

Opracowanie technologii recyklingu materiałowego poprzez modyfikację karbonizatu uzyskiwanego z pirolizy opon do zastosowania jako pigmentu lub wypełniacza w przemyśle produkcji polimerów

PROGRAM OPERACYJNY

Inteligentny Rozwój oś priorytetowa

2 Wsparcie otoczenia i potencjału przedsiębiorstw do prowadzenia działalności B+R+I działanie

2.3 Proinnowacyjne usługi dla przedsiębiorstw poddziałanie

2.3.2 Bony na innowacje dla MŚP

Etap I usługowy - konkurs ogólny

Przedmiotem projektu jest opracowanie technologii modyfikacji karbonizatu popirolitycznego pochodzącego z termicznej dekompozycji opon. Modyfikowany karbonizat ma być wartościowym surowcem do wykorzystania w przemyśle polimerowym, z nastawieniem na dwa główne zastosowania: jako pigment do regranulatów z termoplastów poddawanych recyklingowi oraz jako wypełniacz w materiałach gumowych. Innowacja projektu obejmuje zarówno innowację technologiczną jaką jest sposób modyfikacji karbonizatu, jak i innowację produktową, gdyż otrzymywane produkty będą nowym wyrobem handlowym. Innowacja technologiczna opiera się na zastosowaniu rozwiązania technologicznego, które łączy oczyszczanie oraz waloryzację karbonizatu popirolitycznego. Zastosowane zostaną metody fizyczne (magnetyczne oczyszczenie karbonizatu ze stalowych elementów opony) oraz metody termochemicznych, polegające na działaniu aktywatorem np. ditlenkiem węgla na rozgrzany karbonizat celem poprawy jego jakości, tj. zwiększenia rozwinięcia powierzchni i nadania mu właściwości charakterystycznych dla pigmentów oraz wypełniaczy.

Innowację produktową stanowią końcowe produkty: pigment i wypełniacz pochodzący z modyfikowanego karbonizatu, które jakością nie odbiegają od produktów komercyjnych na rynku. Tym samym stanowią one atrakcyjny surowiec np. w przemyśle polimerów. Warto podkreślić, iż rezultaty projektu umożliwią zagospodarowanie produktu ubocznego powstającego w procesie pirolizy opon nadając mu wartość rynkową. Rozwiązanie uzyskane podczas realizacji projektu wpłyną na zyski przedsiębiorstwa i umożliwią efektywną eksploatację instalacji do pirolizy opon, która służy do recyklingu odpadów gumowych.

CEL PROJEKTU

- opracowanie innowacyjnej technologii modyfikacji karbonizatów z pirolizy opon celem produkcji pigmentu do regranulatów oraz wypełniacza do materiałów gumowych,
- wdrożenie nowego innowacyjnego wyrobu jakim jest pigment pochodzący z modyfikowanego karbonizatu z pirolizy opon będący dodatkiem w produkcji regranulatów polimerowych,
- wdrożenie nowego innowacyjnego wyrobu jakim jest wypełniacz pochodzący z modyfikowanego karbonizatu z pirolizy opon mający zastosowanie w produkcji materiałów gumowych i obniżający ich koszt produkcji.

Osiągnięcie założonych celów wpłynie korzystnie na:

- poprawę bilansu ekonomicznego pirolizy opon prowadzonej w firmie ETR Sp. z o.o., poprzez modyfikację produktu ubocznego pirolizy do pełnowartościowych produktów komercyjnych,
- poszerzenie działalności firmy poprzez wprowadzenie do jej oferty nowych innowacyjnych produktów (pigment do regranulatów oraz wypełniacz do materiałów gumowych).

Tabela 13. Zdjęcia SEM powierzchni karbonizatów.

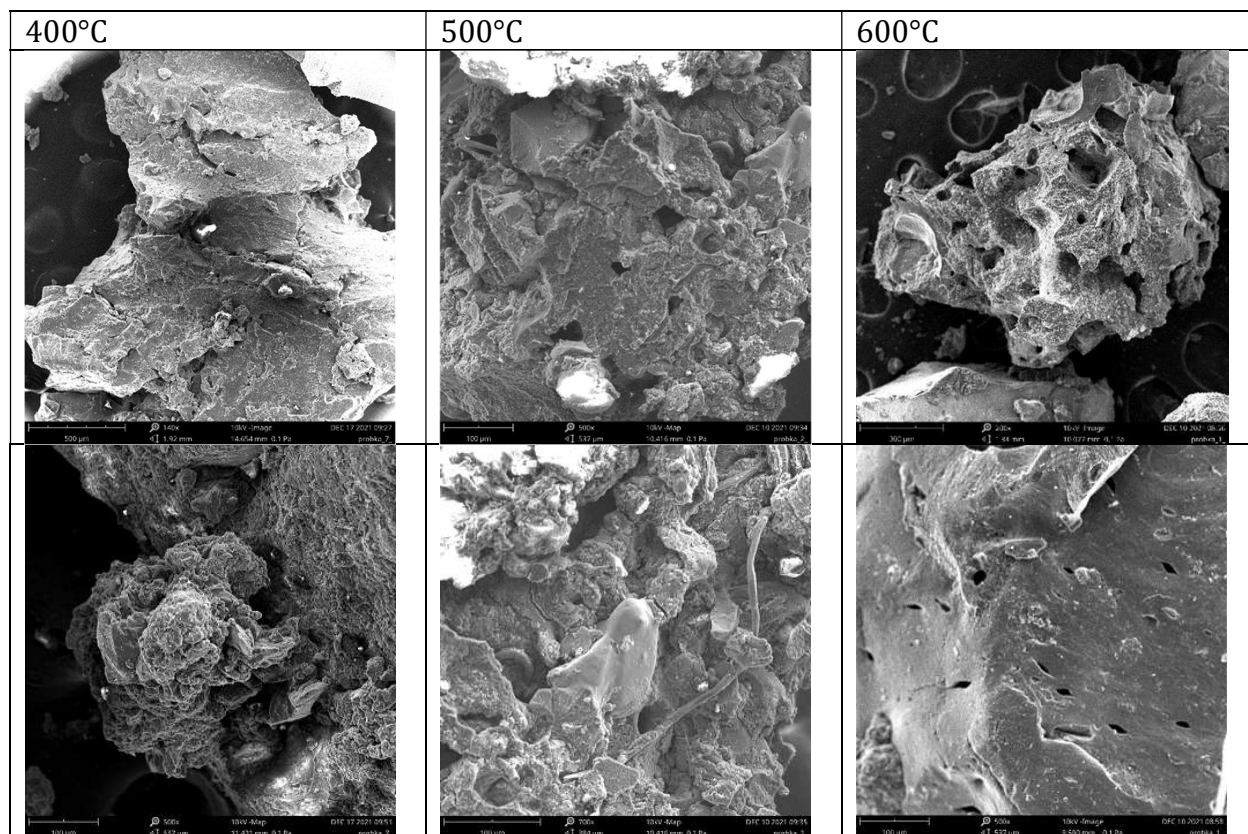
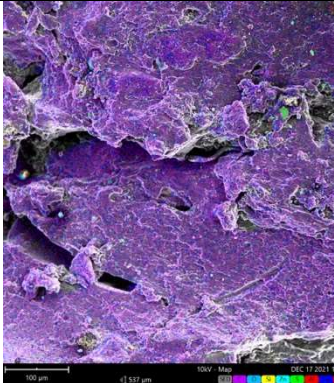
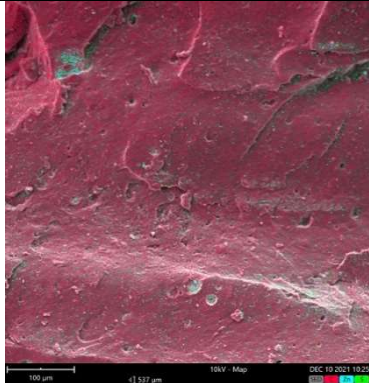
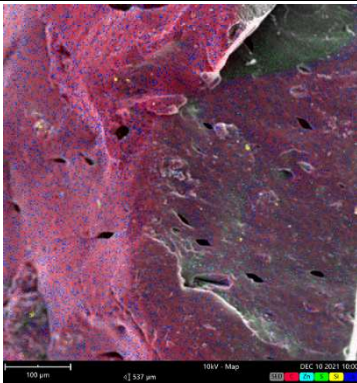
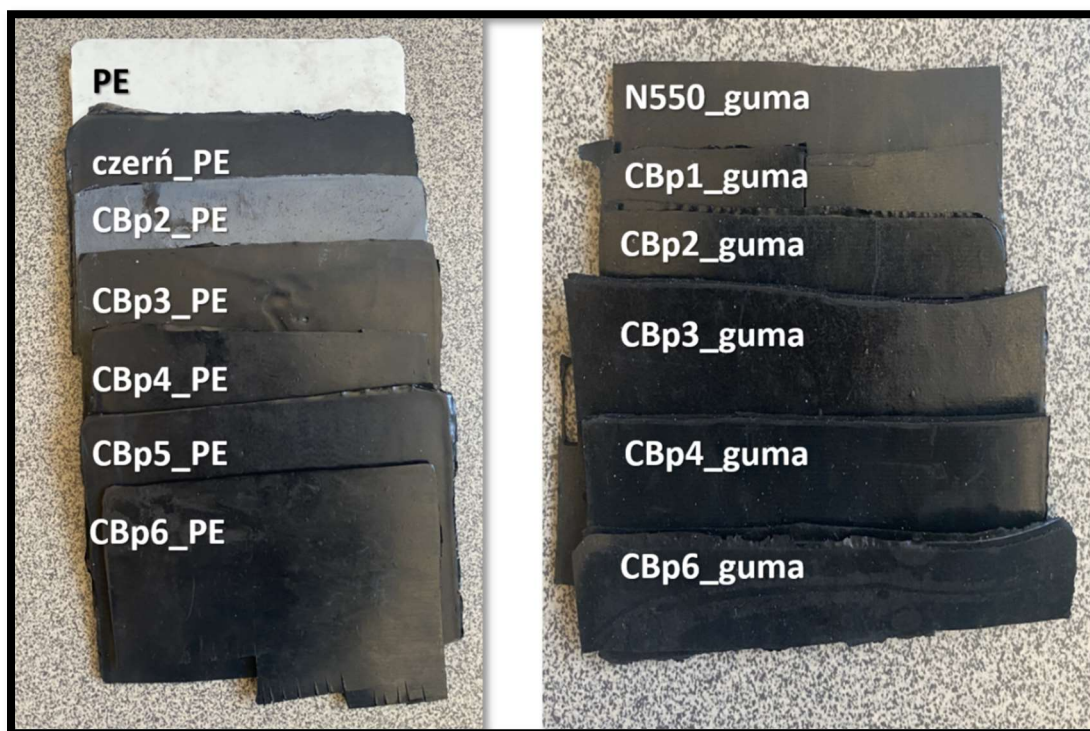
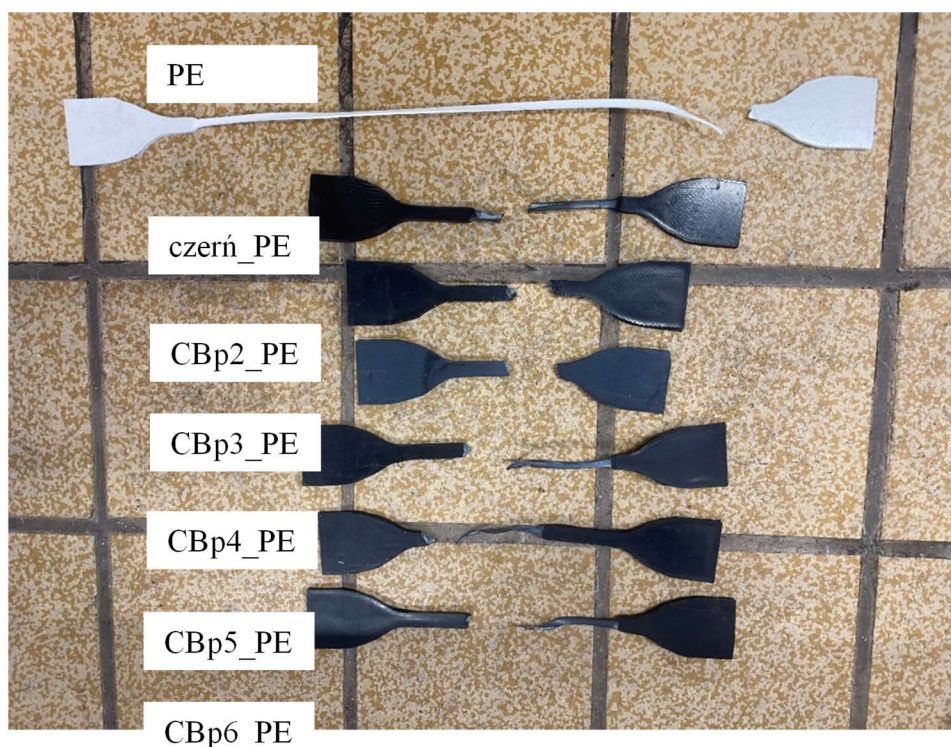


Tabela 14. Zdjęcia SEM powierzchni karbonizatów.

	400°C	500°C	600°C																																				
Σ	 100 μm 10kV Map DEC 17 2024 10:10	 100 μm 10kV Map DEC 18 2024 10:10	 100 μm 10kV Map DEC 18 2024 10:10																																				
	Atomic percentage <table><tr><td>C</td><td>52.58 %</td></tr><tr><td>O</td><td>32.81 %</td></tr><tr><td>Si</td><td>5.41 %</td></tr><tr><td>Zn</td><td>4.32 %</td></tr><tr><td>S</td><td>3.88 %</td></tr><tr><td>Al</td><td>0.51 %</td></tr><tr><td>Ca</td><td>0.50 %</td></tr><tr><td>Mn</td><td>0.00 %</td></tr></table>	C	52.58 %	O	32.81 %	Si	5.41 %	Zn	4.32 %	S	3.88 %	Al	0.51 %	Ca	0.50 %	Mn	0.00 %	Weight percentage <table><tr><td>C</td><td>56.76 %</td></tr><tr><td>Zn</td><td>28.18 %</td></tr><tr><td>S</td><td>12.76 %</td></tr><tr><td>Si</td><td>1.47 %</td></tr><tr><td>Ca</td><td>0.83 %</td></tr></table>	C	56.76 %	Zn	28.18 %	S	12.76 %	Si	1.47 %	Ca	0.83 %	Atomic percentage <table><tr><td>C</td><td>83.97 %</td></tr><tr><td>Zn</td><td>7.66 %</td></tr><tr><td>S</td><td>7.07 %</td></tr><tr><td>Si</td><td>0.93 %</td></tr><tr><td>Ca</td><td>0.37 %</td></tr></table>	C	83.97 %	Zn	7.66 %	S	7.07 %	Si	0.93 %	Ca	0.37 %
C	52.58 %																																						
O	32.81 %																																						
Si	5.41 %																																						
Zn	4.32 %																																						
S	3.88 %																																						
Al	0.51 %																																						
Ca	0.50 %																																						
Mn	0.00 %																																						
C	56.76 %																																						
Zn	28.18 %																																						
S	12.76 %																																						
Si	1.47 %																																						
Ca	0.83 %																																						
C	83.97 %																																						
Zn	7.66 %																																						
S	7.07 %																																						
Si	0.93 %																																						
Ca	0.37 %																																						



Rysunek 2. Wygląd próbek polimerowych.



Rysunek 28. Wygląd próbek polietylenowych po badaniu wytrzymałości na rozciąganie.

Surowce wykorzystano do otrzymania dwóch rodzajów tworzyw polimerowych: gumy oraz polietylenu. Celem wykonanych prac było określenie potencjału aplikacyjnego sadzy popirolitycznej w układach polimerowych. Sadza w omawianych materiałach pełniła dwie funkcje:

- główna: pigment w gumie i PE
- dodatkowa: tani wypełniacz w gumie

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że sadza popirolityczna może być stosowana zarówno w mieszankach gumowych jak i układach PE. Wszystkie otrzymane materiały charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi. W zależności od potencjalnego zastosowania istnieje możliwość dostosowania właściwości do określonego zastosowania. Jest to widoczne w szczególności dla mieszanek gumowych. W niniejszym raporcie przedstawiono wyniki dla mieszanek gumowych zawierających w 100% sadzę popirolityczną. Dodatkowo warto brać pod uwagę szerokie zastosowanie produktów gumowych: najwyższa jakość wymagana jest w produkcji opon samochodowych z uwagi na naprężenia, zmienne warunki atmosferyczne jakim są poddawane w czasie eksploatacji. Natomiast produkty typu odbojniki, wycieraczki mogą zawierać znaczne większe ilości wypełniaczy i dzięki temu stanowią potencjalne przyszłe zastosowanie dla karbonizatu z pirolizy opon samochodowych.

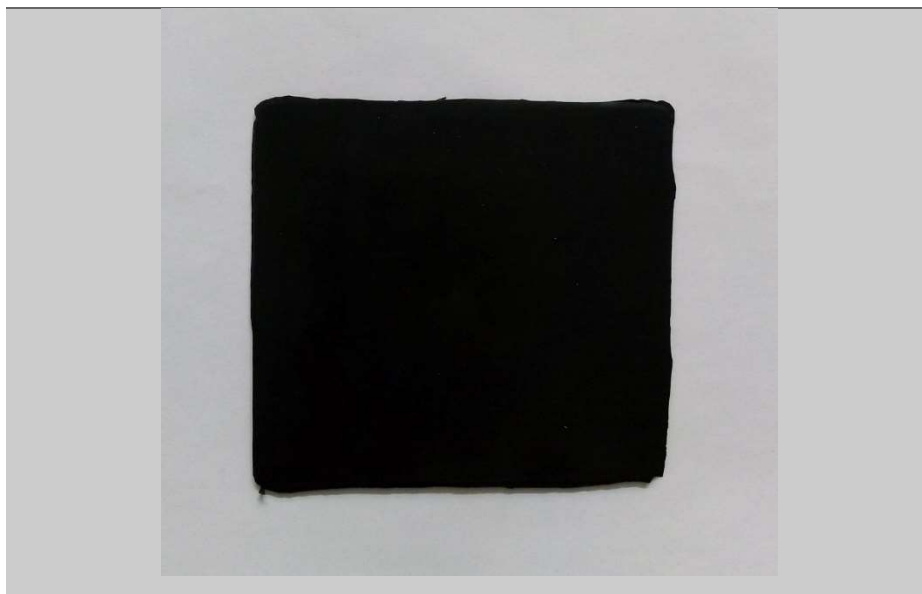
W przypadku próbek polietylenowych zaobserwowano niewielkie pogorszenie właściwości w porównaniu z materiałem otrzymanym z komercyjnym pigmentem. W większości badań, materiały z sadzą wykazywały lepsze właściwości (w szczególności OIT). Odporności na utlenianie materiałów polimerowych jest bardzo ważnym aspektem, ponieważ

determinuje ona zmianę właściwości mechanicznych gotowych wyrobów w czasie rzeczywistej eksploatacji. Dodatkowo stwierdzono, że kolor materiału zależy od stopnia rozdrobnienia sadzy. Na efekt wizualny nie wpływa znacząco modyfikacja sadzy (oprócz rozdrobnienia). Wszystkie materiały oprócz CBp3_PE (ze względu na duży rozmiar ziarna sadzy) miały zadowalający jednorodny kolor.

Podsumowując, sadza popirolityczna może zastąpić komercyjne pigmenty oraz wypełniacze (w przypadku mieszanek gumowych). Właściwości gotowych wyrobów można dostosować potrzeb klienta.

2.1. Otrzymane materiały gumowe porównanie

Wzorzec dodatek czern żelazowa



Guma dodatek CHAR



2.1. Otrzymane produkty z tworzyw sztucznych porównanie:

Wzorzec bez dodatków pigmentów



Produkt z dodatkiem sadzy N550



Produkt z dodatkiem CHAR





Przepływ dwutlenku węgla jako jedna z metod poprawy jakości karbonizatów.

CO₂ flow as the one of the method of improving the quality of chars.

inż. Beata Barczak^{1,2*}, dr inż. Katarzyna Januszewicz^{1,2}, dr inż. Paweł Kazimierski²,
prof. hab. inż. Dariusz Kardaś²

¹Katedra Konwersji i Magazynowania Energii, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk ul. Narutowicza 11/12
²Zakład Energii Odnawialnej IMP PAN, 80-231 Gdańsk ul. Fiszer 14

Abstract

The research carried out was aimed at improving the quality of char from used car tyres. For this purpose, physical activation with carbon dioxide was carried out. The obtained materials were subjected to BET analysis and a specific surface area of 137.8 m²/g was determined. Optimisation of the activation process may allow to obtain a sorbent material for industrial applications, e.g. as a sorbent for organic pollutants in water.

1. Wstęp

Jednym z trzech kierunków zagospodarowania zużytych opon samochodowych, obok recyklingu materiałowego i poddawania bezsilnikowaniu, jest wykorzystanie ich jako paliwa – tzw. odzysk energetyczny. Przykładem procesu odzysku energii chemicznej z tego surowca jest piroliza, której produkty stanowią karbonizat, olej oraz gaz pirolizyjny. W przypadku zużytych opon samochodowych najczęstsze zastosowanie znajduje piroliza niskotemperaturowa.

2. Cel badań

Celem prowadzonych badań jest poprawa jakości karbonizatu z opon samochodowych. Surowiec ten charakteryzuje się wysoką zawartością węgla, ale także dużą ilością m. in. siarki oraz cynku, które są niepożądane. Ponadto, parametrami wymagającymi poprawy są także powierzchnia właściwa, zawartość popiołu oraz części lotnych [2]. Procesem skutkującym rozwinieniem powierzchni właściwej materiału węglowego jest aktywacja, która może być prowadzona w dwojaki sposób: aktywacja chemiczna (działanie stałym czynnikiem chemicznym np. NaOH, KOH w temperaturze 500-800°C) oraz aktywacja fizyczna (przepływ ditlenku węgla lub pary wodnej w wysokiej temperaturze 800-1000°C) [3].

3. Metody i materiały

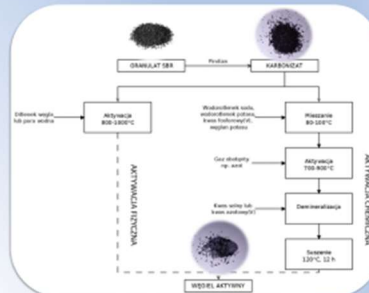
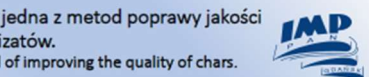
W pierwszym etapie granulaty z zużytych opon samochodowych zostały poddany pirolizie w temperaturze 300°C. Następnie karbonizat aktywowano fizycznie przy użyciu ditlenku węgla (K_SBR_300). W tym celu zostało przygotowane stanowisko do aktywacji (Rys. 2). Materiał węglowy (ok. 15 g) umieszczano w reaktorze zabezpieczonym wakuulitem i stalową siatką, w temperaturze 800°C przepuszczano przez aktywator: ditlenek węgla w ilości 10 L/h przez godzinę (KW_SBR_800). Efektywność procesu została oceniona poprzez analizę wielkości powierzchni właściwej otrzymanych węgli aktywnych, którą wyznaczono za pomocą adsorpcji azotu zgodnie z wykorzystaniem izoterm adsorpcji wielowarstwowej Brunauera, Emmetta i Teller (BET). Dodatkowo oznaczono zawartość popiołów, czyli frakcji nieorganicznej i części lotnych w karbonizacie zgodnie z testami ASTM [FN 4,5] oraz wpływ wygrzewania próbki na ich ilość.

4. Wyniki

Uzyskane wyniki powierzchni właściwych węgli aktywnych wskazują na skuteczność aktywacji ditlenkiem, o czym dowodzi wzrost powierzchni właściwej z 31,2 m²/g do 137,8 m²/g. Parametry procesu takie jak: temperatura, natężenie przepływu aktywatora, obecność oraz natężenie przepływu gazu obojętnego (N₂), czas aktywacji należy poddać optymalizacji w celu uzyskania bardziej rozwiniętej struktury porowatej. Ponadto wykazano, iż wygrzewanie karbonizatu z niskotemperaturowej pirolizy zużytych opon samochodowych pozwala obniżyć zawartość części lotnych z 12,7% do 0,7%, co w sposób znaczący ułatwia zaktwowanie materiału węglowego (dochodzi do odblokowania zajętych centr aktywnych prekursora, dzięki czemu aktywator ma możliwość przereagowania z większą ilością węgla).

5. Wnioski

Przeprowadzona aktywacja fizyczna za pomocą ditlenku węgla w sposób znaczący wpływa na poprawienie jakości karbonizatu z opon samochodowych, co stwarza możliwość wykorzystania tego produktu w przemyśle np. jako adsorbent zanieczyszczeń organicznych z fazy cieplej, barwnik do betonu.



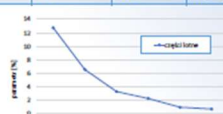
Rys. 1 Schemat fizycznej aktywacji fizycznej (nie chemicznej) materiałów węglowych.



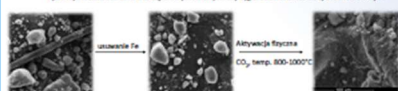
Rys. 2 Schemat instalacji do aktywacji ditlenkiem węgla.

Tabela 1. Charakterystyka właściwości fizycznych karbonizatu z opon samochodowych oraz aktywacji chemicznej [6].

Materiał wyjściowy	Czynnik aktywujący	Temperatura procesu aktywacji	Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)
K_SBR_300	CO ₂	800°C	31,2
KW_SBR_800	CO ₂	800°C	137,8
SBR 1-1	KOH	700°C	951,0 [6]



Rys. 3 Wpływ temperatury wygrzewania próbki na zawartość części lotnych w karbonizacie z opon samochodowych.



Rys. 4 Obrazy mikroskopu elektronowego przed i po aktywacji karbonizatu z opon samochodowych.

Badania zostały wykonane w ramach realizacji projektu „Biorąc na poważnie: Opcjonalne technologiczne recyklingi materiałowego przepływu modułowego karbonizatu syntetycznego i pirolizy opon do zastosowania jako pigmenta lub węgla aktywnego w procesie produkcji polimerów”.



Uwagi:
[1] Barczak B., Januszewicz K., Kazimierski P., Kardaś D., 2020, Węgiel aktywny z opon samochodowych, 14-20.
[2] Barczak B., Januszewicz K., Kazimierski P., Kardaś D., 2020, Węgiel aktywny z opon samochodowych, 14-20.
[3] Barczak B., Januszewicz K., Kazimierski P., Kardaś D., 2020, Węgiel aktywny z opon samochodowych, 14-20.
[4] ASTM D1505-15.
[5] ASTM D1505-15.
[6] Barczak B., Januszewicz K., Kazimierski P., Kardaś D., 2020, Węgiel aktywny z opon samochodowych, 14-20.

Przepływ dwutlenku węgla jako jedna z metod poprawy jakości karbonizatów.

CO₂ flow as the one of the method of improving the quality of chars.

inż. Beata Barczak^{1,2*}, dr inż. Katarzyna Januszewicz^{1,2}, dr inż. Paweł Kazimierski²,
prof. hab. inż. Dariusz Kardaś²

¹Katedra Konwersji i Magazynowania Energii, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk ul. Narutowicza 11/12

²Zakład Energii Odnawialnej IMP PAN, 80-231 Gdańsk ul. Fiszer 14

*s171325@student.pg.edu.pl



Fundusze Europejskie
Polska Wschodnia



Rzeczpospolita
Polska



PARP
Grupa PFR

Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



Badania zostały wykonane w ramach realizacji projektu **Bon na innowacje**: Opracowanie technologii recyklingu materiałowego poprzez modyfikację karbonizatu uzyskiwanego z pirolizy opon do zastosowania jako pigmentu lub wypełniacza w przemyśle produkcji polimerów.



Potwierdzenie wykonania próbek_ włączenie użytkownika końcowego



NovaPUR Sp. z o.o.
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
NIP: 9571070961

Gdańsk, 04.07.2022 r.

POTWIERDZENIE WYKORZYSTANIA KARBONIZATU JAKO BARWNIKA MATERIAŁÓW POLIMERYCZYCH

W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania karbonizatu jako barwnika materiałów polimerowych, przygotowano produkt z wykorzystaniem regranulatu polietylenowego i dodatku barwnika w postaci sadzy popirolitycznej.

W tym celu zastosowano próbkę karbonizatu z pirolizy opon samochodowych powstałej w instalacji przemysłowej, która została zmielona i wygrzana w temperaturze 800°C. Na podstawie analizy organoleptycznej stwierdzono, że otrzymany produkt nie różnił się znacząco od tych wykonanych tą samą techniką z komercyjnym pigmentem (sadza techniczna). Uzyskane próbki miały jednolity kolor i były homogeniczne.

W przeprowadzonych testach właściwości fizyko-chemicznych wykazano, że materiały z karbonizatem popirolitycznym charakteryzowały się lepszymi właściwościami w szczególności dotyczącymi odporności na utlenianie (degradacji oksydacyjnej). Proces ten wpływa na zmianę właściwości mechanicznych materiałów w czasie eksploatacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że karbonizat może być stosowany jako barwnik dla materiałów polimerowych.

NovaPUR Sp. z o.o.
80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12
REGON 221972864, KRS 0000484615
NIP 9571070961

Prezes Zarządu
Lukasz Piszczek
Lukasz Piszczek



Fundusze
Europejskie
Polska Wschodnia



Rzeczpospolita
Polska



PARP
Grupa PFR

Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



EKOLOGICZNE PIANKI POLIURETANOWE

NovaPUR Sp. z o.o.
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
NIP: 9571070961

Gdańsk, 04.07.2022 r.

POTWIERDZENIE WYKORZYSTANIA KARBONIZATU JAKO WYPEŁNIACZA
MATERIAŁÓW POLIMERYCZNYCH

W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania karbonizatu jako wypełniacza materiałów polimerowych, przygotowano produkt z wykorzystaniem gumy i dodatku wypełniacza w postaci sadzy popirolitycznej.

W tym celu opracowano recepturę gumy, gdzie jako wypełniacz użyto próbki karbonizatu po pirolizie opon samochodowych rozdrobnioną i wcześniej wygrzaną w temperaturze 800°C.

Następnie przeprowadzono testy właściwości fizyko-mechanicznych, na podstawie których stwierdzono, że otrzymane materiały charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Uzyskane próbki nie różniły się wizualnie od próbek przygotowanych z wykorzystaniem komercyjnego wypełniacza. Dodatek karbonizatu nieznacznie wpłynął na pogorszenie właściwości fizykochemicznych materiałów gumowych, dlatego też nie zalecane jest stosowanie go w produkcji wyrobów z najwyższej jakości gumy.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że karbonizat z opon samochodowych może zostać wykorzystany do produkcji wyrobów gumowych z wyłączeniem wyrobów specjalnych.

NovaPUR Sp. z o.o.
80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12
REGON 221972864, KRS 0000484615
NIP 9571070961

Prezes Zarządu
Lukasz Piszczek
Lukasz Piszczek