

OKOLJSKO POROČILO – SKRAJŠANI DEL

(celotno okoljsko poročilo obsega 80 strani in je del procesa pridobivanja soglasij)

Splošno o pirolizi izrabljenih gum

Izrabljene gume se obdelujejo s postopkom pirolize pri temperaturi 350-500 °C brez dostopa kisika. V postopku pirolize se razgradijo organske spojine iz termično obdelanih izrabljenih gum v atmosferi brez kisika. Produkti pirolize izrabljenih gum so tekoči ogljikovodiki (motorni bencin, dizelsko gorivo in težka olja ali črni karbon N330) ter pirolizni plin (sintetični plin), ki se porabi za ogrevanje piroliznega reaktorja v sami napravi za termično obdelavo izrabljenih gum.

Naprava za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize se uvršča med sežigalnice nenevarnih odpadkov. Naprava za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize je nepremična naprava, v kateri se delno neposredno izkorišča pridobljena zgorevalna toplota za toplotno obdelavo izrabljenih gum. Območje termične obdelave izrabljenih gum vključuje napravo za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize in območje objektov za sprejem izrabljenih gum, njihovim skladiščenjem, napravami za njihovo predobdelavo na kraju samem, in napravami za obdelavo ali skladiščenje proizvodov termične obdelave in njenih ostankov, odvodnikom dimnih plinov, napravami in sistemi za nadzor postopkov termične obdelave in zgorevanja piroliznega plina (sintetični plin).

Naprava za termično obdelavo avtomobilskih gum s postopkom pirolize obratuje neprekinjeno, pri čemer se lahko v času enega dneva obdela do 30 t gumene mase iz izrabljenih gum ali proizvodnje gum ali obnove izrabljenih gum.

Opis postopka termične obdelave odpadkov s postopkom pirolize - GLO

Piroliza odpadkov se uvršča v eno od treh tehnik termične obdelave odpadkov, ki so kot najboljše na trgu dostopne tehnike obdelave odpadkov opisane v Referenčnem dokumentu najboljših tehnik sežiganja odpadkov BREF WI (izdaja: avgust 2006). V tem referenčnem dokumentu so opisane tehnike sežiganja, pirolize in uplinjanja.

Sežiganje je na področju obdelave odpadkov najbolj razširjena uporabljena tehnika, medtem ko sta piroliza in uplinjanje manj razširjeni tehniki. Za vse tri tehnike so v dokumentaciji BREF WI opisani z vidika vplivov na okolje najboljši postopki v zvezi s:

- prevzemom, ravnanjem in skladiščenjem odpadkov,
- predobdelavo odpadkov,
- čiščenjem odpadnih plinov,
- ravnanjem z ostanki obdelave,
- obdelavo odpadne vode in
- energetsko učinkovitostjo obdelave odpadkov razen proizvodnje električne energije.

V skladu z opisom iz referenčnega dokumenta najboljših tehnik sežiganja odpadkov BREF WI je piroliza postopek razplinjanja odpadkov v odsotnosti kisika, med katerim nastaja pirolizni plin in črni ogljik (Carbon Black N330).

V splošnem izraz »piroliza« vključuje več različnih kombinacij tehnik, ki predstavljajo naslednje tehnološke procese:

- **proces tlenja:** nastajanje plina iz hlapnih delcev v odpadkih pri temperaturah med 250 °C in 600 °C (GLO – cca 350-400),
- **proces pirolize:** termična razgradnja organskih molekul odpadkov med 500 °C in 800 °C v plinasto stanje in trdne frakcije (GLO cca 380),
- **proces uplinjanja:** delna oksidacija oziroma preoblikovanje dela ogljika, ki ostane v piroliznem črnem ogljiku, pri okoli 400 °C s pomočjo snovi za uplinjanje (npr. zrak ali vodna para) v procesni vodni plin (CO, H₂),
- **proces sežiganja ali proces kondenziranja piroliznega plina:** pri **tehniki sežiganja (a)** pirolizni plin in pirolizni črni ogljik zgorita pri polni oksidaciji v sežigalni komori oziroma pri **tehniki kondenzacije piroliznega plina (b)** večji del piroliznega plina, ki ga sestavljajo plini in nasičene pare tekočih ogljikovodikov (zmes tekočih ogljikovodikov v tekočem in plinastem stanju), pretvori v tekoča goriva in se pirolizni črni ogljik izloči tako, da so končni produkti pirolize črni ogljik, tekoča goriva ter plinasta goriva,

Kombinacijo tehnik, ki predstavljajo tehnološke procese vključene v splošni izraz »piroliza«, nazorno predstavljajo karakteristike teh tehnoloških procesov, ki so navedene v spodnji tabeli.

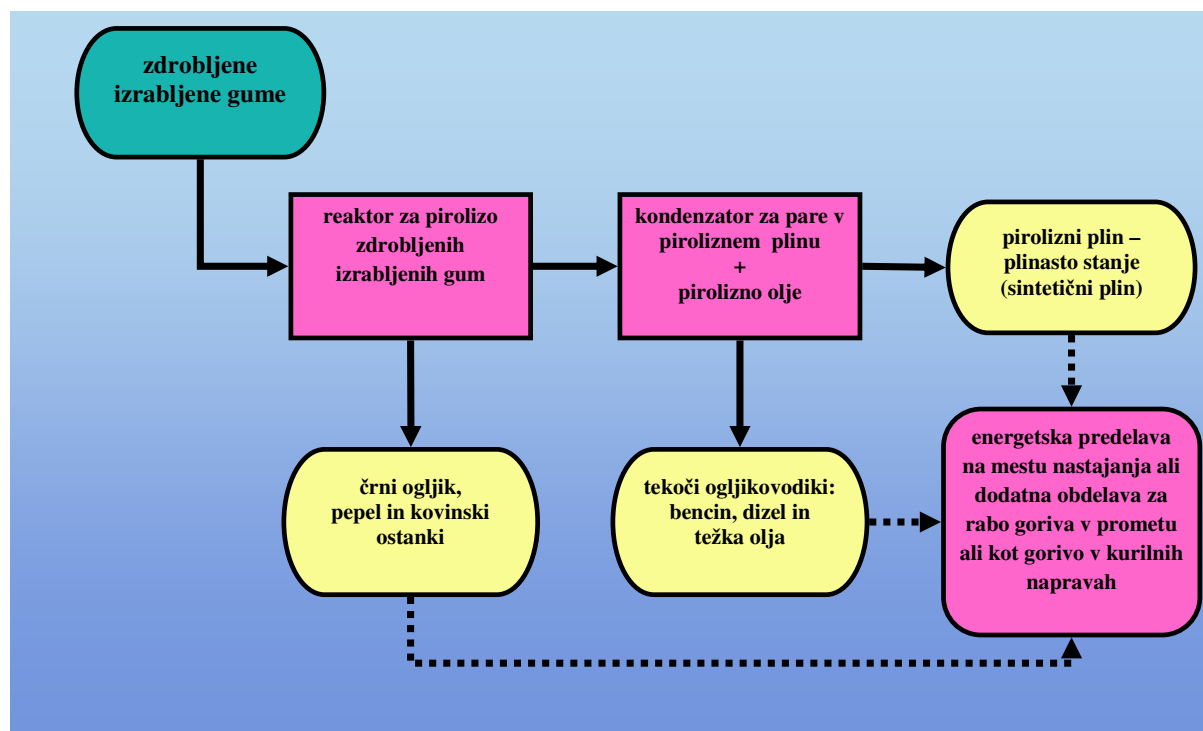
	Proces pirolize	Proces uplinjanja	Proces sežiganje
Temperatura v reaktorju	350 – 400	380	400
Pritisk v reaktorju (atm)	1	1 – 20	1
Atmosfera	inertna/dušik	snovi za uplinjanje: O ₂ in H ₂ O	zrak
Stohiometrično razmerje	0	<1	>1
Produkti procesa:			
plinasta faza	H ₂ , CO, ogljikovodiki, H ₂ O, N ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, N ₂	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂
trdna faza	pepel, črni ogljik	žindra, pepel	pepel, žindra
tekoča faza	pirolizno olje, voda	-	-

V napravah za obdelavo nenevarnih odpadkov s postopkom pirolize se izvajajo naslednje osnovne tehnike ravnanja z odpadki:

- **drobljenje:** drobilnik izboljša in standardizira kakovost odpadkov na vstopu v napravo in spodbuja prenos toplote na obdelovani material (v primeru GLO-ja že obdelani-razrezani kosi),
- **sušenje** (odvisno od procesa oziroma vsebnosti vlage v odpadkih, GLO-ni potrebno),
- **piroliza odpadkov**, kjer v šaržnem postopku (trajanje šarže) nastaja poleg piroliznega plina tudi pirolizni črni ogljik, vključno z negorljivim mineralnim materialom in kovinskimi deli,

- sekundarno čiščenje piroliznega plina z ohlajanjem (destilacijo) nasičenih par tekočih ogljikovodikov v piroliznem plinu zaradi pretvaranje v tekoča goriva zaradi pridobivanja energetske uporabne mešanice olj in/ali s sežiganjem piroliznega plina, in
- sekundarno čiščenje piroliznega črnega ogljika z drobljenjem in izločanjem kovinskih delov z namenom pridobivanja črnega ogljika kot surovine za proizvodnjo aktivnega oglja.

Shematski prikaz pirolize izrabljenih gum je na spodnji sliki.



Končna sestava proizvodov pirolize izrabljenih gum je naslednja:

Pirolizni plin – plinasto stanje (sintetični plin)		Tekoči ogljikovodiki (aromatski ogljikovodiki)	
H ₂ , CO, H ₂ O, metan, etan, butadien, propan, propen, butan, drugi ogljikovodiki	10 %	pirolizno olje (aromatski ogljikovodiki) nizka vsebnost žvepla 0,3 – 1 %	težko olje 0%
		Tekoči ogljikovodiki, pridobljeni z ohlajanjem piroliznega plina iz nasičene pare tekočih ogljikovodikov	dizelsko gorivo 30% motorni bencin 20%
Črni ogljik (Carbon Black N330) površina 30 – 90 m ² /g surovina za proizvodnjo aktivnega oglja	30 %	Pepel večinoma kovine in ZnO vsebnost žvepla v pepelu 3 – 5 %	3%

Rezultati podrobnejše analize kemijske sestave produktov pirolize izrabljenih gum, ki ima vpliv na okolje zaradi rabe teh produktov, so:

Parameter	Enota	Črni ogljik	Pirolizno olje	Pirolizni plin (plinasto stanje in nasičene pare tekočih ogljikovodikov)
Ogljik (C)	%	91,5	86,6	85,76
Vodik (H)	%	2,0	10,3	14,24
Dušik (N)	%	0,4	0,6	v sledih
Kisik (O)	%	0,2	0,8	v sledih
Žveplo (S)	%	2,1	1,2	v sledih
Klor (Cl)	%	0,11	-	-
Kloridi	mg/m ³	-	-	0,3
HF	mg/m ³	-	-	< 0,06
SO ₂	mg/m ³	-	-	< 1,35
Vlaga	%	0,205	-	-
Zgorevalna toplota	MJ/kg	30,5	42,2	44,6

Proizvajalec naprave za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize podaja podrobnejšo shemo poteka pirolize izrabljenih gum, iz katere je razvidno, da:

- v predvidenem postopku pirolize ni odpadnih vod, ker se očiščene vračajo v proces pirolize,
- izhodni parametri preostanka odpadne vode – čisti destilat,
- se pirolizni plin v plinastem stanju (sintetični plin) energetsko predela v sami napravi za termično obdelavo izrabljenih gum z zgorevanjem (oksidacijo) v pomožnem reaktorju zaradi pridobivanja toplote, ki je potrebna za razgradnjo vhodnih materialov v piroliznem reaktorju,
- so produkti pirolize tekoči ogljikovodiki (motorni bencin 95okt., dizelsko gorivo EURO5 in črni ogljik ali GCB - Green Carbon Black N330). GCB se dodatno predela v čist N330 v ločeni komori pod stalnim nadzorom kjer se avtomatsko tudi pakira v 25kg vreče.

Vplivi na okolje

Emisija snovi v zrak: v napravi za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize nastajajo emisije snovi v zrak zaradi zgorevanja piroliznega plina, katerega sestavljajo pretežno lahke frakcije ogljikovodikov v plinastem stanju. Pirolizni plin se uvršča med sintetične pline. Količina piroliznega plina v plinastem stanju (sintetični plin) je cca 10% od mase obdelanih izrabljenih gum.

Nastali pirolizni plin (plinasto stanje brez nasičene pare tekočih ogljikovodikov) se v hladilniku ohladijo tako, da se po postopku frakcionirane destilacije izločijo plinaste snovi kot sintetični plin ter tekoči ogljikovodiki kot lahke frakcije tekočih ogljikovodikov (motorni bencin) in težje frakcije tekočih ogljikovodikov (dizelsko gorivo).

Ohlajeni pirolizni plin v plinastem stanju (sintetični plin) se uporablja v napravi za termično obdelavo izrabljenih gum kot plinasto gorivo za proizvodnjo toplote v kurišču naprave, pridobljena toplota pa je namenjena ogrevanju piroliznega reaktorja. Notranjost piroliznega reaktorja ni v stiku s kuriščem, v katerem zgoreva sintetični plin.

V spodnji tabeli so podane mejne vrednosti dnevne povprečne koncentracije snovi v dimnih plinih sežigalnice odpadkov in izmerjene tipske vrednosti dnevnih povprečnih koncentracij

snovi v dimnih plinih, ki jih za emisijo snovi v dimnih plinov iz kurišča naprave za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize jamči proizvajalec te naprave.

	Mejna koncentracija	Izmerjena vrednost	Enota
Ogljikov monoksid	50	-	mg/m ³
Celotni organski ogljik	10	2	mg/m ³
Celotni prah	10	<5	mg/m ³
HCl	10	1	mg/m ³
HF	1	0,4	mg/m ³
Dušikovi oksidi	400	120	mg/m ³
Žveplovi oksidi	50	11	mg/m ³

Najbolj verjetni masni pretok onesnaževal, izračunan na podlagi izmerjene koncentracije snovi v dimnih plinih pri običajnem obratovanju naprave za termično obdelavo izrabljenih gum, je za vsa ključna onesnaževala, ki opredeljujejo proces termične obdelave nenevarnih odpadkov (celotni prah, TOC, HF, HCl, SO₂ in NO₂) bistveno manjši od predpisanih mejnih pretokov snovi v odpadnih plinih, kar je prikazano v spodnji tabeli.

	Izmerjeni masni pretok	Največji masni pretok iz naprave	Mejni masni pretok za vire onesnaževanja	Enota
Celotni organski ogljik (izmerjena konc. 2 mg/m ³)	1	4,8	500	g/h
Celotni prah (verjetna koncentracija <5 mg/m ³)	2,4	4,8	200	g/h
HCl (izmerjena koncentracija 1 mg/m ³)	0,5	4,8	15	g/h
HF (izmerjena koncentracija 0,4 mg/m ³)	0,2	0,48	15	g/h
Dušikovi oksidi (izmerjena konc. 120 mg/m ³)	57	96	1.800	g/h
Žveplovi oksidi (izmerjena koncentracija 11 mg/m ³)	5,3	24	1.800	g/h

V glavnem reaktorju je pri GLO konstrukciji dodan avtomatičen dozator industrijske soli, ki nase veže težke kovine zato na izhodu dobimo občutno nižje okolju nesporne vrednosti posredno pa eliminiramo emisije v zrak zato GLO konstrukcija za razliko od drugih piroliznih obratov nima odvoda za odpadne emisije v zrak.

(PODROBNA KONSTRUKCIJA JE ZA NAMEN JAVNOSTI IZPUŠČENA – zaščita avtorskih pravic – inovacije).

Emisija snovi v vode: iz naprave za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize se ne odvajajo industrijske odpadne vode.

Z zmletimi izrabljenimi gumami vstopa v napravo za termično obdelavo izrabljenih gum predvsem voda, ki je površinsko vezana na vhodno surovino, nekaj vode pa je tudi v sami gumeni masi. Pri običajni pripravi vstopne surovine v napravo za termično obdelavo izrabljenih gum je delež vode v zdrobljenih izrabljenih gumah od 0,5 do 1,3 masnih odstotkov.

Vstopna voda v piroliznem reaktorju izpari in izstopa kot sestavina piroliznega plina (več kot 70%), nekaj vode pa se izloči med ohlajanjem piroliznega plina iz nasičene pare tekočih ogljikovodikov v dehidratorju naprave, kjer se v tekočem stanju zbira v posebni posodi.

Del vode v piroliznem plinu se iz kurišča izpusti v okolje skupaj z dimnimi plini. V tem delu je konstrukcija inovativna in zaradi predhodne obdelave z ind. soljo na izhodu dobimo čisti destilat.

(PODROBNA KONSTRUKCIJA JE ZA NAMEN JAVNOSTI IZPUŠČENA – zaščita avtorskih pravic – inovacije).

Voda, ki se nabira v dehidratorju (od 30 do 50 l na 10 t izrabljenih gum), se v napravi za termično obdelavo piroliznih gum reciklira tako, da se uporablja kot hladilna voda v hladilniku, v katerem se s postopkom frakcionirane destilacije vročih ogljikovodikov v plinastem stanju in nasičene pare tekočih ogljikovodikov izločijo lažji tekoči ogljikovodiki (motorni bencin, dizelsko gorivo).

Emisija hrupa: na območju naprave za termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize nastaja hrup zaradi:

- prometa tovornih vozil, ki na območje naprave dovažajo izrabljene gume (v povprečju dnevno eno do dve tovorni vozili z nosilnostjo več kot 7 t), in prometa tovornih vozil, ki iz območja naprave odvažajo Green Carbon Black N330, pakiran v vrečah in pripravljen kot surovina za proizvodnjo aktivnega olja, ter tekoča goriva (v povprečju tedensko 5 tovornih vozil z nosilnostjo več kot 7 t),
- drobljenja izrabljenih gum v drobilniku, ki ga poganjata dva 50 kW motorja,
- drobljenja proizvedenega črnega ogljika v drobilniku, ki ga poganja 45 kW motor, zaradi priprave črnega ogljika v surovino za proizvodnjo aktivnega olja in izločanje kovin iz črnega ogljika (ostanki kovinske mreže v izrabljenih gumah) – delovanje le po potrebi v kolikor bi obrat sprejel neobdelano vhodno surovino,
- pogona zaprtega kompresorja, ki zagotavlja stisnjeni zrak pogonu naprave in ga poganja 45 kW motor.

Vsi elektromotorni pogoni drobilnikov naprave za termično obdelavo izrabljenih gum in elektromotorni pogon kompresorja, kakor tudi drugi gibajoči oziroma vrteči se mehanski sklopi drobilnika in kompresorja so v zvezi s hrupom kot stroji označeni z vidno in trajno oznako CE o skladnosti in zajamčeno ravnjo zvočne moči ter opremljeni z ES izjavo o skladnosti, se domneva, da so v skladu s Pravilnikom o emisiji hrupa strojev, ki se uporabljajo na prostem (Ur.l. RS, 106/02, 50/05 in 49/06).

Razžveplanje piroliznih proizvodov: s termično obdelavo izrabljenih gum s postopkom pirolize nastajajo proizvodi, ki so surovine za proizvodnjo aktivnega olja (GCB - **črni ogljik**),

motornega bencina in dizelskega goriva za pogon motornih vozil (**tekoči ogljikovodiki**) in sintetičnega plina za energetska rabo v kuriščih (**pirolizni plin**).

Vzporedno s povpraševanjem po črnem ogljiku in po motornem bencinu ter dizelskemu gorivu so se uveljavile tudi okoljevarstvene zahteve glede vsebnosti žvepla in hlapnih ogljikovodikov v njih.

Večina žvepla iz izrabljenih gum ostane v črnem ogljiku, v katerih se vsebnost žvepla sicer skoraj razpolovi, zelo malo žvepla pa se pri temperaturah od 350 do 400 °C v piroliznem reaktorju sprosti v pirolizni plin, ki ga sestavljajo snovi v plinastem stanju in v obliki nasičene pare. Prav ta pojav, da se žveplo iz izrabljenih gum pri postopku pirolize ne sprošča v obliki plina ali nasičene pare, pripomore k okolju bolj prijazni energetski izrabi piroliznega plina in tekočih goriv (motorni bencin, dizelsko gorivo), ki se pridobivata s frakcionirano destilacijo mešanice ogljikovodikov v plinastem stanju in nasičene pare lažjih tekočih ogljikovodikov v hladilniku naprave za termično obdelavo izrabljenih gum.

Dimni plini, ki nastanejo pri sežigu piroliznega plina (plinasto stanje in nasičena para) niso toliko onesnaženi z žveplovimi oksidi, da bi bila presežena mejna vrednost za žveplove okside, ki je predpisana za sežigalnice odpadkov (50 mg/Nm³). GLO obrat z inovativnim reaktorjem posega tudi v ta del kjer se vsebnost žvepla reducira na minimum.

(**PODROBEN OPIS JE ZA NAMEN JAVNOSTI IZPUŠČENA** – zaščita avtorskih pravic – inovacije).

Za proizvodnjo tekočega goriva, ki je v skladu z zahtevami okoljskih standardov za tekoča goriva, je treba tekoče ogljikovodike (motorni bencin, dizelsko gorivo) takoj po zaključku postopka pirolize dodatno razžveplati. Razžveplanje tekočih ogljikovodikov, pridobljenih s frakcionirano destilacijo ogljikovodikov v plinastem stanju in nasičene pare tekočih ogljikovodikov, ki zapuščajo pirolizni reaktor, poteka z njihovim segrevanjem do največ 80 °C skupaj z adsorbenti, ki tekočim ogljikovodikom z adsorbcijo odvzamejo žveplo oziroma spojine žvepla z ogljikovodiki.

Postopek dodatnega adsorpcijskega razžveplanja tekočih ogljikovodikov je preizkušena metoda za pripravo tekočih goriv z nizko vsebnostjo žvepla za rabo v cestnem prometu. V skladu s standardi kakovosti tekočih goriv za rabo v cestnem prometu vsebnost žvepla ne sme presegati 10 mg/kg goriva ali manj odvisno od standarda EURO. Običajno se kot adsorbenti pri razžveplanju motornega bencina ali dizelskega goriva uporabljajo aktivno oglje, aktivna glina ali posebne vrste zeolitov. V primeru GLO obrata s pomočjo inovativnega dela reaktorja celo reguliramo nivo žvepla v gorivih zato lahko zadostimo najstrožjim kriterijem.

Ravnanje z odpadki: preostanki termične obdelave izrabljenih gum s postopkom pirolize so:

- pepel, ki preostane po zaključku termične obdelave izrabljenih gum v piroliznem reaktorju in ga sestavlja večinoma ZnO in v katerem je delež žvepla okoli 1 – 3 % (m/m),
- kovinski ostanki armature v izrabljenih gumah, ki nastajajo pri pripravi surovega črnega ogljika (drobljenje in izločanje kovinskih ostankov) v surovino za proizvodnjo aktivnega oglja,

- natrijev sulfat, ki ostaja kot ostanek razžveplanja tekočih ogljikovodikov (motorni bencin, dizelsko gorivo) in
- izrabljena aktivna glina, ki ostaja kot ostanek razžveplanja tekočih ogljikovodikov (motorni bencin, dizelsko gorivo).

Vsi preostanki termične obdelave izrabljenih gum se v skladu s klasifikacijskim seznamom odpadkov razvrščajo v podskupine nenevarnih odpadkov.

Predvidene največja dnevna, 30-dnevna in letna količina nastajanja odpadkov pri termični obdelavi izrabljenih gum s postopkom pirolize in številke skupin oziroma podskupin odpadkov, v katere se razvrščajo preostanki termične obdelave izrabljenih gum, so:

Opis odpadka	Številka skupine /podskupine iz klasif. seznama odpadkov	Največja dnevna količina nastajanja (t)	Največja 30-dnevna količina nastajanja (t)	Največja letna količina nastajanja (250 dni) (t)
Pepel iz piroliznega reaktorja	19 01 14 pepel, ki ne vsebuje nevarnih snovi	0,07	0,21	17,5
Kovinski ostanki armature v izrabljenih gumah	19 01 02 železo, izločeno iz ogorkov	1,05	30,15	300
Izrabljena aktivna glina in natrijev hidroksid kot ostanek adsorpcijskega razžveplanja tekočih goriv	05 01 16 odpadki, ki vsebujejo žveplo, iz razžveplanja naftnih derivatov	0,06	1,8	18

Predvideno ravnanje z odpadki termične obdelave izrabljenih gum s postopkom pirolize je opisano v spodnji tabeli.

Opis odpadka	Številka skupine /podskupine iz klasif. seznama odpadkov	Opis ravnanja z odpadki
Pepel iz piroliznega reaktorja	19 01 14 pepel, ki ne vsebuje nevarnih snovi	odlaganje na odlagališču nenevarnih odpadkov, nadaljna obdelava v jeklarski industriji
Kovinski ostanki armature v izrabljenih gumah	19 01 02 železo, izločeno iz ogorkov	recikiranje kot odpadno železo
Izrabljena aktivna glina in natrijev hidroksid kot ostanek adsorpcijskega razžveplanja tekočih goriv	05 01 16 odpadki, ki vsebujejo žveplo, iz razžveplanja naftnih derivatov	odlaganje na odlagališču nenevarnih odpadkov ali recikiranje s predelavo v gradbene materiale: v izrabljeni aktivni glini je 3 – 9 % (m/m) adsorpcijsko vezanega žvepla

PRIPRAVIL: mag. Radovan Tavzas, SIPPO d.o.o.

December, 2011

POZOR!

TO GRADIVO JE POSLOVNA SKRIVNOST in je namenjeno le svetnikom in strokovnjakom za preučitev projekta GLO v Semiču!