

Wiadomości

2022-07-12

Komponenty do paliw silnikowych z odpadów tworzyw sztucznych



Polimery i tworzywa sztuczne cieszą się stale rosnącym popytem. Znajdują coraz więcej zastosowań we wszystkich dziedzinach gospodarki, poczynając od włókiennictwa, poprzez opakowania (w tym jednorazowe), elektronikę, elementy maszyn i urządzeń, a kończąc na budownictwie czy nawet sztuce. Jest to spowodowane wieloma zaletami tych materiałów, jak np.: łatwość kształtowania i barwienia, odporność na korozję oraz czynniki atmosferyczne, dobra wytrzymałość mechaniczna w stosunku do masy, czy mała gęstość. Taka powszechność stosowania polimerów powoduje, że z jednej strony dynamicznie wzrasta wielkość produkcji tych materiałów, zaś z drugiej strony narasta problem z utylizacją zużytych wyrobów. Materiały polimerowe mają także swoje wady, jednak za najbardziej problematyczne uważane są: bardzo znikoma biodegradowalność oraz ograniczone wykorzystanie wtórne. Z tego też względu przedmioty wykonane z tworzyw sztucznych zalegają nie tylko na składowiskach, ale także w naszym środowisku, morzach i oceanach, stanowiąc zagrożenie dla organizmów żywych. Powolna degradacja materiałów polimerowych jest przyczyną uwalniania do biosfery zawartych w nich szkodliwych dodatków (ftalanów, bisfenoli) [1], oraz generowania cząsteczek mikroplastiku [2]. Uwolnione związki chemiczne i mikrocząsteczki mogą być przyswajane przez organizmy zwierzęce i roślinne, a także ludzi, prowadząc do chorób czy degeneracji komórek [3]. Niestety, nie jest możliwe znaczące ograniczenie wykorzystania tworzyw sztucznych w gospodarce, gdyż nie ma czym tych materiałów zastąpić. Jednakże przyglądając się bliżej problemowi, dochodzi się do wniosku, że to nie tyle odpady polimerowe są problemem, co nasz sposób postępowania z nimi. Wynika to między innymi z wciąż ograniczonej świadomości konieczności i znaczenia recyklingu dla gospodarki i środowiska. Aby zminimalizować niekorzystne oddziaływanie tej grupy odpadów, poza ich odzyskiem niezbędny jest także zaawansowany recykling. Zaawansowany w tym znaczeniu, że pozyskany odpad nie będzie spalany w spalarniach czy cementowniach, lecz będzie stanowił surowiec do pozyskiwania cennych rynkowo produktów. Niestety, spalanie jest obecnie dominująca forma zagospodarowania odpadowych tworzyw sztucznych (tzw. recykling energetyczny).

W strumieniu generowanych przez nas odpadów z tworzyw sztucznych, pod względem rodzaju dominują poliolefiny (polietylen PE, polipropylen PP) oraz polistyren PS – szacuje się, że stanowią one ponad 70%. Czyste i wyselekcjonowane poliolefiny czy polistyren są cennym surowcem wtórnym i mogą być poddane regranulacji (recykling materiałowy). Otrzymany regranulat służy jako domieszka do wytwarzania innych produktów np. koszy, doniczek, worków, gdzie pogorszona jakość samego tworzywa (na skutek wprowadzenia regranulatu) nie jest tak istotna. Polistyren może zostać także poddany depolimeryzacji, w wyniku której otrzymuje się styren, czyli surowiec do ponownej produkcji PS.

W przypadku odpadów zmieszanych i zanieczyszczonych, wspomniane powyżej postępowanie nie jest już możliwe. Jediną bardziej zaawansowaną formą recyklingu pozostaje recykling surowcowy, zwany też chemicznym. Polega on na termicznym lub termiczno-katalitycznym rozkładzie tworzyw i jest realizowany poprzez pirolizę, pirolizę katalityczną, hydrokraking (w obecności wodoru i katalizatora) oraz zgazowanie [4]. Konwencjonalna piroliza daje produkt o niezadowalającej jakości (duży rozrzut masowy, znaczna zawartość węglowodorów o długich łańcuchach), wymagający dalszej przeróbki. Lepsze jakościowo produkty uzyskuje się w wyniku pirolizy katalitycznej [4], ale jej wadą są koszty związane z zakupem katalizatora i usunięciem go z mieszaniny poprocesowej. Uzyskane w wyniku pirolizy węglowodory zawierają wiązania wielokrotne. Z tego względu, w celu otrzymania węglowodorów na cele paliwowe niezbędne jest przeprowadzenie uwodornienia – kosztownego procesu, realizowanego pod wysokim ciśnieniem w atmosferze wodoru. Z kolei hydrokraking umożliwia otrzymanie produktu o jeszcze lepszej jakości, lecz proces jest kosztowny, gdyż przebiega w warunkach wysokiego ciśnienia oraz wymaga zakupu i wydzielenia katalizatora [5]. Dlatego wciąż trwają prace nad opracowaniem takich technologii recyklingu odpadowych tworzyw sztucznych, w wyniku których uzyska się stosunkowo tani i cenny rynkowo produkt.

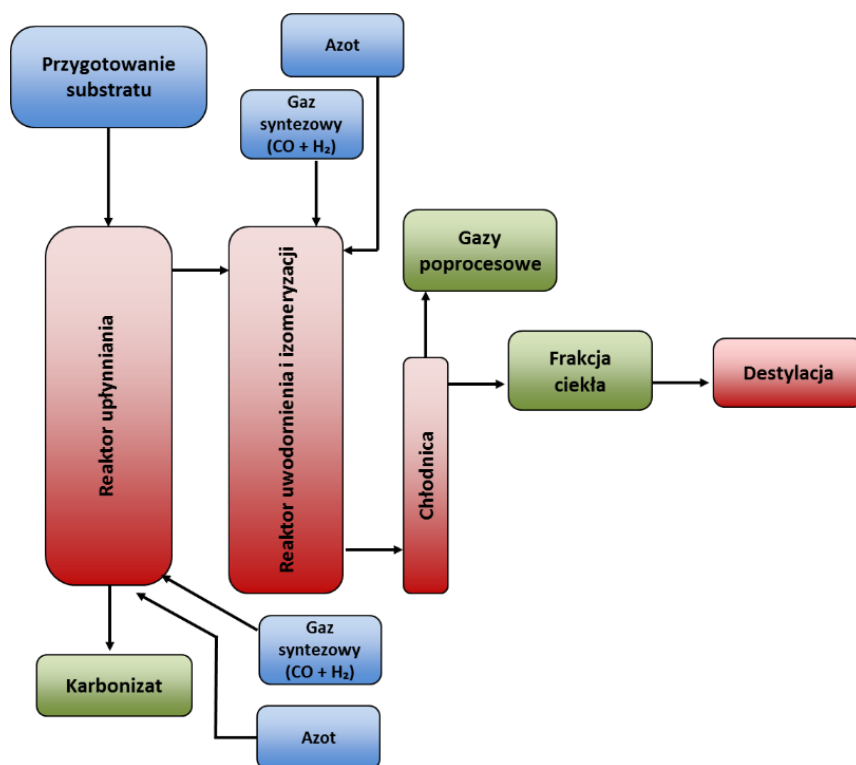
Nowa technologia termolizy tworzyw sztucznych

Opracowana przez polską firmę Handerek Technologies Sp. z o.o. we współpracy z naukowcami z Sieci Badawczej Łukasiewicz – Przemysłowego Instytutu Motoryzacji (Łukasiewicz - PIMOT) technologia bezciśnieniowego przekształcania odpadowych tworzyw sztucznych (PP, PE, PS) we frakcje węglowodorowe (Technologia HT), stanowi konkurencję dla hydrokrakingu i pirolizy katalitycznej. Technologia upłynniwania wraz z uwodornieniem została opatentowana m.in. w Europie [6], Stanach Zjednoczonych [7], Japonii. Zastosowanie innowacyjnego reaktora działającego na zasadzie destylacji reaktywnej, daje możliwość uzyskania (bez udziału katalizatora) węglowodorów ciekłych, nie zawierających związków długołańcuchowych (jak ma to miejsce w przypadku pirolizy konwencjonalnej), o temperaturach wrzenia np. do 360°C. Wsad do reaktora może stanowić mieszanka wyselekcjonowanych ze składowiska (a więc zanieczyszczonych) odpadów z PP, PE i PS. Odpady te po wstępnym osuszeniu, pocięciu i zmieszaniu poddawane są upłynniwaniu w reaktorze termolizy. W reaktorze tym zachodzi termiczna destrukcja długich łańcuchów polimerowych, w której wyniku otrzymuje się związki o łańcuchach krótszych. O maksymalnej długości łańcuchów decydujemy poprzez ustawienia temperatury na wyjściu z reaktora. Szczegóły procesu zostały opisane w pozycji literaturowej [8]. Oparte na destylacji reaktywnej działanie reaktora (temperatura w reaktorze nie jest stała, lecz zmienia się wzdłuż jego osi – najwyższa na dole reaktora, najniższa w górnej części) powoduje, że opary węglowodorów długołańcuchowych (o wyższej temperaturze wrzenia) kondensują w wyżej położonych partiach reaktora i spływając ponownie w dół, ulegają dalszym procesom rozkładu. Proces przebiega bez katalizatora i w atmosferze gazu syntezowego ($H_2 + CO$). Opary pozostają w reaktorze tak długo, aż uzyskane zostaną związki o temperaturze wrzenia nie wyższej niż temperatura zadana na wylocie z reaktora. Powstające węglowodory nienasycone (podobnie jak w pirolizie katalitycznej) wymagają uwodornienia, jednakże są to związki o stosunkowo małych masach cząsteczkowych i mniejszym rozrzucie mas.

Opracowany w Technologii HT proces uwodornienia jest również procesem innowacyjnym, gdyż w przeciwieństwie do procesu konwencjonalnego, jest realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym. Uwodornienie w takich warunkach stało się możliwe dzięki prowadzeniu procesu w atmosferze gazu

syntezowego, a nie czystego wodoru, jak ma to miejsce w procesie konwencjonalnym. Ostatnim etapem technologii jest rozdzielenie produktu ciekłego na różne frakcje np. poprzez rozdestylowanie. Ogólny schemat całego procesu przedstawiono na rysunku 1.

Rysunek 1. Schemat bezciśnieniowego procesu termolizy odpadów z tworzyw sztucznych do frakcji węglowodorowych [8]



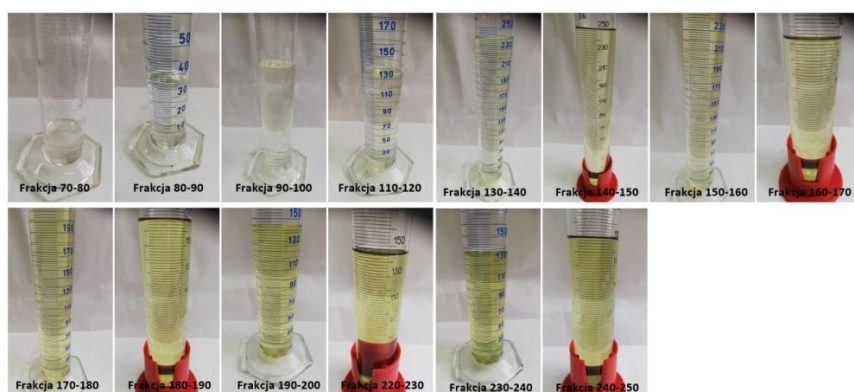
Oprócz produktu ciekłego, w wyniku termolizy tworzyw uzyskuje się również niekondensującą frakcję gazową o dużej kaloryczności (zawierającą np. metan, propan, butan). Gazy te można wykorzystać do wytwarzania gazu syntezowego, niezbędnego do realizacji procesu lub jako paliwo do ogrzewania reaktorów. Pozostałością po procesie jest sucha frakcja stała, zawierająca karbonizat oraz związki mineralne, które zostały wprowadzone wraz ze wsadem jako zanieczyszczenia (np. piasek, kawałki folii aluminiowej itp.). W wyniku procesu z 6 kg odsianych odpadowych tworzyw sztucznych można uzyskać około 5 kg (6,3 L) produktu ciekłego, 0,9 kg gazów o wysokiej wartości opałowej oraz 0,1 kg fazy stałej.

Produkty termolizy odpadowych tworzyw sztucznych jako komponenty do paliw

Celem autorów technologii było uzyskanie z odpadowych tworzyw sztucznych produktu ciekłego, który mógłby być wykorzystany do komponowania paliw silnikowych. Założenia Dyrektywy RED II [9] stwarzają możliwość wykorzystania takich produktów upłynniania (np. zamiast biokomponentów) przy wytwarzaniu paliw i zaliczenia ich do Narodowego Celu Wskaźnikowego. Dzięki temu, eliminując przykładowo z kompozycji komercyjnego oleju napędowego FAME (estry metylowe kwasów tłuszczowych), można by poprawić jego właściwości, a w szczególności odporność na utlenianie. Aby otrzymać odpowiednie dla paliw węglowodory, kluczowym zadaniem staje się właściwy dobór składu surowcowego do procesu termolizy. Niestety, w literaturze praktycznie brak jest informacji na temat dobierania składu wsadu polimerowego do procesu upłynniania pod kątem uzyskania dobrego produktu ciekłego do komponowania paliw silnikowych. Wyniki badań pracy [10] wskazują, że w rezultacie krakingu termicznego odpadów z PP uzyskuje się z większą wydajnością lżejsze węglowodory podobne do benzynowych, zaś z PE cięższe – podobne do tych występujących w oleju napędowym – praca nie zawiera informacji o komponowaniu paliw. Badania przeprowadzone przez badaczy z Handerek Technologies i

Łukasiewicz – PIMOT, we współpracy z Zespołem Profesora Macieja Paczuskiego z Politechniki Warszawskiej, Filii w Płocku, wykazały, że sama mieszanka PE i PP jest niewystarczająca do otrzymania dobrego jakościowo produktu, szczególnie jako komponentu benzyn, ze względu na brak w nim węglowodorów aromatycznych. Węglowodory te są istotne z punktu widzenia liczby oktanowej (poprawiają jej wartość). Przeprowadzono szereg testów z mieszankami tworzyw o różnych wzajemnych udziałach PE, PP i PS. Następnie zbadano właściwości fizykochemiczne frakcji benzynowych i frakcji oleju napędowego, uzyskanych przez rozdestylowanie ciekłego produktu termolizy. W wyniku tych prac stwierdzono, że najlepiej do zastosowań paliwowych nadaje się produkt otrzymany z mieszanki PE:PP:PS o wzajemnych udziałach wagowych 60:30:10. Właściwości tego produktu oraz frakcji uzyskanych z jego rozdestylowania zostały zbadane na Politechnice Warszawskiej. Badania te wykazały, że otrzymane frakcje mają duży potencjał jako komponenty do zastosowań paliwowych. Przykładowy wygląd frakcji otrzymanych przez rozdestylowanie produktu ciekłego przedstawiono na rysunku 2.

Rysunek 2. Wygląd różnych frakcji uzyskanych przez rozdestylowanie produktu ciekłego termolizy mieszanki odpadowych tworzyw PE:PP:PS o wzajemnych udziałach wagowych 60:30:10



W celu sprawdzenia możliwości stosowania frakcji lekkiej (wrzącej do 190°C) jako komponentu do benzyn, zaś frakcji cięższej (wrzącej od 190°C do 350°C) jako komponentu oleju napędowego, przygotowano odpowiednie mieszanki paliwowe. Mieszanki te zostały następnie poddane badaniom na zgodność z normami przedmiotowymi PN-EN 228+A1:2017-06 (dla benzyn) i PN-EN 590+A1:2017-06 (dla oleju napędowego) w akredytowanym laboratorium w Łukasiewicz – PIMOT. W mieszankach wykorzystano surową benzynę i surowy olej napędowy (pozbawione wszelkich dodatków, w tym biokomponentów) a także produkty handlowe z pełnym pakietem dodatków i biokomponentów. Frakcję benzynową oraz frakcję oleju napędowego otrzymane z termolizy tworzyw, stosowano w mieszankach w ilości 5% v/v.

Badania próbki benzyny surowej (pozbawionej dodatków) wykazały, że benzyna nie spełnia wymagań normy w zakresie liczby oktanowej badawczej i motorowej (zbyt niskie wartości) oraz w zakresie temperatury końca destylacji (zbyt wysoka temperatura). Wprowadzenie do tej benzyny 5% v/v lekkiej frakcji z tworzyw sztucznych spowodowało nieznaczne (o mniej niż 1 jednostkę) obniżenie liczb oktanowych. Problem ten nie stanowi poważnego wyzwania technologicznego i może być w prosty sposób rozwiązany poprzez stosowanie benzyny o wyjściowo wyższych liczbach oktanowych lub poprzez dodanie do mieszanki dodatku podnoszącego wartość liczb oktanowych. Komponent z tworzyw sztucznych poprawił natomiast temperaturę końca destylacji mieszanki (w stosunku do benzyny bazowej) do wartości zgodnych z normą przedmiotową.

W przypadku badania benzyny handlowej (z pełnym pakietem dodatków i biokomponentem) stwierdzono, że spełnia ona wymagania normy w całym badanym zakresie. Wprowadzenie do niej lekkiej frakcji z tworzyw sztucznych w ilości 5% v/v nie spowodowało zmiany żadnego badanego parametru w takim zakresie, by otrzymana mieszanka nie spełniała wymagań normy przedmiotowej.

Badane oleje napędowe (olej bez dodatków i olej handlowy z biokomponentem) spełniały wymagania normy w zakresie wszystkich badanych parametrów, przy czym olej bez dodatków charakteryzował się wartością temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) typową dla okresu zimowego (-25°C), zaś olej handlowy wykazywał wartość CFPP charakterystyczną dla okresu letniego (-5°C). Wprowadzenie do olejów 5% v/v frakcji z tworzyw sztucznych w przypadku oleju bez dodatków spowodowało, że wartość CFPP wzrosła do -19°C, zaś w przypadku oleju handlowego parametr ten nie uległ zmianie. Generalnie stwierdzono, że wprowadzenie do olejów napędowych komponentu w postaci frakcji z termolizy tworzyw sztucznych w ilości 5% v/v nie wpłynęło negatywnie na normatywne parametry paliw. Przykładowe wyniki dla oleju handlowego z dodatkiem 5% v/v komponentu z odpadów tworzyw sztucznych oraz bez niego podano w tabeli.

Tabela 1. Wyniki badań czystego handlowego oleju napędowego oraz oleju zawierającego 5% komponentu z tworzyw sztucznych

Parametr	Jednostka	Wymagania	Wyniki	
			ON	ON + 5% komponentu
Liczba cetanowa	-	min. 51,0	51,0	51,7
Indeks cetanowy	-	min. 46,0	51,7	52,4
Gęstość w 15°C	kg/m ³	820,0 – 845,0	838,5	837,2
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	%(m/m)	max. 8,0	2,4	3,4
Zawartość siarki	mg/kg	max. 10,0	6,0	6,0
Temperatura zapłonu	°C	powyżej 55,0	62,5	62,5
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	%(m/m)	max. 0,30		