniejszy z energetycznego punktu widzenia. Sytuację mogłoby również poprawić wyeliminowanie ze wsadu kierowanego do konwersji drobnej frakcji (<10 mm), która w dużej części zawiera okruchy metali, szkła, rdzę, piasek itp., a która w badanych próbkach odpadów stanowiła aż 70÷80%<sub>mas.</sub>. Odpowiednie przygotowanie odpadów ASR do procesu pirolizy w celu zmniejszenia zawartości balastu powinno zdecydowanie poprawić efektywność energetyczną i ekonomiczną procesu termicznej konwersji tych odpadów. Otrzymane w badaniach produkty pirolizy odpadów ASR – karbonizat, produkty ciekłe oraz gaz – były oceniane głównie pod względem ich dalszego wykorzystania jako samodzielnych paliw lub komponentów mieszanek paliwowych. Przy zastrzeżeniu odnośnie do wysokiej zawartości frakcji mineralnej w poddawanym konwersji odpadzie można stwierdzić, że z technicznego punktu widzenia karbonizat mógłby być komponentem formowanych paliw stałych, ale nie zaleca się takiego sposobu jego zagospodarowania. Frakcja ciekła z pirolizy odpadów ASR może być składnikiem komponowanych olejów opałowych, natomiast gaz pirolityczny może być spalany w celu ogrzewania reaktora pirolizy.

## 5.7. Odpadowe jonity – informacja ogólna

Wymieniacze jonowe (zwane w skrócie jonitami) są zwykle wielkocząsteczkowymi substancjami stałymi (znane są też jonity w postaci ciekłej) o usieciowanej przestrzennie strukturze. Substancje te są nierozpuszczalne w wodzie i w rozpuszczalnikach, w których prowadzi się procesy wymiany jonowej. Jonity mające zdolność wymiany kationów są nazywane kationitami, a te wymieniające aniony – anionitami. Potencjał wymieniania jonów nadają kationitom grupy funkcyjne o charakterze kwasowym, np. grupa sulfonowa  $-\text{SO}_3\text{H}$  czy też karboksylowa  $-\text{COOH}$ . Natomiast mające charakter zasad anionity zdolność wymieniania jonów zawdzięczają czynnym grupom zasadowym, głównie czwartorzędowym grupom amoniowym ( $-\text{N}^+\text{R}_3$ ) oraz aminowym grupom trzecio-, drugo- i pierwszorzędowym ( $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$  i  $-\text{NH}_2$ ) [221].

Rozwój technologii wytwarzania wymieniaczy jonowych przez wiele lat wynikał przede wszystkim z potrzeb uzdatniania wody konsumpcyjnej i przemysłowej. Obecnie do tego celu wykorzystuje się około 75%<sub>mas.</sub> całkowitej produkcji jonitów. Jednakże materiały te zaczęto stosować także do oczyszczania ścieków przemysłowych, z których odzyskiwana jest nie tylko woda, lecz także inne cenne składniki, np. metale szlachetne. Kationity i anionity pełnią także funkcję kwasowych i zasadowych katalizatorów reakcji w wielu syntezach organicznych. W katalizie przemysłowej wykorzystuje się najczęściej silnie kwasowe kationity sulfonowe, zarówno o strukturze żelowej, jak i makroporowatej. Są one wykorzystywane między innymi jako katalizatory w eteryfikacji olefin alkoholami (produkcja MTBE, ETBE, TAME), a uzyskane produkty są stosowane w masowej skali w charakterze dodatków tlenowych do paliw [222]. Spektrum zastosowań jonitów wciąż się rozszerza, obejmując nowe obszary, zwłaszcza biotechnologię, farmację i przemysł kosmetyczny. Zużycie jonitów w przemyśle chemicznym szacuje się na 13÷15%<sub>mas.</sub> całkowitej produkcji tych materiałów, w hydrometalurgii i oczyszczaniu ścieków w przemyśle metalowym na 5÷6%<sub>mas.</sub> oraz w cukrownictwie, przemyśle spożywczym, farmacji i biotechnologii na 2÷4%<sub>mas.</sub>

Jonity produkuje się najczęściej wykorzystując kopolimery styrenu, żywice fenolowo-formaldehadowe, polimery fenylodiaminowe, polietyloaminę oraz polimery zawierające pirydynę lub jej pochodne [221]. Mają one postać kulistych ziaren o średnicy od około 0,2 mm do około 1,2 mm. Właściwości jonitów zależą od rodzaju i koncentracji obecnych w nich grup funkcyjnych. Oprócz właściwości kwasowych lub zasadowych grupy funkcyjne nadają matrycy polimerowej specyficzny charakter hydrofilowy. Wysoka zawartość silnie polarnych grup funkcyjnych powoduje, że wymieniacze jonowe stosunkowo łatwo wchłaniają wodę. Przeciętą zawartość wody

w jonitach zużytych oraz eksploatowanych w stacjach demineralizacji wody wynosi 45÷55%<sub>mas.</sub>. W przeznaczonych do utylizacji jonitach zużytych grupy funkcyjne występują w postaci zubożonej (w formie soli), głównie związkami wapnia, magnezu i żelaza [223]. Niezależnie od rozwoju technologii, w jakiej stosowane są wymiennicze jonowe, konieczne są ich okresowa wymiana oraz odzysk i unieszkodliwianie powstałych odpadów. Stanowi to obecnie poważne wyzwanie, ponieważ dotychczas stosowane metody utylizacji tych odpadów (głównie spalanie) napotyka istotne trudności powodowane przede wszystkim wysoką zawartością wody w odpadzie, zatykaniem palników, czy też toksycznością generowanych spalin (zużyte jonity mogą bowiem charakteryzować się znaczną zawartością metali ciężkich, chloru i siarki).

Rynek wymienniczy jonowych rozwija się dynamicznie przede wszystkim dzięki stale rosnącemu zapotrzebowaniu na czystą wodę w różnych gałęziach przemysłu. W Polsce w najbliższych latach przewidywany jest systematyczny wzrost zużycia jonitów w energetyce i sektorze paliwowo-chemicznym. W przypadku klasycznych obszarów zastosowania jonitów (energetyka, przemysł chemiczny i metalowy) wzrost ich zużycia w skali roku szacuje się na 2÷5%<sub>mas.</sub>. W Polsce roczne zużycie wymienniczy jonowych jest oceniane na 3000÷3500 m<sup>3</sup>, co oznacza, że podobna ilość zużytych jonitów powinna być każdego roku poddana utylizacji.

Dalej przedstawiono wyniki prób utylizacji zużytych jonitów przy wykorzystaniu pirolizy przez poddanie ich kopiolizie z mieszkanką węglową w przemysłowej baterii koksowniczej [224, 225, 226].

### **5.7.1. Badania kopiolizy zużytych jonitów w skali przemysłowej**

Proces koksowania jest jednym z najważniejszych wielkoskalowych procesów termochemicznej (pirolitycznej) przeróbki węgla. Technologia koksowania węgla w swojej istocie nie zmieniła się zasadniczo od ponad stu lat. Polega ona na przepięwowym ogrzewaniu węgla koksującego (mieszanek węglowych) w prostopadłościennych, ceramicznych komorach, bez dostępu powietrza, do osiągnięcia przez koksowany wsad temperatury około 1273 K. Ogrzewanie to jest prowadzone przy wykorzystaniu ciepła spalin generowanych ze spalania oczyszczonego gazu powstającego podczas odgazowania wsadu węglowego (czasem w celu ogrzewania baterii koksowniczej spalany jest gaz wielkopiecowy). Na rysunku 5.51 przedstawiono schemat i widok typowej baterii koksowniczej.

Polska jest największym producentem koksu w Unii Europejskiej. Obecnie rocznie w kraju wytwarzane jest około 10 mln Mg koksu. Taka produkcja umożliwia zutylizowanie niektórych odpadów w procesie wytwórczym koksu. W procesie

kopirolizy z mieszkanką węglową są zazwyczaj utylizowane odpady produkcyjne koksowni. Czynnione są próby utylizowania innych odpadów w procesie produkcji koksu, które z założenia nie powinny w istotny sposób pogorszyć jego jakości. W ten sposób próbuje się utylizować np. osady ściekowe (co opisano w jednym z poprzednich rozdziałów), a także odpadowe tworzywa sztuczne (działanie realizowane na dużą skalę w Japonii).



Rys. 5.51. Schemat (a) i widok (b) typowej baterii koksowniczej  
Fig. 5.51. Scheme (a) and view (b) of a typical coke oven battery  
Źródło: opracowanie własne

Mając na uwadze potwierdzoną praktycznie możliwość współprzetwarzania z mieszkankami węglowymi pewnych grup odpadów organicznych, zdecydowano się na przeprowadzenie testów utylizacji odpadowych jonitów w procesie kopirolizy z węglem w baterii koksowniczej [227]. W jednej z krajowych koksowni przeprowadzono dwa warianty testów:

- testy kopirolizy w skali 150 kg/test (tzw. testy skrzynkowe) – dwie serie badań,
- testy kopirolizy w skali 18 Mg/test (tzw. testy komorowe) – jedna seria badań.

Podczas testów skrzynkowych udział zużytych jonitów w koksowanej mieszkance węglowej wynosił 1%<sub>mas.</sub> i 3%<sub>mas.</sub> (w stanie roboczym), natomiast podczas testu komorowego udział odpadowych jonitów w koksowanej mieszkance węglowej wynosił w poszczególnych komorach odpowiednio 2%<sub>mas.</sub> i 5%<sub>mas.</sub> (również w stanie roboczym). Po zakończeniu wszystkich testów kopirolizy pobrano do badań próbki wytworzonych kokсів w celu określenia wpływu zastosowanego dodatku odpadowego jonitu na parametry jakościowe koksu. Badaniom kopirolizy poddano próbkę zużytych jonitów stanowiących mieszkankę kilku rodzajów jonitów wykorzystywanych najczęściej w procesach przemysłowych (głównie jonity Purolite

i Amberlyst). W tabeli 5.56 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne zużytych jonitów poddanych testom kopirolizy.

Tabela 5.56

Właściwości fizykochemiczne mieszanki jonitów wykorzystanej w przemysłowych testach kopirolizy

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
<b>analiza techniczna</b>			
zawartość wilgoci	$W_t^r$	% <sub>mas.</sub>	63,4
zawartość popiołu	$A^r$	% <sub>mas.</sub>	0,04
zawartość części lotnych	$V^d$	% <sub>mas.</sub>	60,96
<b>analiza elementarna</b>			
zawartość węgla	$C_t^d$	% <sub>mas.</sub>	54,24
zawartość wodoru	$H_t^d$	% <sub>mas.</sub>	5,19
zawartość azotu	$N^d$	% <sub>mas.</sub>	1,56
zawartość siarki całkowitej	$S_t^d$	% <sub>mas.</sub>	6,89
zawartość chloru	$Cl^d$	% <sub>mas.</sub>	0,009

Badany materiał miał postać sypką, o formie drobnych kuleczek o średnicy mniejszej niż 2 mm. Mieszanka zużytych jonitów charakteryzowała się bardzo dużą zawartością wilgoci i znikomą zawartością frakcji mineralnej (popiołu). Zwraca również uwagę bardzo wysoka zawartość siarki, wpływająca niekorzystnie na jakość gazów procesowych generowanych w procesie termicznej konwersji tego materiału. Zawartość chloru w badanym odpadzie była zaskakująco niska i nie powinna sprawiać żadnych problemów eksploatacyjnych dowolnej instalacji, w której odpad ten byłby przetwarzany przy wykorzystaniu metody termicznej.

Badania kopirolizy mieszanki węglowej ze zużytymi jonitami przeprowadzono w 45-komorowej baterii koksowniczej systemu ubijanego. Skład mieszanki węglowej podczas testów kopirolizy ze zużytymi jonitami był następujący: 50%<sub>mas.</sub> węgla KWK Budryk, 25%<sub>mas.</sub> węgla KWK Jas-Mos oraz 25%<sub>mas.</sub> czeskiego węgla z KWK Darkov. W tabeli 5.57 przedstawiono średni skład mieszanki węglowej stosowanej podczas przeprowadzonych testów kopirolizy.

W testach skrzynkowych mieszanki węgla i odpadowych jonitów sporządzano ręcznie, a następnie umieszczano je w specjalnych skrzynkach wykonanych z perforowanej blachy stalowej. Skrzynki miały wymiary 600x600x350 mm i umożliwiały uzyskanie pojedynczego wsadu koksowanej mieszanki o masie około 150 kg. Testy skrzynkowe pozwalają na uzyskanie koksu w ilości niezbędnej do wykonania tzw. testu Micum (badania wytrzymałości mechanicznej koksu). Każdą ze skrzynek testowych umieszczano w centralnej części klasycznego naboju węglowego podczas jego przygotowywania. Zapewniło to kopirolizowanemu wsadowi uzyskanie warunków procesowych identycznych z parametrami technicznymi przemysłowej

produkcji koksu. Czas koksowania podczas testów skrzynkowych wynosił  $1,62 \cdot 10^5$  s (45 godzin).

Tabela 5.57

Średnie właściwości mieszanki węglowej stosowanej  
w przemysłowych badaniach kopiolizy ze zużytymi jonitami

Parametr	Jednostka	Wartość
<b>analiza techniczna</b>		
zawartość wilgoci, $W_t^f$	%mas.	6,6
zawartość wilgoci, $W^a$	%mas.	0,8
zawartość popiołu, $A^d$	%mas.	7,4
zawartość części lotnych, $V^{dal}$	%mas.	26,6
<b>parametry koksotwórcze</b>		
zdolność spiekania wg. metody Rogi, RI	-	69
wskaźnik wolnego wydymania, SI	-	7
<b>Inne</b>		
zawartość siarki całkowitej, $S_t^d$	%mas.	0,55
zawartość alkaliów w popiele	%mas.	3,17
Na <sub>2</sub> O	%mas.	1,15
K <sub>2</sub> O	%mas.	2,02
przeział < 3 mm	%mas.	93,3
w tym < 0,5 mm	%mas.	50,0

W celu przeprowadzenia komorowych testów kopiolizy mieszanki węglowej ze zużytymi jonitami dostarczono do koksowni około 18 Mg zużytych jonitów i sporządzono dwie mieszanki testowe o założonym udziale zużytych jonitów. Przy użyciu przygotowanych mieszanek obsadzono sześć komór mieszanką testową o udziale jonitu wynoszącym 2%<sub>mas.</sub> oraz sześć komór mieszanką testową o udziale jonitu równym 5%<sub>mas.</sub>. Czas koksownia w testach komorowych wynosił  $1,08 \cdot 10^5$  s (30 godzin). Po zakończeniu koksowania wypchnięto wyprodukowany koks i pobrano jego próbki do badań. Wyniki (odnoszące się do jakości wyprodukowanego koksu) prób skrzynkowych oraz testów komorowych przedstawiono w tabeli 5.58.

Tabela 5.58

Właściwości kokсів uzyskanych podczas testów kopiolizy mieszanki węglowej  
ze zużytymi jonitami

Parametr	Jedn.	Testy skrzynkowe						Testy komorowe		
		seria I			seria II			0% <sub>mas.</sub>	2% <sub>mas.</sub>	5% <sub>mas.</sub>
		0% <sub>mas.</sub>	1% <sub>mas.</sub>	3% <sub>mas.</sub>	0% <sub>mas.</sub>	1% <sub>mas.</sub>	3% <sub>mas.</sub>	0% <sub>mas.</sub>	2% <sub>mas.</sub>	5% <sub>mas.</sub>
<b>analiza techniczna</b>										
zawartość wilgoci, $W^a$	%mas.	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5	0,6	0,3	0,2	0,2
zawartość popiołu, $A^d$	%mas.	10,3	9,9	9,9	10,3	10,1	9,2	8,7	8,7	10,0
zawartość części lotnych, $V^{dal}$	%mas.	0,56	0,33	0,49	0,56	0,56	0,55	0,48	0,46	0,26
<b>właściwości mechaniczne</b>										
wytrzymałość mechaniczna, $M_{50}$	%mas.	20,2	41,0	56,0	22,2	29,6	35,6	13,0	16,6	29,3
wytrzymałość mechaniczna, $M_{40}$	%mas.	81,4	88,2	84,0	81,4	85,5	83,3	72,2	74,6	74,0
ścieralność, $M_{10}$ (poniżej 10mm)	%mas.	4,8	6,0	10,0	4,8	6,9	7,5	5,8	7,6	10,3
<b>inne parametry</b>										
zawartość siarki całkowitej, $S_t^d$	%mas.	0,48	0,56	0,61	0,48	0,52	0,56	0,63	0,66	0,74
reakcyjność koksu wobec CO <sub>2</sub> , CRI	%mas.	47,5	48,3	48,1	52,5	51,1	49,0	48,7	43,0	44,4
wytrzymałość poreakcyjna, CSR	%mas.	43,9	40,7	36,8	37,9	33,0	35,9	41,6	47,0	41,3

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5.58, dodatek zużytych jonitów do wsadu wyraźnie poprawił parametry wytrzymałościowe koksu (parametry  $M_{80}$  oraz  $M_{40}$ ). Jednocześnie zaobserwowano wzrost ścieralności koksu opisanej wskaźnikiem  $M_{10}$ . Ścieralność koksu zmienia się znacznie wraz ze wzrostem ilości jonitów dodawanych do mieszanki węglowej. Zaobserwowany fakt jest nietypowy, gdyż zazwyczaj wzrostowi wskaźników wytrzymałościowych koksu towarzyszy obniżenie wskaźnika ścieralności.

Dodatek zużytych jonitów do mieszanki węglowej wpływa na reakcyjność koksu, nie widać jednak w tym względzie jednoznacznego trendu. W przeprowadzonych testach stwierdzono generalnie zmniejszanie się wartości tego parametru wraz ze wzrostem udziału jonitów w koksowanej mieszance (poza pierwszą serią testów skrzynkowych).

Z kolei w testach skrzynkowych odnotowano spadek wytrzymałości poreakcyjnej koksu, natomiast testy komorowe nie wykazały takiej tendencji. W testach tych przy dodatku do mieszanki 2%<sub>mas.</sub> zużytych jonitów wytrzymałość poreakcyjna koksu nie zmalała, a wręcz wzrosła. Nie można zatem formułować jednoznacznych wniosków odnośnie do wpływu dodatku jonitów na reakcyjność oraz wytrzymałość poreakcyjną koksu wytwarzanego z ich udziałem.

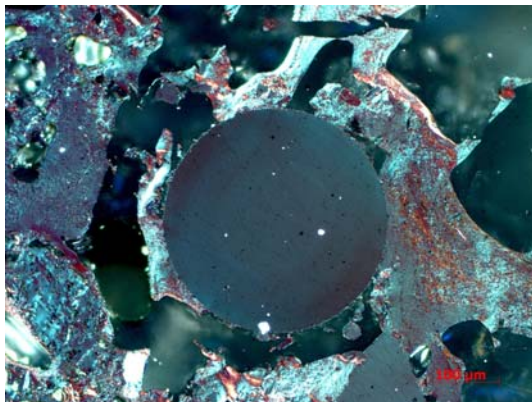
Zwiększanie udziału zużytych jonitów w koksowanym wsadzie wpływa jednoznacznie negatywnie na zawartość siarki w produkowanym koksie. Wysoka zawartość siarki w koksie otrzymywanym przy 5%<sub>mas.</sub> udziale jonitów w koksowanym wsadzie wskazuje, że taki poziom dodatku tych odpadów jest nie do zaakceptowania z punktu widzenia jakości wytwarzanego produktu.

Wstępnie zakładano, że piroliza mieszaniny węgla i jonitów doprowadzi do wytworzenia homogenicznej struktury koksu. Na rysunku 5.52 przedstawiono mikroskopowy obraz fragmentu struktury koksu otrzymanego z mieszaniny węgla i jonitów, na którym wyraźnie widać, że ziarna jonitów podczas pirolizy nie przeszły przez fazę plastyczną (tak jak węgiel) i pozostały wbudowane w strukturze koksu jako odrębne skarbonizowane cząstki o niezmiennym kształcie.

Przeprowadzone przemysłowe badania kopiolizy zużytych jonitów z węglem potwierdziły techniczną możliwość realizacji odzysku tych odpadów w bateriach koksowniczych. Wyniki badań wskazują, że akceptowalny z punktu widzenia jakości wytwarzanego koksu poziom dodatku jonitów do mieszanki węglowej nie powinien przekraczać 3%<sub>mas.</sub> wsadu. Przy takiej wielkości dodatku zużytych jonitów niekorzystny wpływ na parametry jakościowe koksu (np. zawartość siarki czy ścieralność) jest niewielki. Biorąc pod uwagę wielkość produkcji koksu w kraju (około 10 mln Mg/rok) i ilość zużytych jonitów wytwarzanych rocznie w Polsce (około 3 tys. Mg/rok), widać, że stanowią one jedynie niewielki ułamek (0,03%<sub>mas.</sub>) produkcji



i mogą być bezproblemowo zagospodarowane w tej branży bez pogorszenia jakości wytwarzanego koksu.



Rys. 5.52. Obraz mikroskopowy fragmentu koksu otrzymanego z dodatkiem odpadowych jonitów (powiększenie 200x)

Fig. 5.52. Microscopic image of a fragment of coke obtained with the addition of spent ion exchange resins (magnification 200x)

Źródło: [224]

Kopioliza zużytych jonitów z węglem w bateriach koksowniczych jest tylko jedną z opcji przetwarzania tych odpadów przy wykorzystaniu procesu pirolizy. Zużyte jonity mogą być także prekursorami użytecznych adsorbentów węglowych, co wymaga poddania ich procesowi karbonizacji (pirolizy) i aktywacji (chemicznej bądź fizycznej). W literaturze naukowej dostępne są publikacje przedstawiające wyniki badań nad wykorzystaniem zużytych jonitów w charakterze prekursorów użytecznych adsorbentów węglowych. Ich analiza wskazuje, że opierając się na zużytych wymienniczkach jonowych, można uzyskać węgle aktywne o bardzo dużych powierzchniach właściwych, nawet ponad  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  [228], które mogą być wykorzystane do różnych celów, w tym w procesach z obszaru ochrony środowiska [229].

## 5.8. Odpady tekstylne – informacja ogólna

Obecnie w Polsce wytwarzane jest około 12 mln Mg odpadów komunalnych rocznie [201]. W ich składzie morfologicznym blisko 4%<sub>mas.</sub> stanowią odpady tekstylne [230]. Trafiają one w dużej mierze na wysypiska odpadów ze względu na wciąż niedoskonały system selektywnej zbiórki takich materiałów. W skład odpadów tekstylnych wchodzi głównie zużyta odzież, więc powstają one przede wszystkim w gospodarstwach domowych. Tekstylna, których pozbywamy się z domów, to jednak nie tylko odzież, lecz także tapicerka mebli, wykładziny i dywany, obuwie, pościel, ręczniki i wiele innych materiałów. Odpadów tekstylnych i włóknin są także wytwarzane przez przemysł produkcji tkanin i materiałów tekstylnych, branżę meblarską, a także branżę recyklingu wyeksploatowanych pojazdów. W grupie odpadów tekstyliów znajdują się również tzw. czysciwa (ścierki, ręczniki, szmaty), czyli materiały używane do wycierania olejów, smarów i innych płynów [230, 231].

Odpady tekstylne dzieli się generalnie na trzy grupy: odpady tekstylne czyste, odpady tekstylne brudne oraz odpady tekstylne pochodzenia medycznego. W Polsce ilość odpadów, czystych materiałów tekstylnych nieustannie rośnie. Jest to spowodowane przede wszystkim zwiększającym się importem używanej odzieży z Europy Zachodniej, Azji oraz Bliskiego Wschodu. Powiększanie się rynku materiałów tekstylnych skutkuje poszukiwaniem nowych metod zagospodarowania odpadów tekstyliów [231].

Najbardziej popularną metodą recyklingu materiałów tekstylnych jest obróbka mechaniczna, do której zalicza się rozczesywanie, rozwarstwianie oraz rozdrabnianie materiału. Metoda mechaniczna umożliwia otrzymanie jednorodnych włókien wtórnych, ale włókna te charakteryzują się pogorszonymi w stosunku do nowych parametrami fizycznymi. Inną metodą zagospodarowania odpadów tekstylnych jest recykling chemiczny. Przy wykorzystaniu procesów hydrolizy, alkoholizy oraz transestryfikacji możliwa jest degradacja (przebiegająca odmiennie w zależności od rodzaju tekstyliów) wiązań celulozowych lub polimerowych. Metoda chemiczna umożliwia otrzymanie czystych monomerów, które mogą być ponownie wykorzystywane w produkcji włókien. Wadą tej metody jest jej niska opłacalność. Materiały tekstylne mogą być również przetworzone na drodze termicznej z zastosowaniem dowolnej metody konwersji.

Problem zagospodarowania odpadów tekstylnych jest wciąż nierozwiązany. W całym szerokim wachlarzu dostępnych środków ich przetwarzania znajduje się również piroliza. Poniżej zaprezentowano wybrane wyniki badań pirolizy tego rodzaju materiałów.

### 5.8.1. Badania pirolizy odpadów tekstylnych w skali wielkolaboratoryjnej

Badaniom pirolizy poddano odpady tekstylne pochodzące z dużego przedsiębiorstwa prowadzącego recykling takich materiałów. Odpady były rozdrobnione i nie wymagały dalszego mechanicznego przygotowania. Charakterystykę fizykochemiczną badanych odpadów prezentuje tabela 5.59 [232].

Tabela 5.59

Właściwości fizykochemiczne badanych odpadów tekstylnych

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
zawartość wilgoci	$W_t^r$	% <sub>mas.</sub>	1,5
zawartość wilgoci	$W^d$	% <sub>mas.</sub>	1,2
zawartość popiołu	$A^d$	% <sub>mas.</sub>	1,3
zawartość części lotnych	$V^{dar}$	% <sub>mas.</sub>	82,70
ciepło spalania	$Q_s^a$	J/g	22 304
wartość opałowa	$Q_t^r$	J/g	21 079
zawartość siarki całkowitej	$S_t^d$	% <sub>mas.</sub>	0,13
zawartość siarki popiołowej	$S_A^d$	% <sub>mas.</sub>	0,02
zawartość siarki palnej	$S_C^d$	% <sub>mas.</sub>	0,11
zawartość węgla	$C_t^d$	% <sub>mas.</sub>	58,4
zawartość wodoru	$H_t^d$	% <sub>mas.</sub>	5,21
zawartość azotu	$N^d$	% <sub>mas.</sub>	1,75
zawartość tlenu	$O_d^d$	% <sub>mas.</sub>	33,20
zawartość chloru	$Cl^d$	% <sub>mas.</sub>	0,446
zawartość fluoru	$F^d$	% <sub>mas.</sub>	0,009

Analizy przedstawione w tabeli 5.59 wskazują na bardzo dobre właściwości paliwowe badanych odpadów. Charakteryzowały się one bardzo niską zawartością wilgoci (były praktycznie suche) oraz popiołu. Wysoka zawartość części lotnych wskazuje, że uzysk produktu stałego z pirolizy tego materiału nie będzie duży. Badany materiał charakteryzował się umiarkowaną wartością opałową (około 21 MJ/kg). Stwierdzono, że zawartość chloru jest trzy-, czterokrotnie wyższa niż zawartość chloru w węglach poddawanych procesom konwersji pirolitycznej.

Badania pirolizy odpadów tekstylnych prowadzono w układzie eksperymentalnym, którego widok prezentuje rysunek 5.53. Zasada działania tego układu jest identyczna z układem badawczym opisanym w rozdziale 5.3.1, z tym że umożliwia on prowadzenie pirolizy dla większych prób odpadów (do około 1 kg).



Rys. 5.53. Widok stanowiska badawczego pirolizy odpadów w skali do 1 kg

Fig. 5.53. View of the waste pyrolysis testing stand on a scale of up to 1 kg

Źródło: opracowanie własne

Próbkę materiałów tekstylnych o masie 700 g umieszczano w retorcie stalowej, którą wprowadzano do pieca ogrzewanego elektrycznie. Szybkość nagrzewania ustalono na 0,33 K/s (20 K/min), a finalna temperatura procesu wynosiła 873 K. Próbkę przetrzymywano w końcowej temperaturze procesu przez jedną godzinę. Przeprowadzono dwa testy w tych samych warunkach procesowych. Przepływ azotu przez układ w celu utrzymania inertyjnej atmosfery konwersji i ewakuacji produktów rozkładu wynosił 8,33 cm<sup>3</sup>/s. W skład stanowiska wchodził układ odbierania i kondensacji produktów ciekłych (odbieralnik, płuczki chłodzone w kriostacie) oraz analizator on-line marki SICK z rejestratorem wyników KD7. Próbkę oczyszczonego gazu pobierano także do worków próbnikowych (worków typu Tedlar) w celu wykonania analiz jego składu pod kątem zawartości związków siarki przy wykorzystaniu chromatografu gazowego CP3800 firmy Varian. W tabeli 5.60 zestawiono bilanse masowe przeprowadzonych testów pirolizy odpadów tekstylnych.

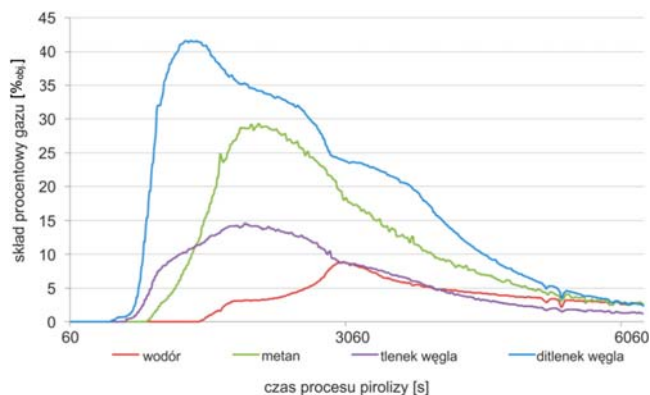
Tabela 5.60

Bilans masowy produktów pirolizy odpadów tekstylnych

Numer testu	Produkty, masa [g]			Produkty, udział [% <sub>mas.</sub> ]		
	stałe	ciekłe	gazowe	stałe	ciekłe	gazowe
Test 1	186,4	257,3	256,3	27	37	37
Test 2	185,1	266,5	248,4	26	38	35
Średnio	185,8	261,9	252,3	26,5	37,5	36,0

Skład gazu wydzielającego się podczas rozkładu pirolitycznego odpadów tekstylnych (po wykondensowaniu frakcji ciekłej) przedstawia rysunek 5.54. Analizy

zawartości związków siarki w wytwarzanym gazie wykazały, że zawiera on jedynie śladowe ilości siarkowodoru ( $H_2S$ ). Zawierał on ponadto kilka procent innych lekkich węglowodorów. Jego średnia wartość opałowa wynosiła około  $10 MJ/m_n^3$ . Gaz ten nadaje się do zaspokojenia potrzeb energetycznych instalacji pirolizy, w której konwersji poddawane byłyby odpady tekstylne o charakterystyce zbliżonej do badanych odpadów.



Rys. 5.54. Podstawowy skład gazu wydzielającego się podczas pirolizy odpadów tekstylnych  
 Fig. 5.54. The basic composition of gas evolved during the pyrolysis of textile waste  
 Źródło: opracowanie własne

Wykondensowane z surowego gazu pirolitycznego produkty ciekłe zawierały dwie frakcje – wodną oraz olejowo-smołową. Frakcje te zostały rozdzielone w szklanym rozdzielaczu laboratoryjnym. Frakcja wodna zawierała ponad 88%<sub>mas.</sub> wody. W wodzie tej były rozpuszczone lub zdyspergowane różne związki organiczne (np. charakterystyczne dla pirolitycznego rozkładu bawełny metanol, kwas octowy i hydroksyaceton, a także charakterystyczny dla rozkładu poliamidów kaprolaktam). Z punktu widzenia praktycznej realizacji procesu pirolizy odpadów tekstylnych produkt ten stanowi poważny problem. Jest to *de facto* ściek, który musi być zagospodarowany z uwzględnieniem wymogów formalnoprawnych oraz technicznych wymagań oczyszczalni, do której byłby ewentualnie kierowany. Stanowi on około 40%<sub>mas.</sub> całkowitej masy ciekłych produktów powstających podczas pirolizy odpadów tekstylnych.

Skład elementarny uzyskanej frakcji olejowo-smołowej przedstawiał się następująco: C – 66,40%<sub>mas.</sub>, H – 1,90%<sub>mas.</sub>, N – 6,30%<sub>mas.</sub>, S – 0,25%<sub>mas.</sub> i O – 25,15%<sub>mas.</sub>. Jej podstawowe właściwości prezentuje tabela 5.61.

Tabela 5.61

Właściwości fizykochemiczne frakcji olejowo-  
smołowej z pirolizy odpadów tekstylnych

Parametr	Wartość
wartość opałowa	21,811 MJ/kg
ciepło spalania	23,463 MJ/kg
lepkość	25 °C = 0,0126 Pa s 40 °C = 0,0079 Pa s
temperatura zapłonu	78 °C
gęstość	1,029 g/cm <sup>3</sup>
zawartość popiołu	0,78% <sub>mas.</sub>

We frakcji olejowo-smołowej obecne były również proste związki aromatyczne (benzen, toluen), charakterystyczne dla procesu wtórnego koksowania, który również zachodzi w reaktorze pirolizy. W wyniku analiz nie stwierdzono znaczącej obecności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w produkcie olejowo-smołowym.

W tabeli 5.62 przedstawiono podstawową charakterystykę jakościową karbonizatu uzyskanego w wyniku pirolizy odpadów tekstylnych.

Tabela 5.62

Właściwości fizykochemiczne karbonizatu  
z odpadów tekstylnych

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
zawartość wilgoci	W <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	3,5
zawartość popiołu	A <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	6,0
zawartość części lotnych	V <sup>dar</sup>	% <sub>mas.</sub>	4,79
wartość opałowa	Q <sub>i</sub> <sup>a</sup>	J/g	29 854
zawartość węgla	C <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	78,9
zawartość wodoru	H <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	1,95
zawartość azotu	N <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	4,15
zawartość siarki całkowitej	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	0,15
zawartość tlenu	O <sub>d</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	8,90
gęstość nasypowa	ρ <sub>n</sub>	g/cm <sup>3</sup>	0,084
gęstość rzeczywista	ρ	g/cm <sup>3</sup>	1,605
powierzchnia właściwa	S <sub>BET</sub>	m <sup>2</sup> /g	7,32

Wytworzony z odpadów tekstylnych karbonizat charakteryzował się niską zawartością frakcji mineralnej (popiołu) i bardzo niską zawartością części lotnych, co świadczy o praktycznie zupełnym odgazowaniu przetwarzanego odpadu. Jego właściwości (w tym wstępnie utworzona struktura porowata) pozwalały przypuszczać, że może on stać się potencjalnym prekursorem adsorbentów węglowych. Dla zweryfikowania tych przypuszczeń poddano go zatem testom aktywacji fizycznej.

## 5.8.2. Badania aktywacji fizycznej karbonizatu z odpadów tekstylnych

Badania aktywacji fizycznej karbonizatu z odpadów tekstylnych przeprowadzono przy wykorzystaniu instalacji eksperymentalnej opisanej w rozdziale 5.3.1. Aktywacja karbonizatu została przeprowadzona w dwóch wariantach – z zastosowaniem CO<sub>2</sub> oraz z użyciem pary wodnej jako czynnika aktywującego. Oba eksperymenty przebiegały bardzo podobnie. Próbką karbonizatu o masie 60 g była umieszczona na dnie sitowym w retorcie stalowej o średnicy wewnętrznej 55 mm. Wysokość złoża materiału poddawanego aktywacji wynosiła około 30 cm. Przepływ azotu (gdzie występował) odbywał się z natężeniem 2,08 cm<sup>3</sup>/s, natomiast przepływ ditlenku węgla w trakcie aktywacji wyniósł 1,67 cm<sup>3</sup>/s. Aktywację parą wodną prowadzono w ten sposób, że pod dno sitowe z próbką karbonizatu doprowadzano (po osiągnięciu założonej temperatury konwersji) wodę destylowaną z natężeniem dozowania wynoszącym 0,07 cm<sup>3</sup>/s, która natychmiast po kontakcie z gorącym dnem retorty odparowywała, a wytworzona para przepływała przez złożę materiału poddawanego przeróbce.

Retortę stalową z próbką karbonizatu umieszczano w piecu, uruchamiano przepływ azotu z przyjętym natężeniem przepływu i rozpoczynano ogrzewanie próbki z szybkością przyrostu temperatury wynoszącą 0,33 K/s (20 K/min) aż do osiągnięcia temperatury 873 K, w której próbka była przetrzymywana przez 900 s. Następnie próbka karbonizatu była nagrzewana z szybkością 0,05 K/s (3 K/min) do temperatury 1173 K (przy wciąż utrzymywanym przepływie azotu), po osiągnięciu której uruchamiano przepływ czynnika aktywującego (CO<sub>2</sub> lub H<sub>2</sub>O), odcinając jednocześnie przepływ azotu. Aktywacja ditlenkiem węgla odbywała się przez dwie godziny, natomiast parą wodną – przez jedną. Po zakończeniu aktywacji odcinano dopływ czynnika aktywującego, uruchamiając jednocześnie przepływ azotu. Retortę wyjęto z pieca w celu wychłodzenia próbki produktu przy stałym przepływie azotu utrzymywanym aż do osiągnięcia przez próbkę temperatury otoczenia.

Masa uzyskanego adsorbentu węglowego po procesie aktywacji karbonizatu z odpadów tekstylnych ditlenkiem węgla wyniosła 38,5 g (64,2%<sub>mas.</sub>), a więc tzw. stopień wypału był równy 35,8%<sub>mas.</sub>. W przypadku aktywacji karbonizatu z odpadów tekstylnych parą wodną uzyskano 12,5 g (20,7%<sub>mas.</sub>) adsorbentu węglowego, więc stopień wypału substancji węglowej karbonizatu wyniósł 79,3%<sub>mas.</sub>.

W tabeli 5.63 przedstawiono podstawową charakterystykę fizykochemiczną adsorbentów węglowych wytworzonych w opisanych wyżej testach aktywacji.

Tabela 5.63

Podstawowe właściwości fizykochemiczne adsorbentów węglowych  
z odpadów tekstylnych

Parametr	Jednostka	Adsorbent węglowy (CO <sub>2</sub> )	Adsorbent węglowy (H <sub>2</sub> O)
zawartość wilgoci, W <sup>a</sup>	% <sub>mas.</sub>	2,8	1,3
zawartość popiołu, A <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	10,9	32,9
zawartość części lotnych, V <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	1,40	0,96
zawartość węgla, C <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	84,10	62,5
zawartość wodoru, H <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	0,70	0,46
zawartość azotu, N <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	2,30	0,91
zawartość siarki, S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	% <sub>mas.</sub>	1,00	0,79
gęstość rzeczywista, ρ	g/cm <sup>3</sup>	2,139	2,547
powierzchnia właściwa, S <sub>BET</sub>	m <sup>2</sup> /g	487,31	973,59

Proces aktywacji karbonizatu z odpadów tekstylnych, przeprowadzony zarówno przy wykorzystaniu CO<sub>2</sub>, jak i pary wodnej, pozwolił na otrzymanie adsorbentów węglowych o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, na co wskazuje wielkość powierzchni właściwej tych materiałów. Trzeba jednak przyznać, że w obydwu przypadkach przyjęte czasy aktywacji nie były optymalne. Jeśli chodzi o aktywację z użyciem CO<sub>2</sub>, czas ten był nieco za krótki, na co wskazują trochę zbyt niski stopień wypału (35,8%<sub>mas.</sub>) i wciąż relatywnie niska zawartość popiołu w wytworzonym adsorbencie. Z kolei w trakcie aktywacji parą wodną uzyskano jedynie 12,5 g produktu, a stopień konwersji substancji węglowej był bliski 80%<sub>mas.</sub>, przez co adsorbent charakteryzował się bardzo wysoką zawartością popiołu (32,9%<sub>mas.</sub>), tak więc czas aktywacji karbonizatu parą wodną był zbyt długi. Zazwyczaj w praktyce uzyski masowe adsorbentów węglowych w odniesieniu do karbonizatu jako prekursora w przypadku aktywacji fizycznej mieszczą się w przedziale 40÷60%<sub>mas.</sub>. Niemniej jednak przeprowadzone eksperymenty wykazały, że uzyskano adsorbenty o relatywnie dużych powierzchniach właściwych, a więc eksperymentalnie potwierdzono, że wytwarzanie adsorbentów z odpadów tekstylnych jest technicznie możliwe. Ze względu na bardzo niską gęstość nasypową i wytrzymałość mechaniczną tych materiałów ich ewentualne zastosowanie w praktyce może sprowadzać się jedynie do aplikacji w formie pylistej. Ponieważ są to materiały uzyskiwane z odpadów, w grę wchodzi jedynie takie zastosowania jak adsorpcyjne oczyszczanie ścieków, bądź też oczyszczanie gazów procesowych z zastosowaniem techniki wtrysku adsorbentu do strumienia gazu.



## 6. PODSUMOWANIE

Piroliza odpadów może być uznana za jedno z wielu ogniw łańcucha działań z zakresu gospodarki o obiegu zamkniętym. Umożliwia ona przetworzenie niektórych surowców odpadowych na nowe produkty, które mogą cechować się interesującymi właściwościami użytkowymi. Odnosi się to zarówno do uzyskiwanej w wyniku pirolizy odpadów frakcji ciekłej (olejowo-smołowej), jak i do produktów stałych (karbonizatów), które stanowiły główny przedmiot niniejszej monografii. Przedstawione wyniki badań własnych nad wykorzystaniem pirolizy do przetwarzania rozmaitych rodzajów odpadów pozwalają na sformułowanie rekomendacji odnośnie do potencjalnych sposobów wykorzystania różnych karbonizatów otrzymywanych z materiałów odpadowych. Rekomendacje te przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1

Potencjalne sposoby uytliarnego wykorzystania karbonizatów z odpadów

Rodzaj odpadu	Sposób wykorzystania karbonizatu	Zgodność z ideą GOZ
osady ściekowe z biologicznego oczyszczania ścieków	<ul style="list-style-type: none"> <li>- substytut kokсів aktywnych (adsorpcja i kataliza w fazie gazowej; adsorpcja SO<sub>2</sub>; katalityczny rozkład NO<sub>x</sub>)</li> <li>- składnik koksu metalurgicznego (w wyniku kopirolizy osadów z węglem)</li> </ul>	+
zużyte opony samochodowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>- adsorbenty węglowe (adsorpcyjne oczyszczanie wybranych rodzajów ścieków przemysłowych, chemisorpcyjne usuwanie rtęci ze spalin)</li> <li>- zastępnik części koksu węglowego w procesie spiekania rud żelaza</li> <li>- substytut sadzy</li> </ul>	+
odpadowe drewno impregnowane olejem kreoizotowym	<ul style="list-style-type: none"> <li>- węgiel drzewny do zastosowań niespożywczych (np. reduktor w procesach metalurgicznych, tani sorbent)</li> <li>- prekursor adsorbentów węglowych</li> <li>- komponent niskoemisyjnych paliw formowanych</li> </ul>	+
odpady komunalne	<i>karbonizaty nie spełniają kryteriów jakościowych umożliwiających ich uytliarne wykorzystanie</i>	-
paliwa z odpadów (paliwa alternatywne, RDF, SRF)	<i>karbonizaty nie spełniają kryteriów jakościowych umożliwiających ich uytliarne wykorzystanie</i>	-
ASR (lekka frakcja z mechanicznej rozbiórki samochodów)	<i>karbonizaty nie spełniają kryteriów jakościowych umożliwiających ich uytliarne wykorzystanie</i>	-
zużyte jonity	<ul style="list-style-type: none"> <li>- prekursor adsorbentów węglowych</li> <li>- składnik koksu metalurgicznego (w wyniku kopirolizy zużytych jonitów z węglem)</li> </ul>	+
odpady tekstylne	<ul style="list-style-type: none"> <li>- prekursor adsorbentów węglowych</li> </ul>	+

Zgodnie z oczekiwaniami popartymi wynikami wielu badań można stwierdzić, że wieloskładnikowe, niehomogeniczne odpady (np. zmieszane odpady komunalne, uzyskiwane z nich w procesie przeróbki mechanicznej paliwa alternatywne, czy też lekka frakcja z mechanicznej rozbiórki samochodów) nie pozwalają na uzyskanie w wyniku ich pirolizy użytecznych karbonizatów. Karbonizaty te cechują się niską jakością, powodowaną głównie dużą zawartością frakcji mineralnej i metali, a także niehomogenicznością składu substancji węglowej, wynikającą z różnorodności właściwości substancji organicznych występujących w poddawanych konwersji zmieszanych odpadach. Piroliza takich odpadów może mieć zatem uzasadnienie w przypadku, kiedy jej zasadniczym celem jest produkcja frakcji olejowo-smołowych, bądź też palnego gazu.

Odpady o jednorodnym składzie (cechujące się dużym stopniem homogeniczności) pozwalają na wytwarzanie przez zastosowanie procesu pirolizy karbonizatów charakteryzujących się przewidywalnymi parametrami jakościowymi. Odnosi się to w szczególności do zużytych opon samochodowych i odpadowego drewna impregnowanego olejem kreozotowym, choć w grupie tej mogą się znaleźć także odpadowe jonity i odpady tekstylne. Te rodzaje odpadów pozwalają na uzyskiwanie w procesie pirolizy karbonizatów cechujących się dużym potencjałem utylitarnym. W nieco mniejszym stopniu dotyczy to osadów ściekowych, które ze względu na swoje właściwości umożliwiają wytwarzanie w procesie pirolizy materiałów mineralno-węglowych, ale i te (co wykazano w badaniach) mogą znaleźć użytkowe zastosowanie, przede wszystkim w adsorpcyjnych i katalitycznych procesach realizowanych w fazie gazowej.

W ogólnym ujęciu idea gospodarki o obiegu zamkniętym polega na maksymalizacji stopnia wykorzystania odpadów przez zwiększanie poziomu recyklingu i ich ponownego użycia. W idealnym (utopijnym) przypadku recykling ten powinien wynosić  $100\%_{\text{mas.}}$ . W rzeczywistości jest to oczywiście niemożliwe. Doświadczenia krajów wysokorozwiniętych gospodarczo jednoznacznie wskazują na to, że współczesny kompleksowy system gospodarki odpadami powinien uwzględniać zastosowanie metod ich termicznego przekształcania, bez których nie da się zagospodarować całego strumienia odpadów wytwarzanych przez społeczeństwa. Również w realiach polskich dostrzega się coraz częściej, że bez powiększenia udziału termicznego przekształcania odpadów wśród innych sposobów ich zagospodarowania nie uda się domknąć bilansu gospodarki wieloma grupami odpadów.

W przypadku wielu odpadów nie jest możliwe ich ponowne wykorzystanie do wytworzenia produktu o pierwotnych cechach użytkowych. Bez wątpienia pewna część odpadów zawsze będzie musiała być poddawana procesowi odzysku energii z zastosowaniem różnych metod termicznych. Spalanie ma pośród tych metod

niekwestionowaną pozycję lidera i jest niemal pewne, że metoda ta również w przyszłości pozostanie najbardziej popularną wśród pozostałych termicznych sposobów unieszkodliwiania odpadów – pirolizy, zgazowania, czy też technik plazmowych. Jedynie piroliza może być bez żadnych wątpliwości uznana za metodę termicznej konwersji odpadów, która wpisuje się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym. Tylko ona umożliwia wytwarzanie z wybranych rodzajów odpadów użytkowych produktów mogących znaleźć liczne praktyczne zastosowania, z których dużą część przedstawiono w niniejszej monografii.

W każdym konkretnym przypadku, kiedy brana jest pod uwagę możliwość zastosowania pirolizy do termicznego przetwarzania wybranych rodzajów odpadów w celu wytworzenia użytkowych produktów, konieczne jest przeprowadzenie szczegółowych analiz jakości tych odpadów oraz sporządzenie prognoz jej zmian w możliwie długim okresie. Decyzja o podjęciu produkcji użytecznych wyrobów przez poddanie odpadów procesowi pirolizy wymaga praktycznie w każdym przypadku przeprowadzenia specjalnych badań procesu konwersji beztlenowej, najkorzystniej w możliwie dużej skali. Również ewentualne dalsze konieczne procesy przerobcze frakcji ciekłej lub karbonizatu powinny być szczegółowo przebadane w specjalistycznych laboratoriach, aby uzyskać precyzyjne wytyczne dla realizacji procesu w warunkach przemysłowych. Powiększanie skali w przypadku pirolizy odpadów jest zagadnieniem trudnym, a przy założeniu, że w jej wyniku mają powstać produkty o określonych właściwościach, bez badań przemysłowych i prac rozwojowych jest ono praktycznie niewykonalne.

Przed podjęciem decyzji o realizacji konwersji odpadów z zastosowaniem pirolizy konieczne jest przeprowadzenie pogłębionych analiz techniczno-prawno-ekonomicznych, w wyniku których będzie można stwierdzić, czy rozważany wariant technologiczny pirolizy jest rozwiązaniem optymalnym przy określonych, ściśle zdefiniowanych uwarunkowaniach (tzn. rodzaj odpadu, cel przeróbki, lokalizacja instalacji, koszt inwestycji, uwarunkowania środowiskowe etc.).

Mimo że piroliza niektórych rodzajów odpadów może pozwolić na wytwarzanie produktów o interesujących cechach użytkowych i wpisać się tym samym w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym, to jednak najprawdopodobniej pozostanie ona niszową metodą termicznej konwersji, uzupełniającą jedynie w niewielkim stopniu system kompleksowej gospodarki odpadami. Jej praktyczne zastosowanie nastąpi przede wszystkim w rozwiązaniach charakteryzujących się niedużymi zdolnościami przerobowymi. Obserwuje się to obecnie w kraju, głównie dzięki rozwojowi małoskalowych instalacji pirolizy zużytych opon samochodowych. Są one uruchamiane przede wszystkim dla produkcji użytkowej frakcji ciekłej (paliwa), ale intensyfikowane są działania zmierzające do poprawy jakości wytwarzanego karbonizatu i jego wykorzystania w charakterze zastępnika komercyjnej sadzy. Jest

to przykładem konwersji odpadów z zastosowaniem procesu pirolizy do produkcji użytkowych materiałów, w pełni spójnym z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- 1 [https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy\\_pl](https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy_pl) (dostęp 14.12.2018).
- 2 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*, 23, 2013, s. 179-213.
- 3 Ioannidou O., Zabanitout A.: Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 2007, s. 1966-2005.
- 4 Boulding K.E.: The economics of the coming spaceship earth. Opublikowane w Jarrett H. (Ed.), *Environmental Quality in a Growing Economy. Resources for the Future*. Johns Hopkins University Press, Baltimore, MD, 1966, s. 3-14.
- 5 <http://www.green-projects.pl/gospodarka-w-obiegu-zamknietym-pozytywna-dla-klimatu/> (dostęp 14.12.2018).
- 6 Grzymała Z.: Droga ku gospodarce o obiegu zamkniętym. *Przegląd Komunalny*, 3(134)/2017, s. 53.
- 7 Factsheet: an ambitious EU circular economy package – [www.ec.europa.eu/commission/sites/beta-political/files/circular-economy-factsheet-general\\_en.pdf](http://www.ec.europa.eu/commission/sites/beta-political/files/circular-economy-factsheet-general_en.pdf) (dostęp 19.10.2018).
- 8 Allwood J.M.: Squaring the Circular Economy: The role of recycling within a hierarchy of material management strategies. *Handbook of Recycling*, 2014, s. 445-477.
- 9 Dżiczek M.: Powstanie mapa drogowa dla gospodarki o obiegu zamkniętym. *Przegląd Komunalny*, 3(134)/2017, s. 54-56.
- 10 Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E.: Nowe trendy w wykorzystaniu fosforytów w rolnictwie. *Postępy Nauk Rolniczych*, nr 3/2011, s. 57-66.
- 11 Wzorek Z.: Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych. Monografia 356, Seria Inżynieria i Technologia Chemiczna, Politechnika Krakowska, Kraków 2008.
- 12 Tarko B., Gorazda K., Wzorek Z., Nowak A.K., Kowalski Z., Kulczycka J., Henclik A.: Ekstrakcja fosforu z popiołów przemysłowych po termicznej utylizacji osadów ściekowych. *Przemysł Chemiczny*, 93/6, 2014, s. 1041-1044.
- 13 <https://www.euractiv.pl/section/energia-i-srodowisko/news/nowe-poziomy-recyklingu-zaakceptowane-unie-europejska-circular-economy/> (dostęp 14.12.2018).
- 14 Skorwider M.: Preferencje zakupowe papierni w sytuacji globalnej nadpodaży makulatury. Wpływ jakości materiału na pozycję negocjacyjną sprzedawcy makulatury. *Racjonalizacja gospodarki odpadami w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym. Materiały pokonferencyjne, PIE*, 2018, s. 12.
- 15 Jaworski T.J., Grochowska S.: Gospodarka Obiegu Zamkniętego – kryteria osiągnięcia i perspektywa wdrożenia w Polsce. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 19/4, 2017, s. 13-22.
- 16 Breeze P.: *Energy from Waste*. Academic Press, 2018.
- 17 Meyer, L.O., Schulte K.: CFRP-Recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials. *Journal of Composite Materials*, 43 (9), 2009, s. 1121-1132.

- 18 Giorgini L., Benelli T.: Pyrolysis as a way to close a CFRP life cycle: carbon fibers recovery and their use as feedstock for a new composite production. *AIP Conference Proceedings*, 1599 (1), 2014, s. 354-357.
- 19 Onwudili J.A., Miskolczi N., Nagy T., Lipóczy G: Recovery of glass fibre and carbon fibres from reinforced thermosets by batch pyrolysis and investigation of fibre re-using as reinforcement in LDPE matrix. *Composites Part B: Engineering*, 91, 2016, s. 154-161.
- 20 Zabaniotou A., Rovas D., Libutti A., Monteleone M.: Boosting circular economy and closing the loop in agriculture: Case study of a small-scale pyrolysis-biochar based system integrated in an olive farm in symbiosis with an olive mill. *Environmental Development*, 14, 2015, s. 22-36.
- 21 Rentizelas A., Shpakova A., Masek O.: Designing an optimised supply network for sustainable conversion of waste agricultural plastics into higher value products. *Journal of Cleaner Production*, 189, 2018, s. 683-700.
- 22 Canopoli L., Fidalgo B., Coulon F., Wagland S.T.: Physico-chemical properties of excavated plastic from landfill mining and current recycling routes. *Waste Management*, 76, 2018, s. 55-67.
- 23 Volpe R., Bermudez Menendez J.M., Ramirez Reina T., Messineo A, Millan M.: Evolution of chars during slow pyrolysis of citrus waste. *Fuel Processing Technology*, 158, 2017, 255-263.
- 24 Antoniou N., Zabaniotou A.: Experimental proof of concept for a sustainable End of Life Tyres pyrolysis with energy and porous materials production. *Journal of Cleaner Production*, 101, 2015, s. 323-336.
- 25 Antoniou N., Zabaniotou A.: Re-designing a viable ELTs depolymerization in circular economy: Pyrolysis prototype demonstration at TRL 7, with energy optimization and carbonaceous materials production. *Journal of Cleaner Production*, 174, 2018, s. 74-86.
- 26 Jaria G., Silva C.P., Oliveira J.A.B.P., Santos S.M., Gil M.V., Otero M., Calisto V., Esteves V.I.: Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water – A full factorial design. *Journal of Hazardous Materials* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.053>.
- 27 Jaria G., Silva C.P., Ferreira C.I.A., Otero M, Calisto V.: Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. *Journal of Environmental Management*, 188, 2017, s. 203-211.
- 28 Zabaniotou A., Kamaterou P., Kachrimanidou V., Vlysidis A., Koutinas A.: Taking a reflexive TRL3-4 approach to sustainable use of sunflower meal for the transition from a mono-process pathway to a cascade biorefinery in the context of Circular Bioeconomy. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2018, s. 4119-4129.
- 29 Monlau F., Francavilla M., Sambusiti C., Antoniou N., Solhy A., Libutti A., Zabaniotou A., Barakat A., Monteleone M.: Toward a functional integration of anaerobic digestion and pyrolysis for a sustainable resource management. Comparison between solid-digestate and its derived pyrochar as soil amendment. *Applied Energy*, 169, 2016, s. 652-662.
- 30 Szpilewicz A.: *Półspalanie i zgazowanie paliw*. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1969.
- 31 Ściążko M.: *Modele klasyfikacji węgla w ujęciu termodynamicznym i kinetycznym*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2010.
- 32 Tokarski J. (red.): *Słownik wyrazów obcych*. PWN, Warszawa 1972.
- 33 Chodkowski J. i in.: *Mały Słownik Chemiczny*. Wyd. III, Wiedza Powszechna, Warszawa 1971.
- 34 Marsh H.: Structure in carbons. *Carbon and Coal Gasification*. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, No.105, 1986, s. 27-56.
- 35 Pająk T.: Termiczna utylizacja odpadów komunalnych jako element współczesnej kompleksowej gospodarki odpadami. *Przegląd Komunalny*, 3, 1998, s. 17-40.

- 36 Pająk T.: Quasi-pirolityczne technologie spalania odpadów komunalnych. Materiały konferencyjne I Międzynarodowej Konferencji „Paliwa z odpadów”, Ustroń 1997.
- 37 Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S.: Procesy termiczne utylizacji odpadów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
- 38 Liu Y., Li K., Guo J., Xu Z.: Impact of the operating conditions on the derived products and the reaction mechanism in vacuum pyrolysis treatment of the organic material in waste integrated circuits. *Journal of Cleaner Production*, 197, 2018, s. 1488-1497.
- 39 Siddiqui M.N., Redhwi H.H., Antonakou E.V., Achilias D.S.: Pyrolysis mechanism and thermal degradation kinetics of poly(bisphenol A carbonate)-based polymers originating in waste electric and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 2018, s. 123-133.
- 40 Kubica K.: Termochemiczne przemiany substancji organicznej węgla w procesie jego spalania w złożu stacjonarnym. *Karbo*, 9, 2000, s. 291-300.
- 41 Kubica K.: Badania wpływu katalizatorów typu DESONOX na przemiany substancji organicznej paliw stałych w procesie ich spalania w złożu stacjonarnym. Sprawozdanie IChPW, nr 1.35/2001 (niepublikowane).
- 42 Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. Praca zbiorowa pod redakcją M. Ściążko i H. Zielińskiego. IChPW, IGSMiE PAN, Zabrze – Kraków 2003.
- 43 Chiang H.-L., Chao Ch.-G., Chang C.Y., Wang C.F., Chiang P.C.: Residue characteristics and pore development of petrochemical industry sludge pyrolysis. *Water Research*, 35, 18, 2001, s. 4331-4338.
- 44 Xu F., Wang B., Yang D., Ming X., Jiang Y., Hao J., Qiao Y., Tian Y.: TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire. *Energy Conversion and Management*, 175, 2018, s. 288-297.
- 45 Chen R., Li Q., Zhang Z., Xu X., Zhang D.: Pyrolysis kinetics and mechanism of typical industrial non-tyre rubber wastes by peak-differentiating analysis and multi kinetics methods. *Fuel*, 235, 1, 2019, s. 1224-1237.
- 46 Huang J., Li X., Zeng G., Cheng X., Wang D.: Thermal decomposition mechanisms of poly(vinyl chloride): A computational study. *Waste Management*, 76, 2018, s. 483-496.
- 47 Nadziakiewicz J.: Spalanie stałych substancji odpadowych. Wydawnictwo Gnome, Katowice 2001.
- 48 Stock T., Weigel H., Stadtmüller J., Hoffelner W.: Waste to energy. The concept of integrated waste pyrolysis. *Waste Management World*, November-December, 2001, s. 66-70.
- 49 Stelmach S.: Wpływ warunków pirolizy na wybrane parametry struktury wewnętrznej karbonizatów z osadów ściekowych. Praca doktorska. Politechnika Śląska. Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, 2004.
- 50 Kim S.: Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe. *Waste Management*, 21, 7, 2001, s. 609-616.
- 51 Aylon E., Callen M.S., Lopez J.M., Mastral A.M., Murillo R., Navarro M.V., Stelmach S.: Assessment of tire devolatilization kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 2005, s. 259-264.
- 52 Miranda R., Sosa-Blanco C., Bustos-Martínez D., Vasile C.: Pyrolysis of textile wastes: I. Kinetics and yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 2, 2007, s. 489-495.
- 53 Chhabraa,b V., Shastria Y., Bhattacharyab S.: Kinetics of pyrolysis of mixed municipal solid waste - a review. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 2016, s. 513-527.
- 54 White J.E., Catallo W.J., Legendre B.L.: Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 1, 2011, s. 1-33.
- 55 Koufopoulos C.A., Lucchesi A., Maschio G.: Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67, 1, 1989, s. 75-84.

- 56 Koufopoulos C.A., Papayannakos N., Maschio G., Lucchesi A.: Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 4, 1991, s. 907-915.
- 57 Babu B.V., Chaurasia A.S.: Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. *Energy Conversion and Management*, 45, 9-10, 2004, s. 1297-1327.
- 58 Grieco E., Baldi G.: Analysis and modelling of wood pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 66, 4, 2011, s. 650-660.
- 59 Peters B., Bruch Ch.: Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 2003, s. 233-250.
- 60 Avenell Ch.S., Sainz-Diaz C.I., Griffiths A.J.: Solid waste pyrolysis in a pilot-scale batch pyrolyser. *Fuel*, 75, 10, 1996, s. 1167-1174.
- 61 Horne P.A., Williams P.T.: Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75, 9, 1996, s. 1051-1059.
- 62 Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E.: Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*, 75, 5, 1996, s. 545-550.
- 63 Surup G.R., Foppe M., Schubert D., Deike R., Heidelmann M., Timko M.T., Trubetskaya A.: The effect of feedstock origin and temperature on the structure and reactivity of char from pyrolysis at 1300–2800 °C. *Fuel*, 235, 2019, s. 306-316.
- 64 Restuccia F., Mašek O., Hadden R.M., Rein G.: Quantifying self-heating ignition of biochar as a function of feedstock and the pyrolysis reactor temperature. *Fuel*, 236, 2019, s. 201-213.
- 65 Bridgwater A.V.: Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 1-2, 1999, s. 3-22.
- 66 Bridgwater A.V.: Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 2012, s. 68-94.
- 67 Ściążko M., Sobolewski A., Śliwa J., Polaczek J.: Utylizacja odpadowych tworzyw sztucznych w przemyśle koksoowniczym. Materiały konferencyjne „Spalanie odpadów – technologie i problemy”, Szczyrk 1997.
- 68 Blazso M.: Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39, 1, 1997, s. 1-25.
- 69 Cozzani V., Petarca L., Tognotti L.: Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach. *Fuel*, 74, 6, 1995, s. 903-912.
- 70 Efika E.C., Onwudili J.A., Williams P.T.: Products from the high temperature pyrolysis of RDF at slow and rapid heating rates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 2015, s. 14-22.
- 71 Manyà J.J., García-Ceballos F., Azuara M., Latorre N., Royo C.: Pyrolysis and char reactivity of a poor-quality refuse-derived fuel (RDF) from municipal solid waste. *Fuel Processing Technology*, 140, 2015, s. 276-284.
- 72 Aluri S., Syed A., Flick D.W., Muzzy J.D., Sievers C., Agrawal P.K.: Pyrolysis and gasification studies of model refuse derived fuel (RDF) using thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, 179, 2018, s. 154-166.
- 73 [www.standardgas.co.uk](http://www.standardgas.co.uk) (dostęp 19.10.2018).
- 74 [www.btg-btl.com/en/company/projects/malaysia](http://www.btg-btl.com/en/company/projects/malaysia) (dostęp 19.10.2018).
- 75 [www.btg-btl.com/en/company/projects/empyro](http://www.btg-btl.com/en/company/projects/empyro) (dostęp 19.10.2018).
- 76 [www.fortum.com/about-us/our-company/our-energy-production/our-power-plants/joensuu-chp-plant](http://www.fortum.com/about-us/our-company/our-energy-production/our-power-plants/joensuu-chp-plant) (dostęp 19.10.2018).
- 77 [www.ensyn.com/uploads/6/9/7/8/69787119/us\\_department\\_of\\_energy\\_bioeconomy\\_2017\\_washington\\_dc\\_july\\_11\\_2017.pdf](http://www.ensyn.com/uploads/6/9/7/8/69787119/us_department_of_energy_bioeconomy_2017_washington_dc_july_11_2017.pdf) (dostęp 19.10.2018).
- 78 [www.energy.gov/sites/prod/files/2017/10/f38/jacobs\\_bioeconomy\\_2017.pdf](http://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/10/f38/jacobs_bioeconomy_2017.pdf) (dostęp 19.10.2018).
- 79 [www.ensyn.com/licensed-production.html](http://www.ensyn.com/licensed-production.html) (dostęp 19.10.2018).
- 80 [www.bioliq.de/english/index.php](http://www.bioliq.de/english/index.php) (dostęp 19.10.2018).



- 81 [www.okadora.co.jp](http://www.okadora.co.jp) (dostęp 19.10.2018).
- 82 [www.reoil.pl](http://www.reoil.pl) (dostęp 19.10.2018).
- 83 Hays D., Patric J.W., Walker A.: Pore structure development during coal carbonization. 1. Behaviour of single coals. *Fuel*, 55, 1976, s. 297-302.
- 84 Thomas K.M.: Coal structure. *Carbon and Coal Gasification*. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, No.105, 1986, s. 57-92.
- 85 Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemienińska T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure&Applied Chemistry*, 57, 1985, s. 603-619.
- 86 Wigmans T.: Fundamentals and practical implications of activated carbon production by partial gasification of carbonaceous materials. *Carbon and Coal Gasification*. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, No.105, 1986, s. 559-599.
- 87 Henning K.-D., Degel J.: Kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel in Technik und Umweltschutz. Seminar Aktivkohlen in Technik und Umweltschutz der Technischen Akademie Wuppertal. 28-29 November 1989, Wuppertal, 12-13 November 1991, Nürnberg.
- 88 IHS Markit: Global Trade Atlas: Global Import/Export Commodity Trade Data.
- 89 Izquierdo M.T., Rubio B., Mayoral C., Andrés J.M.: Low cost coal-based carbons for combined SO<sub>2</sub> and NO removal from exhaust gas. *Fuel*, 82, 2003, s. 147-151.
- 90 Tsuji K., Shiraishi I.: Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke. 2. Process applications and performance of activated coke. *Fuel*, 76, 1997, s. 555-560.
- 91 Olson D.G., Tsuji K., Shiraishi I.: The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process. *Fuel Processing Technology*, 65-66, 2000, s. 393-405.
- 92 Tsuji K., Shiraishi I.: Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke. 1. Activity of activated coke. *Fuel*, 76, 1997, s. 549-553.
- 93 Materiały informacyjne firmy Bergbau-Forschung: Bergbau-Forschung aktiv im Umweltschutz.
- 94 Roskill. Activated Carbon: Global Industry, Markets and Outlook to 2025. 2017.
- 95 Southern Environmental, INC. [www.southernenvironmental.com](http://www.southernenvironmental.com) (dostęp 19.10.2018).
- 96 Kielcew N.W.: Podstawy techniki adsorpcyjnej. WNT, Warszawa 1980.
- 97 Burmistrz P., Karcz A., Sobolewski A., Ściążko M.: Zastosowanie odpadowego pyłu koksowego z technologii suchego chłodzenia koksu jako substytutu pylistych węgli aktywnych. Materiały konferencyjne „Węgiel Aktywny w Ochronie Środowiska”, Wyd. Pol. Częstochowskiej, 1998.
- 98 Dębowski Z., Lach J.: Krajowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych stosujące węgle aktywne. Materiały konferencyjne „Węgiel Aktywny w Ochronie Środowiska i Przemysłu”, Wyd. Pol. Częstochowskiej, 2004.
- 99 Solisio C., Lodi A., Del Borghi M.: Treatment of effluent containing micropollutants by means of activated carbon. *Waste Management*, 21, 2001, s. 33-40.
- 100 Bratek W., Bratek K., Kulażyński M.: The utilization of waste ion exchange resin in environmental protection. *Fuel Processing Technology*, 77-78, 2002, s. 431-436.
- 101 Sainz-Diaz C.I., Griffiths A.J.: Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. *Fuel*, 79, 2000, s. 1863-1871.
- 102 Oh G.H., Park Ch.R.: Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 81, 2002, s. 327-336.
- 103 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. *Journal of Chemistry of the United Arab Republic*, 3, 1960, s. 11-22.
- 104 László K., Bóta A., Nagy L.G.: Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. *Carbon*, 35, 1997, s. 593-598.

- 105 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, 1995, s. 467-472.
- 106 Lu G.Q., Do D.D.: Preparation of economical sorbents for SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal using coal washery reject. *Carbon*, 29, 1991, s. 207-213.
- 107 Skalmowski K. i in.: *Poradnik gospodarowania odpadami*. VERLAG DASHÖFER Sp. z o.o., tom III, 2001.
- 108 *Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge*. Scientific and technical sub-component report, European Commission, 23 October, 2001.
- 109 Miksch K.: *Biotechnologia środowiskowa, cz. I*. Fundacja Ekologiczna „Silesia”, Katowice 1995.
- 110 Miksch K. (red.): *Biotechnologia ścieków*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- 111 Koziorowski B.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. WNT, Warszawa 1980.
- 112 Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M.: *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. PZTiTS, Poznań 1997.
- 113 Syed-Hassan S.S.A., Yi W., Song H., Sheng S., Jun X.: Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 2017, s. 888-913.
- 114 Rogers H.R.: Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment*, 185, 1996, s. 3-26.
- 115 Klöpffer W.: Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part V. Anthropogenic chemicals in sewage sludge. *Chemosphere*, 33, 1996, s. 1067-1081.
- 116 Stevens J.L., Green N.J.L., Bowater R.J., Jones K.C.: Interlaboratory comparison exercise for the analysis of PCDD/Fs in samples of digested sewage sludge. *Chemosphere*, 45, 2001, s. 1139-1150.
- 117 Nowak D.: Zagrożenia wynikające z obecności grzybów w osadach ściekowych. *Przegląd Komunalny*, 2, s. 1999, 93-94.
- 118 Oleniacz R., Mazur M., Bogacki M.: Emisja zanieczyszczeń podczas składowania i termicznej utylizacji osadów ściekowych z przemysłu koksochemicznego. *Materiały III Międzynarodowej Konferencji „Spalanie odpadów – technologie i problemy”*, s. 299-308, Szczyrk 1997.
- 119 Werther J., Ogada T.: Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25, 1999, s. 55-116.
- 120 Monzó J., Payá J., Borrachero M.V., Girbés I.: Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, 23, 2003, s. 373-381.
- 121 Cenni R., Janisch B., Spliethoff H., Hein K.R.G.: Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material. *Waste Management*, 21, 2001, s. 17-31.
- 122 Solmaz S.: Thermische Entsorgung von Klärschlämmen. *Korrespondenz Abwasser*, 10, 1998, s. 1886-1899.
- 123 [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/sewage\\_sludge\\_management\\_in\\_germany.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/sewage_sludge_management_in_germany.pdf) (dostęp 15.12.2018).
- 124 *Ochrona Środowiska 2016*. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2016.
- 125 *Krajowy Program oczyszczania ścieków komunalnych (piąta aktualizacja)*, 2017.
- 126 *Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2022*, Warszawa 2016.
- 127 Jankowska H., Świątkowski A., Choma J.: *Węgiel aktywny*. WNT, Warszawa 1985.
- 128 Paderewski M.L.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa 1999.
- 129 Allen T.: *Particle size measurement*. Powder Technology Series. Chapman and Hall Ltd, London 1968.
- 130 Young D.M., Crowell A.D.: *Physical adsorption of gases*. Butterworths, London 1962.

- 131 de Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., van den Heuvel A., Osinga Th.J.: The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21, 1966, s. 405-414.
- 132 Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *The Journal of the American Chemical Society*, 73, 1951, s. 373-380.
- 133 Sing K.: The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. Review. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 2001, s. 3-9.
- 134 Kielcew N.W.: *Podstawy techniki adsorpcyjnej*. WNT, Warszawa 1980.
- 135 Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemienińska T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure&Applied Chemistry*, 57, 1985, s. 603-619.
- 136 Stelmach S., Sobolewski A.: Osady ściekowe jako prekursorzy adsorbentów. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 5, 2, 2002, s. 149-168.
- 137 Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego 3 T09B 023 18 pt: Badanie rozwoju struktury mikroporowatej granulowanych osadów ściekowych podczas ich termicznej przeróbki. IChPW, Zabrze, czerwiec 2001 (niepublikowane).
- 138 Chiang H.-L., Chao Ch.-G., Chang C.Y., Wang C.F., Chiang P.C.: Residue characteristics and pore development of petrochemical industry sludge pyrolysis. *Water Research*, 35, 18, 2001, s. 4331-4338.
- 139 Adamson A.W.: *Chemia fizyczna powierzchni*. PWN, Warszawa 1963.
- 140 Sing K.S.W.: The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids and Surfaces*, 38, 1989, s. 113-124.
- 141 Choma J., Jaroniec M.: Analiza strukturalnych i energetycznych właściwości mikroporowatych adsorbentów węglowych. *Wiadomości Chemiczne*, 50, 1996, s. 759-788.
- 142 Wasielewski R., Sobolewski A.: Możliwości utylizacji odpadów w procesie koksowania węgla. *Karbo*, 2, 2002, 40-44.
- 143 Wasielewski R., Sobolewski A.: Wykorzystanie procesu koksowania do termicznej utylizacji odpadów. *Karbo*, 2, 2005, s. 107-112.
- 144 Wasielewski R., Sobolewski A., Kosewska M., Wróbelka K.: Badania termicznej utylizacji odwodnionych osadów ściekowych w procesie koksowania węgla. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2, 2005, s. 9-16.
- 145 Wasielewski R., Sobolewski A.: Badania wpływu termicznej utylizacji soli balastowych w komorach koksowniczych na jakość produkowanego koksu. Paliwa z odpadów, t. IV, pr. zbior. pod red. J. Wandrasza i K. Píkonia, Wyd. Helion, Gliwice 2003, s. 401-410.
- 146 Arendt P., Huhn F., Kühl H.: CRI and CSR – a Survey of International Round Robins. *Cokemaking International*, 13, 2, 2001, s. 50-54.
- 147 Kosewska M., Wróbelka K.: Międzylaboratoryjne badania porównawcze wskaźników CRI/CSR koksu. *Karbo*, 2, 2001, s. 72-76.
- 148 PN-C-96124 „Węgle aktywne – oznaczanie pojemności sorpcyjnej” (sierpień 1997).
- 149 Sprawozdanie z realizacji Projektu Celowego pt. „Opracowanie technologii adsorpcyjnego doczyszczania ścieków koksowniczych przy zastosowaniu pyłu z suchego chłodzenia koksu”, zespół pod kier. prof. dr hab. inż. A. Karcza, AGH, Kraków 1997.
- 150 Stelmach S., Figa J., Jastrząb K.: Badania nad wykorzystaniem karbonizatów z osadów ściekowych w charakterze adsorbentów. *Ekologia i Technika*, 11, 2, 2003, s. 10-15.
- 151 Jastrząb K., Zin M.: Porównanie właściwości kokсів aktywnych stosowanych w przemysłowych instalacjach oczyszczania gazów spalinowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 3, 2000, s. 377-388.

- 152 Stelmach S., Figa J., Jastrzab K.: Badania katalitycznej redukcji tlenu azotu na karbonizacie z osadów ściekowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 7, 2, 2004, s. 185-199.
- 153 Kusuda H., Sawai M., Ozaki H., Ide Y.: Evaluation of activated charcoal produced from sewage sludge for a dioxin-remover. *Proceedings of the 2002 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management. The 6<sup>th</sup> Korea-Japan Joint English Session*, 2002, s. 315-319.
- 154 [www.etrma.org](http://www.etrma.org) (dostęp 19.10.2018).
- 155 Wasielewski R., Stelmach S.: Odzysk energii w przemysłowych procesach spalania i współspalania zużytych opon samochodowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 11, 2, 2009, s. 63-72.
- 156 Sharma V.K., Mincarini M., Fortuna F., Cognini F., Cornacchia G.: Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment – review. *Energy Conversion Management*, 39, 5-6, 1998, s. 511-528.
- 157 Wójtowicz M., Serio M.: Pyrolysis of scrap tyres: Can it be profitable. *Chemtech*, 26, 1996, s. 48-53.
- 158 de Marco Rodríguez I., Laresgoiti M. F., Cabrero M. A., Torres A., Chomon M. J., Caballero B.: Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology*, 72, 1, 2001, s. 9-22.
- 159 Williams P.T., Brindle A.J.: Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature. *Fuel*, 81, 2002, s. 2425-2434.
- 160 Helleur R., Popovic N., Ikura M., Staniciulescu 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, s. 813-824.
- 161 Seneca O., Salatino P., Chirone R.: A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. *Fuel*, 78, 1999, s. 1575-1581.
- 162 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, 2001, s. 667-683.
- 163 Mastral A.M., Murillo R., Callen M.S., Garcia T.: Evidence of coal and tire interactions in coal-tire coprocessing for short residence times. *Fuel Processing Technology*, 69, 2001, s. 127-140.
- 164 Tang Y., Curtis Ch.W.: Thermal and catalytic coprocessing of waste tires with coal. *Fuel Processing Technology*, 46, 1996, s. 195-215.
- 165 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, 1-2, 1999, s. 201-221.
- 166 Sahouli B., Blacher S., Brouers F., Darmstadt H., Roy Ch., Kaliaguine S.: Surface morphology and chemistry of carbon black from vacuum pyrolysis of used tyres. *Fuel*, 75, 10, 1996, s. 1244-1250.
- 167 Chaala A., Roy C.: Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology*, 46, 1996, s. 227-239.
- 168 Napoli A., Soudais Y., Lecomte D., Castillo S.: Scrap tyres pyrolysis: Are the effluents valuable products? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, 1997, s. 373-382.
- 169 Murena F.: Kinetics of sulphur compounds in waste tyres pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56, 2000, s. 195-205.
- 170 Money D.M., Harrison G.: Liquefaction of scrap automobile tyres in different solvents and solvent mixes. *Fuel*, 78, 1999, s. 1729-1736.
- 171 Williams T., Besler S.: Pyrolysis – thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*, 9, 1995, s. 1277-1283.
- 172 Chen F., Qian J.: Studies of the thermal degradation of waste rubber. *Waste Management*, 23, 2003, s. 463-467.

- 173 Stelmach S., Wasielewski R.: Możliwości zastosowania procesu pirolizy do utylizacji zużytych opon samochodowych. *Środowisko i Rozwój*, 13, 2006, s. 91-101.
- 174 Wasielewski R., Stelmach S., Sobolewski A.: Wybrane aspekty pirolizy zużytych opon samochodowych. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 26, 4, 2005, s. 801-816.
- 175 Bridgewater A.V., Bridge S.A.: A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*. Elsevier Applied Science, Essex, UK, 1991.
- 176 Kaminsky W., Sinn H.: Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres using a fluid bed process. *Thermal conversion of Solid Wastes and Biomass*. ACS Symposium Series 130, American Chemical Society Publishers, Washington 1980.
- 177 Diez C., Martinez O, Calvo L.F., Cara J., Moran. A.: Pyrolysis of the tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. *Waste Management*, 24, 2004, s. 463-469.
- 178 Laresgoiti M.F., Caballero B., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomon M.J.: Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 2004, s. 917-934.
- 179 Cuncliffe A.M., Williams P.T.: Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44, 1998, s. 131-152.
- 180 Wasielewski R., Stelmach S., Sobolewski A., Figa J.: Badania aktywacji parą wodną karbonizatów ze zużytych opon samochodowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 7, 2, 2004, s. 141-150.
- 181 Jastrzab K., Szarawara J.: Investigations of the SO<sub>2</sub> sorption on a carbon sorbent. Cz. 1. Properties of the process. *Polish Journal of Applied Chemistry*, 40, 3, 1996, s. 187-204.
- 182 Gallup J., Hutson N.: Getting Mercury Out of Coal Combustion Gases, EPA Region 5 Science Forum, October 6, 2004, Chicago.
- 183 Stecko J., Niesler M.: Ocena możliwości całkowitego zastąpienia koksiku antracytem w procesie spiekania. Sprawozdanie IMŻ nr S0-0787, grudzień 2011, (niepublikowane).
- 184 Stecko J., Niesler M., Gierad D., Nowak M., Stelmach S.: Ocena możliwości zastosowania karbonizatu z opon jako zamiennika części paliwa stałego w procesie spiekania rud żelaza. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 69, 3, 2017, s. 39-44.
- 185 Stelmach S.: Potencjalne metody zagospodarowania karbonizatów z opon samochodowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 13, 3, 2011, s. 37-52.
- 186 Darmstadt H., Roy Ch., Kaliaguine S.: Characterization of pyrolytic carbon blacks from commercial tire pyrolysis plants. *Carbon*, 33, 1995, 1449-1455.
- 187 5 Program Ramowy Komisji Europejskiej, Projekt CRAFT nr CR-1999-70614 pt.: „Thermal treatment of scrap tyres to produce reusable carbon black”, akronim: SCRAPTREAT (sprawozdania IChPW – niepublikowane).
- 188 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, 2002, s. 1009-1016.
- 189 Bilal Butt S., Innayat M., Riaz M., Mahmood A.: Activated carbon from scrap tires for water purification. 24<sup>th</sup> WEDC Conference SANITATION AND WATER FOR ALL, Islamabad, Pakistan 1998.
- 190 Allen J.L., Gatz J.L., Eklund P.C.: Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity. *Carbon*, 37, 9, 1999, s. 1485-1489.
- 191 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, 1996, s. 97-102.
- 192 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, 2004, s. 875-888.

- 193 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.
- 194 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, 1999, s. 107-113.
- 195 Development of a prototype system for processing inkjet dispersions from post-pyrolysis tyre char. Project reference numer: 2003-6-53, 2004.
- 196 I. Betlej: Czy powtórne wykorzystanie drewna impregnowanego, wycofanego z eksploatacji jest bezpieczne? <http://www.akademiaodpadowa.pl/227,a,3-czy-powtorne-wykorzystanie-drewna-impregnowanego-wycofanego-z-eks.htm> (dostęp 28.10.2018).
- 197 Kordiuik M., Stelmach S., Wasielewski R.: Badania dostępności surowców i uwarunkowań formalno-technicznych ich wykorzystania w produkcji energii poprzez gazyfikację. Sprawozdanie wewnętrzne IChPW, Zabrze, listopad 2012 (niepublikowane).
- 198 Wasielewski R., Stelmach S.: Problem zagospodarowania zużytych drewnianych podkładów kolejowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 16, 3, 2014, s. 7-15.
- 199 Sobolewski A., Stelmach S., Figa J.: Jakość węgla drzewnego. Opracowanie wewnętrzne IChPW, Zabrze, 2003 (niepublikowane).
- 200 WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants. Geneva: World Health Organization, 2010.
- 201 GUS, Odpady komunalne i utrzymanie czystości i porządku w gminach w 2017 r.
- 202 Aktualizacja Krajowego planu gospodarki odpadami 2014.
- 203 GUS, Infrastruktura Komunalna w 2014 r.
- 204 Nowak M., Szul M.: Możliwości wykorzystania paliw alternatywnych w Polsce. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 18, 1, 2016, s. 33-44.
- 205 Projekt pt. „EkoRDF - innowacyjna technologia wytwarzania paliwa alternatywnego z odpadów komunalnych dla elektrowni i elektrociepłowni – kluczowym elementem systemu gospodarki odpadami w Polsce”. Program GEKON (2015-2016), wewnętrzne sprawozdanie z badań IChPW, (niepublikowane).
- 206 Stelmach S., Sobolewski A.: Piroliza – alternatywa dla spalania odpadów komunalnych? *Gospodarka Paliwami i Energią*, 7, 1999, s. 17-22.
- 207 [www.ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/images/9/90/Total\\_number\\_of\\_end-of-life\\_vehicles%2C\\_2008%E2%80%932015\\_%28number\\_of\\_vehicles%29.png](http://www.ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/images/9/90/Total_number_of_end-of-life_vehicles%2C_2008%E2%80%932015_%28number_of_vehicles%29.png) (dostęp 05.10.2018).
- 208 [www.fors.pl/wp-content/uploads/2014/01/Ilo%C5%9B%C4%87-wyrejestrowanych-pojazd%C3%B3w-w-Polsce-w-latach-2007-2015.pdf](http://www.fors.pl/wp-content/uploads/2014/01/Ilo%C5%9B%C4%87-wyrejestrowanych-pojazd%C3%B3w-w-Polsce-w-latach-2007-2015.pdf) (dostęp 19.10.2018).
- 209 Sicińska K.: Przyjazna środowisku technologia odzysku pozostałości ze strzępienia odpadów z pojazdów wycofanych z eksploatacji. *Transport Samochodowy*, 2, 2014, s. 83-92.
- 210 Kozłowski K., Delczyk K.: Recykling tworzyw sztucznych w przemyśle samochodowym. *Recykling*, 10, 58, 2005, s. 18-20.
- 211 Gola-Sienkiewicz R.: Recykling pojazdów samochodowych – strumień odpadów. *Recykling*, 11, 59, 2005, s. 48-49.
- 212 Endoh S., Takahashi K., Lee J.-R., Ohya H.: Mechanical treatment of automobile shredder residue for its application as a fuel. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 8, 2006, s. 88-94.
- 213 Covaci A., Voorspoels S., de Boer J.: Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples – a review. *Environment International*, 29, 2003, s. 735-756.

- 214 Yamamoto T., Noma Y., Sakai S.: Thermal behaviour of chlorobenzenes and chlorophenols during incineration of automobile shredder residue using a plant-scale incinerator. 4th i-CIPEC, September 26-29, 2006, Kyoto, Japan.
- 215 Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., Jakobstöer P., Kraus M.: Dehydrochlorination of plastic mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46, 1999, s. 97-106.
- 216 Noma Y., Yamamoto T., Ishikawa Y., Takahasi S., Sakai S.: POPs behaviour in the thermal destruction of automobile shredder residue. 4th i-CIPEC, September 26-29, 2006, Kyoto, Japan.
- 217 Wasielewski R., Stelmach S., Robak Z.: Badania pirolizy odpadów ze strzępienia samochodów wycofanych z eksploatacji. *Karbo*, 3, 2008, s. 149-156.
- 218 Harder M.K., Forton O.T.: A critical review of developments in the pyrolysis of automotive shredder residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 2007, s. 387-394.
- 219 de Marco I., Caballero B.M., Cabrero M.A., Laresgoiti M.F., Torres A., Chomon M.J.: Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 2007, s. 403-408.
- 220 Khodier A., Williams K., Dallison N.: Challenges around automotive shredder residue production and disposal. *Waste Management*, 73, 2018, s. 566-573.
- 221 Floriańczyk Z., Penczek S.: *Chemia polimerów – tom III*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- 222 Kociołek-Balawejder E., Pińkowska H.: Jonity w produkcji i oczyszczaniu biodiesla oraz oczyszczaniu i zagospodarowaniu glicerolu. *Przemysł Chemiczny*, 87, 10, 2008, s. 1012-1018.
- 223 Machowska H.: Otrzymywanie koksu z mieszanki węglowej z dodatkiem zużytych żywic jonowymiennych. *Karbo*, 5, 2002, s. 152-155.
- 224 Wasielewski R., Piechaczek M.: Wpływ odzysku zużytych jonitów w bateriach koksowniczych na zmiany parametrów jakościowych i strukturę koksu. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 12, 3, 2010, s. 41-48.
- 225 Wasielewski R., Sobolewski A.: Industrial utilization of spent ion-exchange resin in the coke battery. *Coke and Chemistry*, 54, 2, 2011, s. 66-71.
- 226 Wasielewski R., Sobolewski A.: Badania nad termicznym odzyskiem odpadowych jonitów w procesie koprolizy. *Przemysł Chemiczny*, 89, 6, 2010, s. 787-792.
- 227 Wasielewski R.: Wykorzystanie odpadów jonitowych jako komponentów wsadu węglowego do produkcji koksu (niepublikowana rozprawa doktorska), Politechnika Śląska, Gliwice 2012.
- 228 Shi Q., Li A., Zhu Z., Liu B.: Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1, 2013, s. 188-194.
- 229 Wang B., Zhu C., Zhang Z., Zhang W., Chen X., Sun N, Wei W., Sun Y., Ji H.: Facile, low-cost, and sustainable preparation of hierarchical porous carbons from ion exchange resin: An improved potassium activation strategy. *Fuel*, 179, 2016, s. 274-280.
- 230 Wałętrzak G.: Odpady tekstylne i włókiennicze – wartościowy surowiec czy problematyczna pozostałość. *Logistyka odzysku*, 4, 2016, s. 18-20.
- 231 Szewczyk M.: Szanse na rozwój gospodarki okrężnej w przemyśle tekstylnym-odzieżowym. *Gospodarka w Praktyce i Teorii*, 48, 2017, s. 57-67.
- 232 Wasielewski R., Tomaszewicz G.: Badania termochemicznej konwersji odpadów tekstylnych zawierających włókna syntetyczne. *Przetwórstwo Tworzyw*, 22, 6, 2016, s. 570-580.

# **PIROLIZA ODPADÓW**

## **JAKO ELEMENT GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM**

### **Streszczenie**

Celem monografii jest wykazanie, że piroliza wybranych rodzajów odpadów umożliwia uzyskanie użytecznych produktów, przez co ten sposób konwersji materiałów odpadowych może stać się elementem systemu gospodarki o obiegu zamkniętym. Jest to jedna z najnowszych koncepcji, polegająca na zwiększaniu poziomu recyklingu i ponownego użycia materiałów, co ma w ogólnym zamyśle prowadzić do maksymalizacji stopnia wykorzystania dostępnych surowców, produktów i odpadów oraz oszczędności energii i ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery.

W monografii przedstawiono podstawowe informacje z zakresu gospodarki o obiegu zamkniętym, będące wprowadzeniem do zasadniczej części pracy, a więc opisu zagadnień związanych z pirolizą odpadów. Dokonano szczegółowego teoretycznego opisu tego procesu wraz z analizą wpływu parametrów procesowych na jego przebieg oraz uzyski i jakość wytwarzanych produktów. Przedstawione zostały prawdopodobne mechanizmy oraz przykładowe bilanse masy i energii pirolizy wybranych rodzajów odpadów. Omówiono również zagadnienia związane z badaniami i opisem kinetyki tego procesu.

Zaprezentowano wybrane prace badawcze z obszaru pirolizy odpadów, obejmujące szereg odmiennych jakościowo materiałów i prowadzonych w różnych skalach – od laboratoryjnej (przede wszystkim badania termogravimetryczne), poprzez pilotową aż do instalacji przemysłowych. Przedstawiono także przykłady komercyjnych instalacji pirolizy odpadów.

W monografii opisano również zagadnienia związane z wytwarzaniem i aplikacją adsorbentów węglowych. Ma to uzasadnienie w kontekście ukierunkowania dużej części badań własnych autora na wykorzystanie karbonizatów z różnych rodzajów odpadów w charakterze adsorbentów bądź ich prekursorów.

W części dotyczącej badań eksperymentalnych przedstawiono rezultaty prac własnych autora i jego współpracowników z zakresu pirolizy różnych rodzajów



odpadów. Badania te obejmowały pirolityczną konwersję osadów ściekowych, zużytych opon samochodowych, odpadowego drewna impregnowanego olejem kreozotowym, odpadów komunalnych, paliw z odpadów, lekkiej frakcji z mechanicznej rozbiórki samochodów, zużytych jonitów oraz odpadów tekstylnych. Testy pirolizy były prowadzone w różnych układach badawczych, zarówno laboratoryjnych, jak i przemysłowych.

W badaniach koncentrowano się przede wszystkim na jakości karbonizatów wytwarzanych z odpadów, a przez przeprowadzenie licznych eksperymentów oceniono możliwości ich utylitarnego zastosowania, przede wszystkim w charakterze adsorbentów, ale również np. jako zastępników materiałów węglowych używanych w procesach metalurgicznych.

W rezultacie przeprowadzonych badań stwierdzono, że karbonizaty z niehomogenicznych odpadów (np. zmieszanych odpadów komunalnych) cechują się bardzo niską jakością, a więc piroliza odpadów o takim charakterze może mieć uzasadnienie jedynie w przypadku, kiedy jej zasadniczym celem jest produkcja użytkowej frakcji olejowo-smołowej (paliwa), bądź też palnego gazu. Odpady o jednorodnym składzie pozwalają na wytwarzanie przez poddanie ich pirolizie karbonizatów charakteryzujących się przewidywalnymi, dobrymi parametrami jakościowymi. Do tej grupy odpadów należą zużyte opony samochodowe, odpadowe drewno impregnowane olejem kreozotowym, odpadowe jonity oraz odpady tekstylne.

Piroliza niektórych rodzajów odpadów może pozwolić na wytwarzanie produktów o interesujących cechach użytkowych, co wielokrotnie udowodniono w przedstawionych w monografii badaniach. W przypadku praktycznej realizacji pirolitycznej konwersji odpadów dla wytwarzania z nich użytecznych produktów (co występuje nawet na krajowym rynku – instalacje pirolizy zużytych opon samochodowych) technologia ta wpisuje się znakomicie w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. Pozostanie ona jednak najprawdopodobniej niszową metodą termicznej konwersji, uzupełniającą jedynie w niewielkim stopniu system kompleksowej gospodarki odpadami.

## **PYROLYSIS OF WASTE AS A COMPONENT OF CIRCULAR ECONOMY**

### **Abstract**

The purpose of the monograph is to show that the pyrolysis of selected types of waste enables us to obtain useful products, which means that this method of conversion of waste materials can become an element of the circular economy system. This is one of the latest concepts that includes increasing the level of recycling and reuse of materials, which is intended in general to maximize the use of available raw materials, products and waste as well as energy savings and reduce greenhouse gas emissions to the atmosphere.

The monograph presents basic information about the circular economy, which is an introduction to the main part of the work, and thus a description of issues related to the pyrolysis of waste. A detailed theoretical description of this process was made together with an analysis of the impact of process parameters on its course as well as the yields and quality of obtained products. Probable mechanisms and exemplary mass and energy balances of pyrolysis of selected waste were presented. Issues related to research and description of the kinetics of this process were also discussed.

Selected research works in the field of waste pyrolysis have been presented, including a variety of qualitatively different materials and conducted at various scales - from laboratory (mainly thermogravimetric studies), through pilot works to industrial installations. Examples of commercial waste pyrolysis installations are also presented.

The monograph also describes issues related to the production and application of carbonaceous adsorbents. This is justified in the context of directing a large part of the author's own research into the use of chars from various types of waste as adsorbents or their precursors.

In the part concerning experimental research the results of the author's own work and his colleagues in the field of pyrolysis of various types of waste were presented. These studies included the pyrolytic conversion of sewage sludge, used car tyres,

waste wood impregnated with creosote oil, municipal waste, solid recovered fuels, light fraction from mechanical demolition of cars, spent ion exchange resins and textile waste. Pyrolysis tests were conducted in various research systems, both laboratory and industrial.

The research focused mainly on the quality of chars produced from waste, and through the conduct of numerous experiments the possibilities of their utilitarian use were evaluated, primarily as adsorbents, but also as substitutes for carbon materials used in metallurgical processes.

As a result of the conducted research, it was found that chars from non-homogeneous wastes (eg mixed municipal waste) are of very low quality, so pyrolysis of such wastes can only be justified if its main purpose is to produce a useful oil fraction (liquid fuel) or combustible gas. Wastes with homogeneous composition allow for the production by pyrolysis of chars characterized by good quality, with predictable parameters. This group of waste includes used car tyres, waste wood impregnated with creosote oil, waste ionites and textile wastes.

The pyrolysis of some types of waste may allow the production of products with interesting utility traits, which has been repeatedly proven in the studies presented in the monograph. In the case of practical implementation of pyrolytic conversion of waste for the production of useful products (which occurs even on the domestic market - installations for the pyrolysis of used car tyres), this technology fits in perfectly with the idea of a circular economy. However, it will most probably remain a niche method of thermal conversion, complementing only to a small extent the system of comprehensive waste management.