

UTICAJ TEMPERATURE NA PIROLIZU OTPADNE PLASTIKE U REAKTORU SA FIKSNIM SLOJEM

Saša Papuga¹, Petar Gvero², Ljiljana Vukić¹

¹Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, RS, BiH

²Univerzitet u Banjoj Luci, Mašinski fakultet, Banja Luka, RS, BiH

ISSN 2232-755X

DOI: 10.7251/GHTE1410035P

UDC: 66.023.23.011:665.6.09

Originalni naučni rad

Piroliza, kao jedna od tehnika hemijske reciklaže plastičnih materijala, danas izaziva sve veća interesovanja kao ekološki i ekonomski prihvatljiva opcija obrade otpadnih materijala. Istraživanja ovih procesa se provode pri različitim eksperimentalnim uslovima, u različitim vrstama reaktora i sa različitim sirovinama, što čini poređenje procesa i direktnu primjenu procesnih parametara dosta složenim. U ovom radu dati su rezultati istraživanja uticaja temperature, u intervalu od 450°C do 525°C, na prinos procesa pirolize smjese otpadne plastike u sastavu: polipropilen 40%, polietilen niske gustine 35% i polietilen visoke gustine 25%. Istraživanja su provedena u pilot reaktoru sa fiksnim slojem koji je razvijen za ovu namjenu. Rezultati provedenih istraživanja pokazuju da se pri temperaturi od 500°C postiže potpuna konverzija sirovine u vremenu od 45 min, uz maksimalni prinos pirolitičkog ulja od 32,80%, prinos gasovitih produkata od 65,75% i čvrsti ostatak od 1,46%. Sa daljim porastom temperature raste prinos gasovitih produkata, na račun smanjenja prinosa pirolitičkog ulja. Dobijeno pirolitičko ulje ima visoku toplotnu moć (45,96 MJ/kg), te u tom pogledu ima potencijal primjene kao alternativno gorivo.

Ključne riječi: piroliza, reaktor sa fiksnim slojem, otpadna plastika, temperatura procesa

UVOD

Kao rezultat stalnog povećanja potrošnje plastičnih materijala, u većini zemalja uključujući i BiH, prisutan je trend stalnog povećanja produkcije otpadne plastike (1). Danas su u Evropi najtraženije vrste plastike poliolefini polimeri, odnosno polipropilen PP (19%), polietilen niske gustine LDPE (17%) i polietilen visoke gustine HDPE (12%), pri čemu se najveći dio ove plastike koristi za ambalažu, oko 39,4% (2). Prema zvaničnoj evropskoj statistici, u zemljama članicama EU prosječno se stvara 159,4 kg ambalažnog otpada po stanovniku godišnje, pri čemu udio otpadne plastike u ukupnoj količini ambalažnog otpada iznosi 19% (3). Prema domaćoj zvaničnoj statistici u 2012. godini ukupna količina proizvedenog i prikupljenog komunalnog otpada u Republici Srpskoj je iznosila 376.438 t, odnosno 250.223 t, respektivno, pri čemu je najmanje prikupljeno ambalažnog otpada, 445 t ili 0,2%, dok detaljniji podaci o eventualnim količinama i vrstama otpadne plastike nisu navedeni (4,5,6). Ipak, može se reći da je kao i u drugim zemljama, većina reciklabilne ambalaže prisutne na tržištu sačinjena od HDPE, LDPE, PP, polietilen-tereftalata (PET), polivinil-hlorida (PVC) i polistirena (PS) (7).

Većina plastičnih materijala nije biorazgradljiva, ima malu gustinu te je nepoželjno njihovo odlaganje na deponije (8). Jedna od tehnika hemijske reciklaže plastičnih materijala je i piroliza odnosno termičko krekovanje, koja danas izaziva sve veće interesovanje kao ekološki i ekonomski prihvatljiva opcija obrade otpadnih materijala. Piroliza se definiše kao termohemijski proces razgradnje organskih materija usljed zagrijavanja u inertnoj atmosferi. Zavisno od primijenjene tehnologije, proces se može voditi kako u smjeru dobijanja goriva, tako i u smjeru produkcije gasovitih i tečnih proizvoda koji se mogu dalje koristiti u petrohemijskoj industriji, i u produkciji koksa, koji se može koristiti u tretmanu voda ili kao sirovina za gasifikaciju (9).

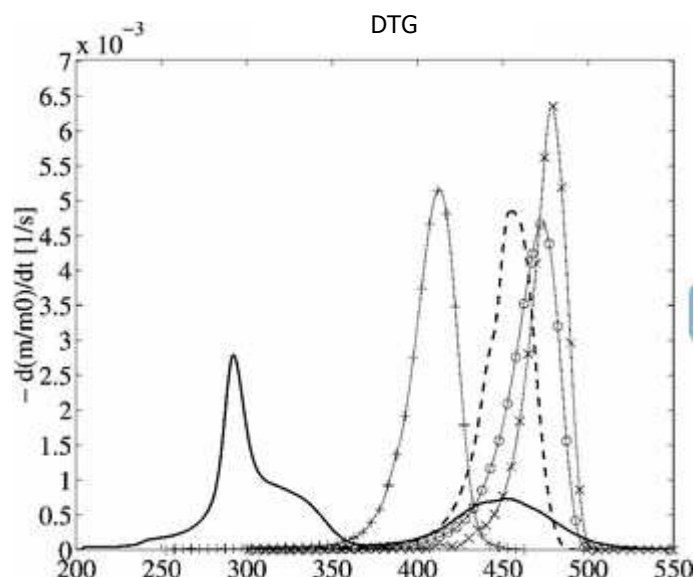
Istraživanja ovih procesa se provode, kako pri različitim eksperimentalnim uslovima (često nedovoljno pojašnjenim), tako i u različitim tipovima reaktora, sa različitim vrstama plastičnih materijala, čistih (svježe sintetizovanih) ili otpadnih materijala. Uglavnom se vrši piroliza pojedinačnih vrsta plastičnih materijala ili njihovih smjesa, te se koriste različiti relativni udjeli u smjesi, kao i različite granulacije čestica (10-16). Sve ovo čini međusobno poređenje procesa dosta složenim, te uzrokuje varijacije u objavljenim rezultatima. Pregled varijacija objavljenih rezultata u svom radu dali su autori Jung i Fontana (17). Često se istraživanja provode na malim uzorcima, u autoklavima ili namjenskim uređajima za sprovođenje termogravimetrijskih (TG) odnosno derivatno termogravimetrijskih (DTG) analiza, odnosno uslovima u kojima nema ograničenja u smislu prenosa toplote na čestice sirovine. U jednoj studiji pirolize sintetskih polimera i otpadne plastike sa uzorcima od svega 15-75 mg, navodi se da dobijene rezultate treba sa rezervom primjenjivati na industrijske procese (18). Rezultati ispitivanja smjese (PE, PP, PS) u šaržnom mikroreaktoru zapremine 30 mL, pokazuju da je maksimalan prinos tečne faze pri temperaturi od 750K (477°C), te se ukazuje na potrebu dodatnih istraživanja na većim pilot instalacijama pogotovo kada su u pitanju smjese otpadne plastike (19). U jednom drugom istraživanju, takođe u

♦ Korespondentni autor: Saša Papuga, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, RS, BiH, e-mail: sasapapuga@gmail.com

šaržnom mikroreaktoru zapremine 100 mL, navodi se da na 400°C, više od 40% ispitivane sirovine PP ne proueguje, dok na 500°C pirolizira preko 98% sirovine (20). Ispitivanje smjese otpadne plastike, na fiksnoj temperaturi od 500°C i vremenu reakcije od 60 min, u reaktoru sa fiksnim slojem zapremine 3,5 L i sa tipičnim načinom zagrijavanja smjese kroz zid reaktora, u svom radu su naveli Adrados i saradnici (15). U jednoj drugoj tipičnoj laboratorijskoj izvedbi (*Parr Mini Bench Top Reactor, Type 4561m*), autoklav zapremine 300 ml sa mješalicom i pod pritiskom od 19,5 MPa ispituje se piroliza smjese otpadne plastike (HDPE, PP, PS, PET, PVC), na fiksnoj temperaturi od 500°C, i fiksnim vremenom od 60 min (13). Očito je da postoji potreba dodatnih ispitivanja, pogotovo u pilot reaktorima, koji imaju dodatna ograničenja u odnosu na laboratorijske mikroreatore kod kojih se može zanemariti uticaj prenosa toplote na sirovinu, s obzirom da se radi o malim uzorcima.

U ovom radu su dati rezultati istraživanja uticaja temperature na prinos pirolize smjese otpadne plastike (PP, LDPE, HDPE) u pilot reaktoru sa fiksnim slojem koji je razvijen za ovu namjenu. Potrebno je naglasiti, da se u dostupnoj literaturi nije mogao pronaći isti reaktorski sistem, koji je primijenjen u ovom istraživanju, niti isti karakterističan sastav sirovine, tako da se sva poređenja odnose na one reaktorske sisteme, uslove sprovođenja eksperimenata i izabrane sirovine koje su samo veoma slični predmetnim istraživanjima.

Većina istraživača pri izboru temperatura za sprovođenje eksperimenata polazi od rezultata TG odnosno DTG analiza, te se na osnovu odgovarajućih krivih uočavaju temperaturni intervali termičke razgradnje, dok se za vrijeme reakcije obično bira dovoljno dug vremenski interval, da se može očekivati maksimalna razgradnja na izabranoj temperaturi. U literaturi se može naći niz objavljenih TG i DTG krivih pirolize plastičnih materijala, koje se mogu razlikovati shodno različitim uslovima sprovođenja eksperimenata (15-16;18-19; 21-22). U istraživanju Norveškog univerziteta za nauku i tehnologiju navodi se da se potpuna piroliza pojedinačnih vrsta plastike (HDPE, LDPE, PP, PS,) odvija u temperaturnom intervalu 350-500°C sa maksimalnom brzinom u dijelu intervala 413-479°C, što se vidi na slici 1. (23).



Slika 1. DTG krive : HDPE (-x-x-x-);LDPE(-o-o-o-); PP (---); PS(+++); i PVC(—), (23).
Figure 1. DTG curves: HDPE (-x-x-x-);LDPE(-o-o-o-); PP (---); PS(+++); i PVC(—), (23).

Slične rezultate su objavili i drugi autori, npr. u istraživanju Šaripova i saradnika (24) navodi se temperatura od 500°C kao završetak termičke razgradnje PE, a temperatura od 488°C odnosno 494°C za a-PP (ataktički PP) odnosno i-PP (izotaktički PP). Takođe, DTG krive predstavljene u radu Lopeza i saradnika (16) sugerišu na slične temperaturne intervale za pojedinačne vrste plastičnih materijala, te se dodatno analizira i smjesa plastičnog otpada (PP, PE, PS, PVC i PET) i navodi se da se potpuna piroliza ove smjese završava na 500°C. Prema TG krivama pirolize pojedinačnih uzoraka plastike (HDPE, LDPE, PP), na uzorcima od 5 mg i pri brzini zagrijavanja od 20 K/min, piroliza HDPE se odvija u intervalu 477-521°C, sa maksimalnom brzinom na 505°C; piroliza LDPE u intervalu 438 – 509°C, sa maksimalnom brzinom na 492°C i piroliza PP u intervalu 447-503°C, sa maksimalnom brzinom na 496°C, (25).

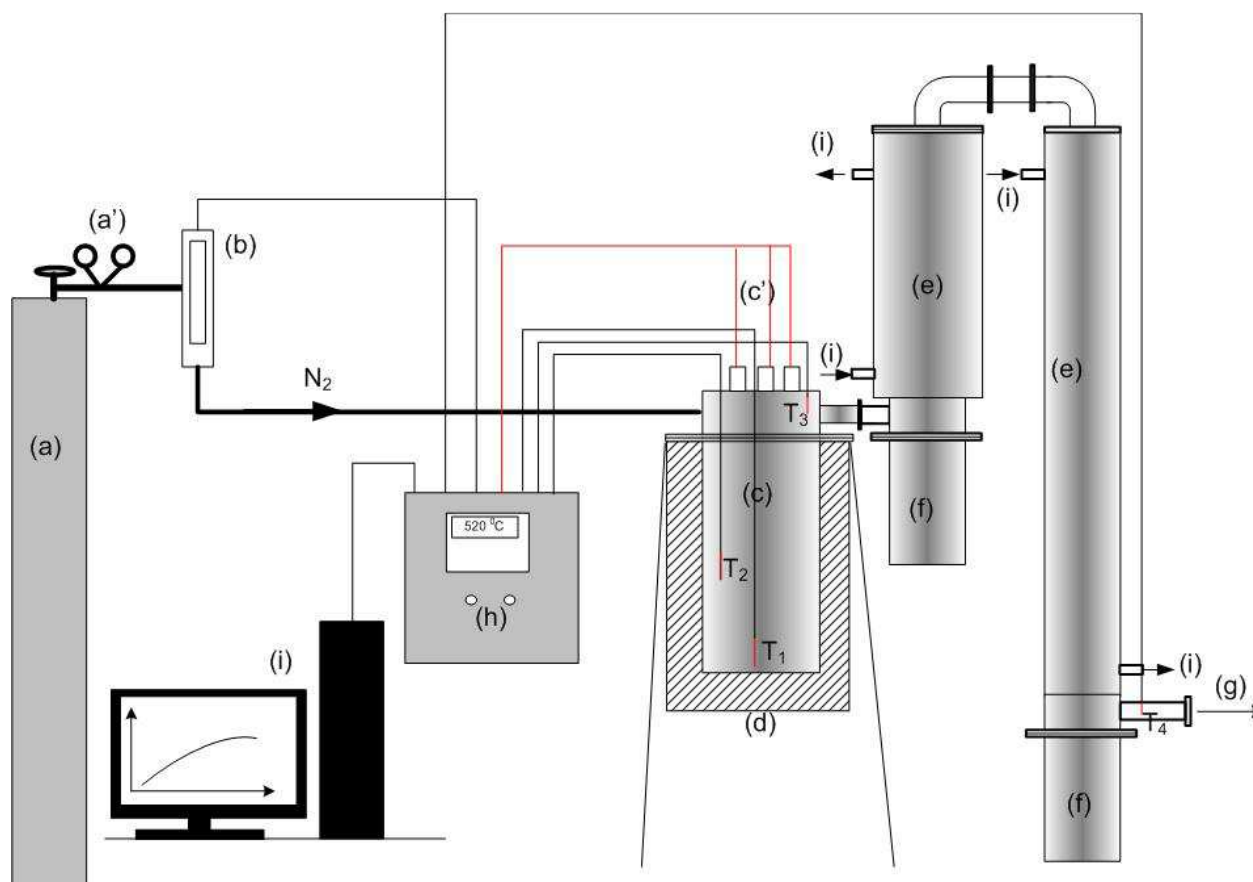
MATERIJAL I METODE RADA

Izbor i priprema uzorka

Kao materijal za istraživanje korišćene su tri najzastupljenije vrste otpadne plastike u komunalnom otpadu (PP, LDPE i HDPE), odnosno njihova karakteristična smjesa: PP 40%, LDPE 35% i HDPE 25%. Domaća zvanična statistika ne daje podatke o zastupljenosti pojedinih vrsta plastike u komunalnom otpadu, tako da su za određivanje masenih odnosa u smjesi korišćene prosječne vrijednosti za zemlje Evropske Unije (2). Prema toj statistici, tri najzastupljenije vrste plastike su: PP 19%, LDPE 17% i HDPE 12%, odnosno u procentima za smjesu PP+LDPE+HDPE: PP 40%, LDPE 35% i HDPE 25%. Za pripremu uzoraka PP i HDPE poslužila je otpadna ambalaža, dok je kao uzorak LDPE poslužio granulati koji se koristi za proizvodnju plastičnih kesa. Otpadna ambalaža se prvo detaljno opere, osuši i usitni te se melje na laboratorijskom mlinu, nakon čega se priprema smjesa PP i HDPE. Ovako pripremljena smjesa je podvrgnuta granulometrijskoj analizi i određen je prosječni dijametar čestica smjese, koji je iznosio 1,40 mm. Pripremljena smjesa PP i HDPE nakon toga se izmješa sa granulama LDPE valjkastog oblika (2,20 x 5,03 mm), shodno odabranim masenim odnosima.

Metodologija ispitivanja i opis eksperimenata

Ispitivanja procesa pirolize provedena su na pilot postrojenju sa reaktorom sa fiksnim slojem u Laboratoriji za ekološko inženjerstvo na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjaluci. Šematski prikaz postrojenja, je dat na slici 2.



Slika 2. Blok šema pilot postrojenja za istraživanje pirolize: (a) azot; (b) maseni mjerač protoka gasa; (c) reaktor za pirolizu; (d) termička izolacija; (e) sistem za kondenzaciju para; (f) sistem separacije – posude za prihvatanje kondenzata; (g) ispust nekondenzabilnog gasa u sistem za ispiranje gasova; (h) razvodni ormar sa sistemom regulacije; (i) PC.

Figure 2. Schematic description of the laboratory pilot setup for pyrolysis process investigation: (a) nitrogen; (b) gas mass-flow meter; (c) pyrolysis reactor; (d) thermal insulation; (e) system for the vapours condensation; (f) separation system – vessels for condensate acceptance; (g) non-condensable gases outlet in the gases washing system; (h) distribution cabinet for regulation system; (i) PC.

Prethodno pripremljen i izvagan uzorak smjesti se u reacionu posudu (c), te se u sistem pušta gas azot (a, a'), koji ima ulogu uspostavljanja inertne atmosfere i ulogu gasa nosača. Pomoću mjerača-regulatora (b) podesi se protok gasa od 100 mL/min, te se nakon 10 min može očekivati da je postignuta inertna atmosfera. Uz pomoć PC (i) korišćenjem odgovarajućeg programskog paketa daje se informacija sistemu automatizacije i regulacije (h) da uključi sistem grijača (c'), te se vrši zagrijavanje reakcione smjese. Za sve provedene eksperimente kao kontrolna termosonda, tj. termosonda čije su mjerene vrijednosti temperature korišćene za regulaciju rada

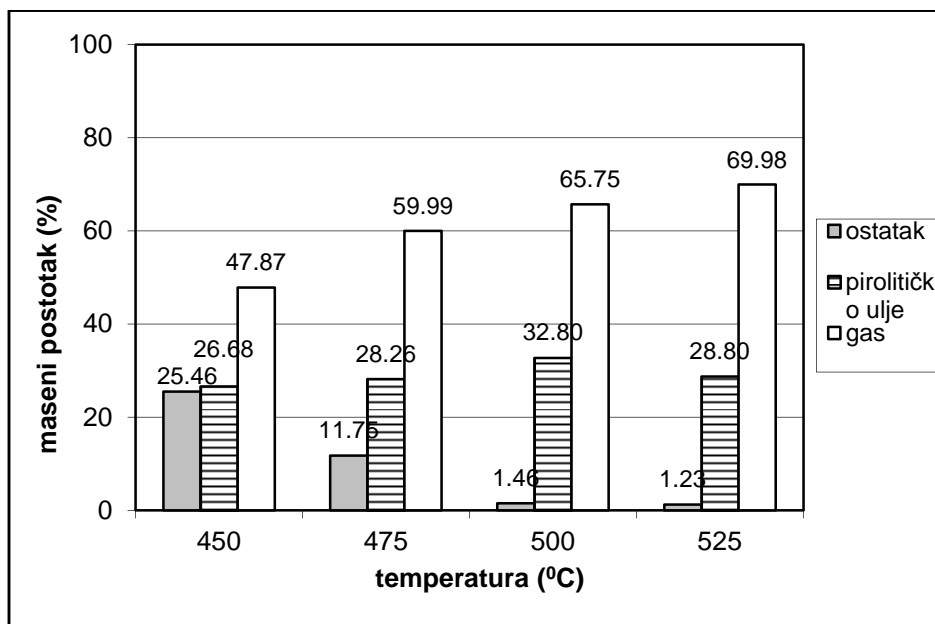
grijača, služila je termosonda T_1 , koja je mjerila temperaturu u donjem dijelu reaktora. Nakon postizanja prethodno zadane temperature, mjeri se vrijeme koje sirovina provede na zadanoj temperaturi, što predstavlja vrijeme reakcije. Nakon zadanog vremena isključuje se sistem regulacije, te nakon pada temperature u reaktoru ispod 100°C , pristupa se njegovom rasklapanju tj. odvajanju reakcione posude (c), nakon čega se ista mjeri te se izračunava masa čvrstog ostatka. Takođe, vrši se i odvajanje posuda za prihvatanje kondenzata (f), te se vrši njihovo vaganje, odnosno određivanje mase kondenzabilnih produkata, uključujući i dio mase kondenzovanih produkata sa unutrašnjih stijenki kondenzatora (e), a koji se dobija pažljivim čišćenjem unutrašnjosti i vaganjem skinutog kondenzata. Prinos gasne faze je određivan iz materijalnog bilansa kao razlika mase sirovine i sume: masa tečne faze + masa čvrstog ostatka. Mjerenja su ponovljena najmanje 3 puta, te rezultati navedeni u tabeli predstavljaju prosječne vrijednosti, odnosno aritmetičke sredine sprovedenih mjerenja.

Promjene temperature reaktora mogu se pratiti u tri karakteristične tačke. Sve temperature su mjerene termosondama K-tipa, i snimane preko *OMRON* programskog paketa *CX-Thermo*. Regulacija rada grijača, odnosno kontrola temperature, izvršena je primjenom temperaturnog kontrolora *CelciuX (E11N-TC4A-QQ)* firme *OMRON*, uz prethodno podešavanje PID konstanti, te zadavanja navedenih konstanti kao i drugih karakterističnih veličina u sistemu regulacije, takođe korišćenjem programa *CX-Thermo*. Protoci inertnog gasa su mjereni masenim mjerjačem protoka firme *Brokkhorst*, model *MASS-VIEW MV-304*, koji ima i dodatnu mogućnost fine regulacije protoka, te pokriva mjerne opsege od $0,04\text{--}20\text{ Ln/min}$. Kao gas nosač služio je azot, čistoće $99,99\%$. Toplotna moć dobijenih biogoriva određivana je kalorimetrom, firme *Parr Instrument Company*, mode *6400 Automatic Iso-peribol Calorimeter*, primjenom dinamičke metode mjerenja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Uticaj temperature na pirolizu plastike

Za ispitivanje uticaja temperature reaktora na prinos procesa pirolize u ispitivanom postrojenju izabran je temperaturni interval $450\text{--}525^\circ\text{C}$. Za početnu temperaturu ispitivanja izabrana je vrijednost od 450°C , jer se tek od te vrijednosti temperature mogu očekivati veće brzine razgradnje. Naime, već je ustanovljeno iz prethodnih eksperimenata, da se na temperaturi od 400°C u vremenu od 60 min postiže relativno nizak stepen konverzije sirovine sa ostatkom od približno 40% ($39,86\%$). Za završnu temperaturu izabrana je vrijednost od 525°C , jer se termička razgradnja svih plastičnih materijala završava ispod date vrijednosti. Ovakav izbor temperaturnog intervala je u skladu sa rezultatima brojnih TG i DTG krivih maksimalne brzine razgradnje ispitivanih polimera (23-25). Na slici 3, dat je uticaj temperature na prinos procesa pirolize u ispitivanom reaktoru.



Slika 3. Uticaj temperature reaktora na pirolizu plastike pri vremenu od 45 min (protok azota $0,5\text{ Ln/min}$, brzina zagrijavanja 12 K/min).

Figure 3. Influence of the reactor temperature on the plastic pyrolysis during the time of 45 min (N_2 flow was $0,5\text{ Ln/min}$, heating rate 12 K/min).

Na slici 3, vidi se da i na temperaturi od 450°C, znatan dio sirovine ostaje neizreagovan (25,46%), tako da se nisu provodili eksperimenti na nižim temperaturama. S druge strane, na temperaturi od 500°C praktično je sva sirovina izreagovala (1,46% čvrstog ostatka u reaktoru), što odgovara i rezultatima tehničke analize pojedinačnih uzoraka otpadne plastike (žarenje na 750 i 900°C), koji pokazuju kosni ostatak od 0,8% za PP, odnosno 0,54% za HDPE (26). Ovaj čvrsti ostatak u reaktoru je nešto više vrijednosti nego pepeo iz tehničke analize, ali treba uzeti u obzir da se ovdje radi o uzorcima otpadne plastike koji mogu imati u sebi različite količine neorganskih aditiva.

Očit je porast konverzije sirovine sa porastom temperature, pri čemu se maksimalan prinos tečne faze (pirolitičkog ulja) dobija na 500°C, dok je na 525°C zanemarljivo mali porast konverzije sirovine u odnosu na temperaturu od 500°C, pri čemu se smanjuje prinos pirolitičkog ulja na i to u korist povećanja prinosa gasovitih produkata. Ovo se može objasniti time, da na višim temperaturama počinju da dominiraju sekundarne reakcije, odnosno reakcije pri kojima dolazi do daljeg pucanja molekulskih lanaca, pri čemu nastaju kraći molekuli, odnosno nekondenzabilni gasovi. Slično ponašanje uočavaju i drugi autori. Tako Demirbas u svom radu navodi da sa porastom temperature u ispitivanom intervalu 550K - 900K raste prinos gasovitih produkata od 12,3 do 42,4%, kod ispitivane smjese otpadne plastike (PP, PE, PS - ne navode se maseni odnosi), takođe raste i prinos tečnih produkata do temperature od 750K (477°C), nakon čega dolazi do blagog pada (do temperature od 900 K) (19). Ovakav trend odgovara dobijenim rezultatima prikazanim na slici 3. U jednom drugom radu gdje se ispituje piroliza pojedinačnih plastičnih materijala (PP, LDPE, HDPE) u reaktoru sa fiksnim slojem, ali sa relativno malim uzorkom (0,7g), pokazano je da se na ispitivanoj temperaturi od 450°C, pri vremenu od 17 min postiže relativno mala konverzija (LDPE-76,4% ostatka; HDPE-76,7% ostatka; PP-46,6%) (27). Ovo je znatno manje u odnosu na dobijene rezultate ispitivane smjese na 450°C, sa slike 3, gdje je ostatak ispitivane smjese iznosio 25,46%, ali pri vremenu od 45 min. Takođe, i rezultati ispitivanja pirolize kako sintetskog, tako i otpadnog PP, u laboratorijskom šaržnom reaktoru sa fiksnim slojem, pokazuju da se na 500°C ostvaruje prinos od približno 80% kondenzabilnih produkata, ali i ovdje se radi o relativno maloj masi uzoraka (20 g sirovine) (28). U jednoj studiji kinetike pirolize HDPE u polušaržnom reaktoru pri neizotermnim uslovima, navodi se da sa padom temperature od 495°C na 450°C opada aktivaciona energije za 20%, (29).

U radu Lopeza i saradnika (16), u već navedenom postrojenju za pirolizu (15), ispituje se smjesa čistih sintetskih polimera (PP 40%, PE 35%, PS 18%, PVC 3%, PET 4%), te navodi da se potpuna konverzija postiže već na 460°C, ali zbog boljeg kvaliteta produkata, u smislu manje viskoznosti, preporučuje se temperatura od 500°C, na kojoj se postiže prinos tečnih produkata od 65,2%. Takođe, ista grupa autora vrši pirolizu smjese otpadne plastike na fiksnoj temperaturi od 500°C i vremenu reakcije od 60 min, pri čemu je ostvaren prinos od 40,9% tečnih produkata (15). Ovo je približno dobijenom rezultatu na 500°C koji iznosi 32,8%, te treba naglasiti da i sam uzorak plastike, čiste-sintetske ili otpadne, može uzrokovati različite rezultate pri istim uslovima, što navodi niz autora (13,15). Tako npr. postoje podaci da na fiksnoj temperaturi od 500°C, i fiksnom vremenu od 60 min, pri pirolizi smjese čiste sintetske plastike (HDPE, PP, PS, PET, PVC), dobija se 48,7% prinosa tečnih produkata, dok za smjesu istog sastava ali otpadne plastike dobijene iz njemačkog DSD sistema reciklaže dobija se prinos od 32,5%, a za istu smjesu otpadne plastike iz belgijskog sistema *Fros Plus* dobija se 64,1% tečnih produkata (13).

Uticaj sastava na prinos produkata, posebno je izražen ako je u smjesi prisutan PS, kao što je navedeno kod prethodnog istraživanja. Naime, pri pirolizi PS, zbog strukture sa stabilnim benzenskim prstenom, dobija se veći prinos tečnih produkata, a manji prinos gasa nego pri pirolizi poliolefinskih polimera (PE, PP) sa ravnom ugljikovodoničnom strukturom bez benzenskog prstena. Makromolekule PS se manje kidaju u gasne produkte sa 5 ili manje C atoma, tako da raspodjela produkata veoma zavisi od tipa plastike (30).

Može se zaključiti da prinos tečnih produkata, kao i konverzija sirovine, zavise od: eksperimentalnih uslova (procesnih parametara), tipa sirovine (otpadna ili čista sintetska plastika), sastava sirovine (smjesa ili pojedinačne vrste plastike), sastava smjese, tipa postrojenja na kojem se proces izvodi, veličine uzorka, vremena reakcije. Stoga je za svaki sistem, ili postrojenje u kojem se odvija proces pirolize, potrebno jasno navesti navedene parametre, te ispitati odgovarajući prinos.

U ispitivanom pilot postrojenju za pirolizu, odnosno ispitivanom reaktoru sa fiksnim slojem i karakterističnim zagrijavanjem smjese, optimalna temperatura reaktora za pirolizu ispitivane smjese plastike, u smislu maksimalnog prinosa tečnih produkata, iznosi 500°C pri vremenu od 45 min.

Toplotna moć pirolitičkog ulja i mogućnosti korišćenja u energetske svrhe

Uzorci pirolitičkog ulja dobijenog iz eksperimenata provedenih pri izabranim optimalnim uslovima (vrijeme reakcije 45 min., temperatura 500 °C i protok inertnog gasa 0,5 Ln/min.) podvrgnuti su kalorimetrijskoj analizi odnosno određivanju toplotne moći, primjenom dinamičke metode mjerenja. Dobijeno gorivo ima toplotnu moć od 45,9603±0,15 MJ/kg, koja je nešto viša od toplotne moći kvalitetnijih ugljeva (43 MJ/kg), kao i od toplotne moći nafte (44 MJ/kg) (31). Takođe i drugi autori navode približne toplotne moći, npr. toplotna moć pirolitičkog ulja dobijenog iz komercijalnog reaktora tipa rotacione peći iznosi 44,832 MJ/kg (10,710 kcal/kg) (32), odnosno 44,340 MJ/kg (33).

ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih istraživanja pirolize smjese otpadne plastike (PP 40%; LDPE 35%; HDPE 20%) u razvijenom pilot reaktoru sa fiksnim slojem može se zaključiti sljedeće:

- ✓ Pažljivim izborom parametara procesa, temperature i vremena reakcije, moguće je ostvariti potpunu konverziju otpadne plastike u tečne i gasovite produkte;
- ✓ Optimalna temperatura u smislu potpune konverzije ispitivane sirovine i maksimalnog prinosa pirolitičkog ulja iznosi 500°C, pri vrmenu od 45 min. i protoku inertnog gasa azota od 0,5 Ln/min., pri čemu se dobija 32,80% gasovitih produkata i 65,75 % tečnog produkta, pirolitičkog ulja;
- ✓ Sa porastom temperature iznad 500°C raste prinos gasovitih produkata do maksimalnih 69,98% pri temperaturi od 525°C, na račun smanjenja prinosa pirolitičkog ulja.
- ✓ Dobijeno pirolitičko ulje ima potencijal korišćenja u energetske svrhe zbog visoke toplotne moći, (45,9603±0,15), koja je približna toplotnoj moći kvalitetnijih ugljeva (43 MJ/kg) i toplotnoj moći nafte (44 MJ/kg).

ZAHVALNICA

Provedena istraživanja su vršena u sklopu realizacije projekta Istraživanje koprolirolize otpadne plastike i biomase i sufinansirana su od strane Ministarstva nauke i tehnologije Vlade Republike Srpske.

LITERATURA

1. EEA - European Environment Agency: Material resources and waste – update 2012, EEA, Copenhagen (2012) pp. 23-24.
2. PlasticsEurope-Association of Plastics Manufacturers: Plastics—the Facts 2012, An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. (Online). Dostupno na: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf (10.03.2013.)
3. Eurostat: Packaging waste statistic, (Online). Dostupno na: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Packaging_waste_statistics (01.09.2014.)
4. Kopranović, S.: Životna sredina, u Statistički godišnjak Republike Srpske 2012. Urednik Savić, V. Republički zavod za statistiku Republike Srpske, Banja Luka (2013), pp.221-230.
5. RZS-Republički zavod za statistiku (2013): Proizvedeni, prikupljeni i odloženi otpad. Statistika životne sredine godišnje sopštenje, Broj/No. 218/14. (Online). Dostupno na: http://www2.rzs.rs.ba/static/uploads/saopštenja/zastita_zivotne_sredine/prikupljeni_i_odlozeni_otpad/2013/PrikupljeniOdlozeniOtpad_2013.pdf (01.09.2014.)
6. Kopranović, S.: Životna sredina, u Statistički godišnjak Republike Srpske 2012. Urednik Savić, V. Republički zavod za statistiku Republike Srpske, Banja Luka (2012), pp.210-221.
7. EC-European Commission: Waste Recycling Pilot Project in Bosnia and Herzegovina, Waste Recycling Handbook. EC (2004). 1-80.
8. Aguado, J., D.P. Serrano, G. San Miguel: European Trends In The Feedstock Recycling Of Plastic Wastes. Global NEST Journal, 9 (1) (2007) 12-19.
9. Williams, P.T.: Waste Treatment and Disposal, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2005) pp. 326-337.
10. Elordi, G., G. Lopez, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao: Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene. Journal of Hazardous Materials, 144 (2007) 708–714.
11. Al-Salem, S.M., P. Lettieri: Kinetics of Polyethylene Terephthalate (PET) and Polystyrene (PS) Dynamic Pyrolysis, World Academy of Science, Engineering and Technology, 66 (2010) 1267-1275.
12. Costa P.A., F.J. Pinto, A.M. Ramos, I.K. Gulyurtlu, I.A. Cabrita, and M.S. Bernardo: Kinetic Evaluation of the Pyrolysis of Polyethylene Waste. Energy & Fuels. 21 (5) (2007) 2489-2498.
13. Williams, P.T., and E. Slaney: Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. Resources, Conservation and Recycling, 51 (2007) 754–769.
14. Ding, F., L. Xiong, C. Luo, H. Zhang, X. Chen: Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 94 (2012) 83–90.
15. Adrados, A., I. De Marco, B.M. Caballero, A. López, M.F. Laresgoiti, A. Torres: Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. Waste Management, 32 (5) (2012) 826–832.
16. López, A., I. De Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados: Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. Chemical Engineering Journal, 173 (2011) 62– 71.

17. Jung, C.G. and A. Fontana: Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach, in Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Eds Scheirs, J. and W. Kaminsky. John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2006) pp. 251-283.
18. Encinar, J.M., and J.F. González: Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes, Kinetic study. Fuel Processing Technology, 89 (2008) 678 – 686.
19. Demirbas, A.: Pyrolysis of municipal plastic waste for recovery of gasoline-range hydrocarbons. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, 72 (2004) 97-102.
20. Kaminsky, W. , and I-J.N. Zorriquetta: Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79 (2007) 368–374.
21. Kiran, N., E. Ekinci, C.E. Snape: Recycling of plastic wastes via pyrolysis. Resources, Conservation and Recycling, 29 (2000) 273–283.
22. Lee, K.-H.: Pyrolysis of municipal plastic wastes separated by difference of specific gravity. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79 (2007) 362-367.
23. Sørum, L., M.G. Grønli, J.E. Hustad: Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. Fuel, 80 (9) (2001) 1217-1227.
24. Sharypov, V.I., N.G. Beregovtsova, B.N. Kuznetsov, L. Membrado, V.L. Cebolla, N. Marin, J.V. Weber: Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures, Part III: Characterisation of heavy products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 67 (2003) 325–340.
25. Zhou, L., Y.Wang, Q. Huang, J.Cai: Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. Fuel Processing Technology, 87 (11) (2006) 963-969.
26. Papuga, S., I. Musić, P. Gvero, L.J. Vukić: Preliminary Research of Waste Biomass and Plastic Pyrolysis Process. Contemporary Materials, 4 (1) (2013) 76-83.
27. Achilias, D.S., E. Antonkou, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.Lappas: Recycling Techniques of Polyolefins from Plastic Wastes. Global NEST Journal, 10 (1) (2008) 114-122.
28. Panda, A.K.: Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste plastics, PhD thesis, National Institute of Technology, Rourkela, 2011.
29. Khaghanikavkani, E., and M.M. Farid: Thermal Pyrolysis of Polyethylene: Kinetic Study. Energy Science and Technology, 2 (1) (2011) 1-10.
30. Lee, K.-H.: Pyrolysis of Waste Polystyrene and High-Density Polyethylene, in Material Recycling - Trends and Perspectives, Eds. Achilias, D. InTech Europe, Rijeka (2012) pp.175-192.
31. Miskolczi, N., L. Bartha, G. Deáka, B. Jóverb, D. Kallóc: Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72 (2) (2004) 235–242.
32. Lee, K.-H., G.-T. Kim, J.-G. Choi: Effect of heating rate on pyrolysis of low-grade pyrolytic oil. Korean J. Chem. Eng., 28 (6), (2011) 1468-1473.
33. Mani, M., C. Subash, G. Nagarajan: Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil. Appl. Therm. Eng., 29 (2009) 2738-2744.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PYROLYSIS OF WASTE PLASTIC IN THE FIXED BED REACTOR

Saša Papuga¹, Petar Gvero², Ljiljana Vukić¹

¹*University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, RS, B&H*

²*University of Banja Luka, Faculty of Mechanical Engineering, Banja Luka, RS, B&H*

Pyrolysis, as a technique of chemical recycling of plastic materials, today causes an increasing interest as environmentally and economically acceptable option for processing of waste materials. Studies of these processes are carried out under different experimental conditions, in various types of reactors and with different raw materials, which makes comparison of the processes, and the direct application of the process parameters very complicated. This paper presents the results of investigation of the influence of temperature in the range of 450°C to 525°C, on the yield of the process of pyrolysis of waste plastics mixture, composed of 45% polypropylene, 35% low density polyethylene and 25% high density polyethylene. Studies were conducted in a fixed bed pilot reactor, which was developed for this purpose. The results of the studies show that at a temperature of 500°C, complete conversion of raw materials was achieved, for a period of 45 min, with a maximum yield of the pyrolysis oil of 32.80%, yield of the gaseous products of 65.75% and the solid remains of 1.46%. Further increase of temperature increases the yield of gaseous products, at the expense of reducing the yield of pyrolysis oil. The obtained pyrolysis oil has a high calorific value (45.96 MJ / kg), and in this regard has potential applications as an alternative fuel.

Key words: *pyrolysis, fixed bed reactor, waste plastic, temperature of the process*

Rad primljen: 05. 09. 2014.

Rad prihvaćen: 24. 09. 2014