

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Arkadiusz Owczarek

**Analiza procesu współspalania
miału węglowego z granulatem gumowym
w przemysłowych kotłach rusztowych**



Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz W. Wandrasz

Jaworzno, czerwiec 2013

Spis treści:	2
1. Wprowadzenie.....	3
1.1 Cel pracy i jej główna teza.....	6
2. Przegląd literaturowy problemu.....	9
2.1 Kierunki utylizacji zużytych opon.....	9
2.2. Doświadczenia zagraniczne współspalania węgla z granulatem opon w przemysłowych kotłach rusztowych.....	12
2.3. Przegląd patentowy metod współspalania zużytych opon z węglem.....	18
3. Granulat zużytych opon jako paliwo uzupełniające dla przemysłowych kotłów rusztowych.....	19
3.1. Porównanie analiz elementarnych dla krajowych węgla kamiennych i gumy oponowej.....	20
4. Doświadczenia krajowe współspalania węgla z granulatem opon w przemysłowych kotłach rusztowych.....	26
5. Podsumowanie doświadczeń krajowych współspalania granulatu gumowego ze zużytych opon samochodowych z miazem węglowym w przemysłowych kotłach rusztowych.....	27
5.1. Efekty ekologiczne.....	27
5.2. Efekty ekonomiczne.....	32
6. Wnioski końcowe.....	35
7. Spis literatury.....	36

1. Wprowadzenie.

Pozyskiwanie energii odbywa się zwykle, a zwłaszcza w Polsce (~90 %) w procesie spalania węgla. Jednakże węgiel poddawany spalaniu sam w sobie nie jest substancją jednolitą. Zazwyczaj substancja nazywana powszechnie węglem kamiennym stanowi mieszaninę co najmniej dwóch gatunków węgla. Już z tego powodu proces taki powinien być nazywany współspalaniem. Tym niemniej nazwa współspalanie jest stosowana do spalania mieszanin różnych gatunków węgla kamiennego z innymi substancjami palnymi.

Jedną z takich substancji może być materiał palny zawarty w różnorodnych oponach samochodowych. Takie substancje palne znajdują się w oponach wycofanych z eksploatacji. Jednakże opony takie są już traktowane jako odpad – jak każda substancja lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć, lub do których pozbycia został zobowiązany [1] – i to szczególnym rodzajem. Nie jest to odpad niebezpieczny, tym niemniej niektóre właściwości fizyko-chemiczne zużytych opon sprawiają, iż są one cokolwiek uciążliwe dla środowiska naturalnego. Guma zawarta w oponach jest odporna na działanie różnorodnych czynników środowiska naturalnego – nie poddaje się w rozsądnym czasie degradacji naturalnej. Ponadto praktycznie stale rok w rok przybywa nowych wyeksploatowanych opon w bardzo dużych ilościach. W samej tylko Polsce roczna podaż takich opon samochodowych przekracza 150 ÷ 170 tys. ton [2]. Natomiast organizacja ETRMA [3] w posiadanych danych statystycznych pokazuje dla Polski roczną ilość zużytych opon na poziomie 190 000 ton. W innych państwach również corocznie wycofywanych z użycia są dziesiątki i setki tysięcy ton opon, co przedstawiono w tabeli nr 1. W skali samej tylko Europy, która nie jest największym na świecie rynkiem motoryzacyjnym, roczny wypad zużytych opon przekracza 2,5 mln ton. Każdego roku na świecie produkuje się prawie 1 miliard różnorodnych opon samochodowych przeznaczonych na wyposażenie nowych samochodów lub na wymianę w pojazdach już zarejestrowanych [3]. Szacuje się również, iż obecnie na całym świecie rocznie powstaje około 1 mld opon zużytych [4]. Przyjmując średnią masę wycofanej z użycia opony tylko na 7 ÷ 8 kg otrzymujemy około 7 ÷ 8 mln ton rocznie w skali Globu.

Znanych jest kilka metod zagospodarowania strumienia odpadów, jak np. bieżnikowanie czy recykling materiałowy. Nie zależnie od tego, że wytwarzanie np. dywaników, czy wykładzin gumowych i innych wyrobów, do produkcji których można wykorzystać silnie rozdrobniony materiał gumowy ze zużytych opon jest korzystne – to możliwości takiego ich zagospodarowania w żadnym razie nie bilansują corocznej podaży wyeksploatowanego ogumienia, nie mówiąc już w ogóle o ich depozytach z lat poprzednich.

Tabela nr 1: Ilości zużytych opon samochodowych w krajach Unii Europejskiej (dane do roku 2011)
[5; 6; 3]

Kraj członkowski	1996 w tonach	1998 w tonach	2000 w tonach	2003 w tonach	2010 w tonach	2011 w tonach
Austria	40 000	41 000	50 000	51 000	60 000	63 000
Belgia	65 000	70 000	70 000	70 000	82 000	87 000
Dania	38 000	38 500	37 500	41 200	38 000	44 000
Finlandia	30 000	30 000	30 000	30 300	41 000	53 000
Francja	480 000	380 000	380 000	401 000	381 000	416 000
Niemcy	650 000	650 000	650 000	640 000	614 000	670 000
Grecja	58 000	58 500	58 500	58 500	49 000	44 000
Irlandia	7 640	7 640	7 640	32 000	35 000	28 000
Włochy	360 000	360 000	360 000	434 500	426 000	433 000
Luksemburg	2 000	2 000	2 000	3 100	Brak danych	Brak danych
Holandia	65 000	65 000	65 000	67 500	65 000	65 000
Portugalia	19 820	45 000	52 000	52 000	92 000	90 000
Hiszpania	115 000	330 000	250 000	280 000	292 000	283 000
Szwecja	65 000	65 000	65 000	62 000	79 000	73 000
Wielka Brytania	400 000	380 000	435 000	435 000	465 000	369 000
UE (15) łącznie	2 395 460	2 522 640	2 512 640	2 659 100	2 659 000	2 718 000

Znane obecnie techniki depolimeryzacji gumy, mimo ich niezaprzeczalnych zalet, nie znajdują uzasadnienia ekonomicznego szerokiego ich rozpowszechnienia przemysłowego [7; 8; 9; 10; 11; 12].

Jednakże tego typu metody zagospodarowania zużytych opon nie tylko nie rozwiązują problemu, lecz odsuwają go jedynie w czasie, gdyż po kilku kolejnych latach produkty wytwarzane obecnie w procesach recyklingu ponownie trafią do puli odpadów...

Rzeczywistą likwidację wycofanych z użycia opon, a tym samym rozwiązanie problemu ich zagospodarowania, dają metody odzysku energetycznego.

Spalać da się zarówno całe opony jak i ich kawałki uzyskane poprzez rozdrabnianie tak mechaniczne jak i kriogeniczne. W końcu różnej wielkości fragmenty opon również zawierają mniej lub więcej palnej gumy oponowej.

Już w 2001r. w USA wydano normę ASTM D 6700-01 [13] określającą standardowy sposób wytwarzania paliwa z opon (**Tire Derived Fuel**), które można spalać w kotłach przemysłowych. Na terenie Unii Europejskiej znane są przypadki wykorzystywania opon całych jak i rozdrobnionych do opalania pieców klinkierowych w przemyśle cementowym [14].

Obecne regulacje prawne w kraju nie tyle zakazują, co mocno utrudniają odzyskiwanie energii chemicznej zawartej w materiale palnym zużytych opon [15; 16]. Co więcej już w 2006r. [17; 15] wprowadzono również w Polsce całkowity zakaz składowania całych zużytych opon samochodowych,

jak również opon pociętych na kawałki. Klasyfikowanie całych opon wyeksploatowanych jako odpadu o kodzie 16 01 03 [18] raczej nie budzi obiekcji. Jednakże takie samo traktowanie substancji otrzymanej w wyniku rozdrobnienia opon do postaci drobnego granulatu, pozbawionego elementów stalowych, spełniającego wymogi normatywne stawiane węglom energetycznym [19; 20] jest cokolwiek zastanawiające. Zwłaszcza, że taki granulat gumowy praktycznie w niczym nie przypomina już opony, z której go otrzymano (może pomijając kwestię barwy).

Co więcej – usunięcie podczas procesu rozdrabniania opon stalowych elementów ich konstrukcji zmienia równocześnie skład chemiczny powstającego przy tym granulatu gumowego, zwłaszcza w zakresie składników palnych. Odpowiednie dane liczbowe przedstawiono w tabeli nr 2.

Tabela nr 2: Skład chemiczny zużytych opon samochodowych i granulatu gumowego otrzymanego w trakcie ich rozdrabniania (opracowanie własne na podstawie [21])

Rodzaj substancji	Materiał [% wagowych]						
	Elastomer	Sadza	Stal	Kord tekstylny	Cynk jako ZnO	Siarka	Dodatki
Opony samochodów osobowych	48	22	15	5	1	1	8
Granulat gumowy	56,47	25,88	0	5,88	1,18	1,18	9,41

Tematyka zagospodarowania zużytych opon nie tylko nie jest specyficznym problemem lokalnym Polski, ale również w skali globalnej nie jest jeszcze w sposób satysfakcjonujący rozwiązany. Tym czasem porównywalność podstawowych właściwości fizyko-chemicznych krajowych węgli kamiennych i granulatu gumowego, uzyskiwanego w wyniku rozdrabniania opon samochodowych, sugeruje możliwość przynajmniej częściowej i bezpiecznej dla środowiska naturalnego substytucji granulatem gumowym paliwa bazowego dla przemysłowych kotłów rusztowych bez ich modyfikacji konstrukcyjnej i bez pogorszenia standardów emisyjnych. Ponadto dobrze przygotowana mieszanka paliwowa jest niekiedy trudna do wizualnego odróżnienia od paliwa bazowego.

Proces współspalania takiej mieszanki paliwowej, jak i samego węgla energetycznego związany jest z licznymi i rozbudowanymi zagadnieniami natury tak technicznej jak i fizyko-chemicznej. Z uwagi więc na rozległość różnorodnych aspektów procesu współspalania oraz dostępne obecnie dane eksperymentalne, w skali przemysłowej, zakres analizy obejmuje w niniejszej pracy jedynie wybrane jego elementy.

Przedstawione w różnych częściach pracy wyniki badań laboratoryjnych wykonanych w piecu mufowym oraz wielu analiz chemicznych są pracą wyłącznie autora i nie były wcześniej publikowane, stąd też nie podano źródła ich pochodzenia. Natomiast wykorzystane w pracy testy przemysłowe na obiektach rzeczywistych są zbyt złożone, by możliwe było ich przeprowadzenie w pojedynkę. Dlatego każdy z opisanych w pracy testów wykonany był przy współpracy wieloosobowych zespołów, w skład których

wchodził również i często nimi kierował doktorant, co zresztą zostało zaznaczone w punkcie 11 pracy, oraz w zwyczajowych krótkich podziękowaniach za współpracę.

1.1. Cel pracy i jej główna teza.

Celem pracy było zbadanie procesu współspalania polskiego miazgu węgla kamiennego z granulatem gumowym w warunkach laboratoryjnych oraz w szczególności w rzeczywistych przemysłowych kotłach rusztowych, będących w bieżącej eksploatacji. Z uwagi na mnogość różnorodnych zagadnień związanych z procesem spalania paliwa stałego w kotłach rusztowych badania tytułowego procesu podzielono na część laboratoryjną i przemysłową (ruchową, aplikacyjną). Zawężono również zakres analizy do wybranych aspektów eksploatacyjnych i ekologicznych.

Prócz zebrania danych doświadczalnych, które pozwoliłyby zweryfikować postawioną tezę, testy przemysłowe miały również kilka celów cząstkowych (dodatkowych):

- sprawdzenie, czy w badanym procesie współspalania miazgu krajowego węgla kamiennego z granulatem gumowym, otrzymywanym ze zużytych opon samochodowych, nie występuje nadmierna emisja gazów zanieczyszczających powietrze atmosferyczne, przekraczająca dopuszczalne limity prawne;
- określenie maksymalnej zawartości granulatu gumowego w mieszaninie z węglem kamiennym, która zapewniałaby akceptowalność ekologiczną spalania takiego paliwa mieszanego, nie stwarzając przy tym nadmiernych trudności eksploatacyjnych użytkownikowi kotła.

Celem badań laboratoryjnych było:

- uzyskanie danych doświadczalnych w małej skali modelowej, potwierdzających możliwość bezpiecznego spalania zużytych opon samochodowych wraz z powszechnie spalaniem węglem energetycznym;

Wczesne próby laboratoryjne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem pieca muflowego (Heraeus typ MR 170). Prowadzono je zgodnie z poniższym programem:

- pozyskanie materiałów wyjściowych – próbki węgla pochodziły z kilku polskich kopalń; natomiast guma oponowa pochodziła z Zakładu Bieżnikowania Opon w Wolbromiu (był to ścier gumowy powstający w procesie technologicznym bieżnikowania) oraz z austriackiego przedsiębiorstwa Assamer Werke, gdzie zużyte opony poddaje się również rozdrabnianiu kriogenicznemu;
- przygotowanie próbek do badań, które polegało na zmieszaniu w kilku proporcjach zmielonego do uziarnienia analitycznego węgla kamiennego z rozdrobnioną gumą oponową o podobnym uziarnieniu;
- ogrzewanie 1-no gramowych naważek, na tackach ceramicznych do „rutynowego” spopielenia próbek węgla energetycznego, w laboratoryjnym piecu muflowym w zakresie temperatur od tem-

peratury otoczenia (około 20 °C) do temperatury 900 °C, w atmosferze powietrza naturalnie (konstrukcyjnie) przepływającego przez komorę paleniskową; 1-no gramowe naważki na tackach do spalań były w miarę równomiernie rozprowadzone po całej powierzchni wewnętrznej tacek i wypełniały je warstwą o wysokości kilku milimetrów, co uznano za wystarczające przybliżenie warstwy paliwa węglowego w rzeczywistych kotłach rusztowych;

- podczas ogrzewania próbki ważono po osiągnięciu temperatur od 100 °C do 900 °C co każde 100 °C; oczywiście po osiągnięciu założonej temperatury tacki wyjmowano z mufl i umieszczano w ekzykatorze do ostygnięcia i odcięcia dostępu tlenu, a następnie ważono na wadze analitycznej (z dokładnością do 0,0001 g);
- po każdym ważeniu tacki z próbkami wracały do mufl, gdzie były ogrzewane o kolejne 100 °C;
- dla każdego przeprowadzonego spalania mierzono, prócz masy, również czas nagrzewania do zadanej temperatury; pomiary te wykonywano stoperem z dokładnością do 1 sekundy – dokładniejsze notowanie czasu uznano za bezcelowe z uwagi na bezwładność termiczną wykorzystywanego pieca mufłowego.

Każdorazowo ogrzewano naważki badanej mieszanki oraz naważki substancji „czystych”, tj. samego węgla kamiennego i samego granulatu gumowego, z których przygotowano badane mieszanki. Wspólne ogrzewanie tych próbek gwarantowało jednakowość, a przynajmniej porównywalność warunków eksperymentu.

Na podstawie zebranych danych doświadczalnych sporządzono, dla przeprowadzenia analizy (interpretacji), wykresy zależności zmiany masy poszczególnych próbek wraz ze zmianą temperatury, szybkości ubytków masy, szybkości ogrzewania, czasu i temperatury ubytku połowy masy. Spośród mnóstwa takich zestawień graficznych w treści pracy zamieszczono tylko kilka wykresów zmiany masy w funkcji temperatury (rys. 3-1-1, 3-1-2). Wybór wykresów oparto na podobieństwie do wykresów termogravimetrycznych, a w zasadzie krzywych TG.

Za celowe uznano przeprowadzenie w sferze laboratoryjnej także typowych badań derywatograficznych, w których planowano uzyskać ponad 200 derywatogramów dla tych samych i innych próbek. Ich zadaniem było dostarczenie znacznie bardziej szczegółowych danych doświadczalnych, które pozwoliłyby wypowiedzieć się w kwestii katalitycznego działania popiołów krajowych węgla kamiennych na proces wspólnego spalania tych węgla z granulatem gumowym pochodzącym z opon samochodowych.

Badanie te nie mogły jednak zostać zrealizowane z uwagi na brak niezbędnego wsparcia grantowego badań i zgody na dalsze badania w ramach Katedry. Z tego względu zaistniała konieczność modyfikacji koncepcji pracy w kierunku większego skupienia się na testach z wykorzystaniem rzeczywistych obiektów przemysłowych, co zresztą uznano za bardziej związane z tematem realizowanej pracy. Natomiast część laboratoryjną ograniczono do analizy przeprowadzonych już wcześniej szczegółowych prób mufłowych.

Dane doświadczalne i obserwacje uzyskane w wyniku przeprowadzonych do tej pory badań pozwoliły wysnuć przypuszczenie, które stało się tezą niniejszej rozprawy doktorskiej. Tak więc w ramach realizacji prac objętych tytułowym tematem postawiono następującą tezę:

Substytucja do 25 % wagowych polskiego węgla kamiennego granulatem gumowym z opon samochodowych może poprawić nawet o kilka procent sprawność przemysłowych kotłów rusztowych bez ich istotnych modyfikacji konstrukcyjnych.

Sprawność danego kotła można poprawić na różne sposoby – niestety zwykle wymagające wprowadzenia kosztownych zmian konstrukcyjnych. Dzięki znacznej liczbie nadal powszechnie eksploatowanych przez polską energetykę ciepłą i przemysłową kotłów rusztowych nawet minimalna poprawa ich sprawności zaowocować może istotnymi oszczędnościami w skali krajowej i redukcją emisji CO₂.

Z uwagi na różnice w oprzyrządowaniu kontrolno-pomiarowym licznie pracujących kotłów rusztowych (wynikające np. z różnorodnych uwarunkowań lokalnych) uznano, że najłatwiejsze do obserwowania zmian sprawności każdego kotła rusztowego są pomiary zawartości części palnych w stałych pozostałościach paleniskowych. Wielkość tzw. niedopału w żużlach u popiołach lotnych jest informacją jednoznacznie pokazującą straty paliwa wprowadzanego do paleniska, a tym samym sprawność pracy danego kotła. Ponadto pomiary zawartości części palnych w stałych produktach paleniskowych są bardzo łatwe w realizacji i rutynowo wykonują je praktycznie wszystkie laboratoria ruchowe.

Koszty przygotowania i przeprowadzenia testów współspalania miazgi węgla kamiennego z granulatem gumowym w kotle przemysłowym są nazbyt duże by organizować je tylko dla uzyskania danych doświadczalnych o zawartości części palnych w żużlu i popiele lotnym. Z kolei uwarunkowania prawne z zakresu ochrony środowiska dla energetyki zawodowej, ciepłej, przemysłowej najbardziej skupiają się na emisji różnych zanieczyszczeń wraz ze spalinami, szczególnie pod względem zawartości w gazach odlotowych takich związków jak SO₂, NO_x, HCl, CO i innych. Dlatego też założono potrzebę wykonania takich pomiarów podczas eksperymentów przemysłowych.

Dla realizacji testów na rzeczywistych kotłach rusztowych zaplanowano następujący schemat postępowania:

- zabezpieczenie (zgromadzenie) na placu magazynowym kotłowni komponentów mieszanki testowej, tj. węgla energetycznego i granulatu gumowego w odpowiednich dla danego kotła ilościach;
- przeprowadzenie kontroli laboratoryjnej miazgi węglowej, granulatu gumowego, a następnie przygotowanej z nich mieszanki paliwowej pod kątem określenia najważniejszych właściwości paliwowych, tj. wartości opałowej i ciepła spalania, zawartości wilgoci, popiołu, siarki, chloru, oraz zgodności rzeczywistego składu procentowego paliwa mieszanego z zaplanowanym;

- wykonanie testowego współspalania w udostępnionych kotłach rusztowych wraz z odczytem podstawowych parametrów pracy kotła;
- pomiary emisji ze spalinami następujących zanieczyszczeń: SO₂, NO_x, HCl, HF, CO, OWO, pył (popiół lotny), „metale ciężkie”(Hg, Cd, Tl, Sb, As – chemicznie rzecz ujmując nie do końca jest metalem, Pb, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, V, Sn), WWA, PCDDs/PCDFs (- niestety nie w każdym przypadku ze względów ekonomicznych);
- pobór próbek żużli i popiołów lotnych i oznaczenie w nich zawartości części palnych, dioksyn i furanów, WWA, Zn;
- wykonanie pomiarów temperatury rusztu i płomieni w trzech strefach komory paleniskowej (zapłonowej, spalania i dopalającej);
- zebranie dokumentacji fotograficznej realizowanych testów, w tym stanu technicznego (stopnia zużycia) rusztowin, ekranów (niestety nie na każdym obiekcie okazało się to możliwe z przyczyn formalnych);
- opracowanie zgromadzonych danych.

Pomiary przemysłowe postanowiono wykonać w oparciu o przemysłową aparaturę pomiarową funkcjonującą na każdym z badanych obiektów. Z tego względu dokładność wyników jest zróżnicowana i wynika z klasy zastosowanych przyrządów pomiarowych.

2. Przegląd literaturowy problemu.

2.1 Kierunki utylizacji zużytych opon.

Przez długi czas główny sposób zagospodarowania wycofanych z eksploatacji opon samochodowych – deponowanie na wyspecjalizowanych składowiskach (landfill) – jest już całkowicie zabroniony obecnymi regulacjami prawnymi [15; 22; 23].

Liczącymi się bilansowo kierunkami zagospodarowania zużytych opon samochodowych są:

- 1) regeneracja przez bieżnikowanie (proces prowadzący w końcowej fazie użytkowania do powstania wtórnego odpadu gumy)
- 2) rozdrabnianie i wytwarzanie regeneratu (recykling materiałowy);
- 3) zagospodarowanie do prac inżynierskich;
- 4) wykorzystanie energetyczne (w paleniskach pieców cementowych oraz kotłów energetycznych).

Rzeczywistym, a przy tym najbardziej ekologicznym i ekonomicznym rozwiązaniem zagadnienia utylizacji zużytych opon (jak i innych odpadów gumowych) jest ich **wykorzystanie energetyczne**.

Ogólnie rozpowszechniony sposób to spalanie ich w całości lub częściowo rozdrobnionych, w klin-

kierowych piecach cementowni (licznych światowych i kilku krajowych) [4]. Proces ten nie wytwarza już kolejnych odpadów, lecz potencjał przerobowy przemysłu cementowego jest ograniczony i waha się koniunkturalnie z zapotrzebowaniem na prace budowlane. W kraju przemysł cementowy będzie mógł rocznie zagospodarować do około 70 tysięcy ton zużytych opon. Przy rocznej ich podaży w wysokości około $170 \div 190$ tys. ton, daje to zaledwie około 40 %, czyli ułamek występujących potrzeb.

Paliwo z zużytych opon ma bardzo wysoką i stosunkowo stałą wartość opałową, rzędu 30-stu kilku MJ/kg. Jest to więc wartość wyższa od wartości opałowej bardzo dobrych węgla, nie mówiąc już o wartości opałowej węgla energetycznego stosowanego przez producentów ciepła czy energii elektrycznej. Pomimo ciągle jeszcze zbyt niskiego poziomu rozpowszechnienia, odzysk energii chemicznej jest najsukuczniejszym sposobem utylizacji zużytych opon. Z uwagi na ich wysoką kaloryczność stanowią one bardzo dobre paliwo uzupełniające.

Paliwo pochodzące ze zużytych opon jest bardzo jednolite chemicznie, co związane jest z nieznacznymi różnicami składu mieszanki gumowej stosowanej przez różnych producentów opon. W tabeli nr 3 przedstawiono dane dostępne w różnych publikacjach [24; 25].

Tabela nr 3: Zawartość podstawowych składników w oponach stosowanych w Europie.

Rodzaj opony	Material [% wagowych]						
	Elastomer	Sadza	Stal	Kord tekstylny	Cynk jako ZnO	Siarka	Dodatki
Samochodów osobowych	46-48	22	15	5	1	1	7-8
Samochodów ciężarowych	45	22	25	---	2	1	5
Pojazdów rolniczych	46-48	22	3	20	1	1	8

Analiza elementarna opon pochodzących z różnych części świata wykazuje tylko niewielkie wahania udziału poszczególnych pierwiastków. Ilustracją tego jest tabela nr 4. [26].

Tabela nr 4: Analiza elementarna zużytych opon samochodowych.

Oznaczana substancja [% wag.]	Symbol	Od	Do	Średnio
Wilgoć W*	w	1,50	5,30	3,30
Węgiel C	c	70,00	83,00	76,50
Wodór H	h	5,00	7,50	6,80
Tlen O	o	3,80	8,50	4,73
Azot N	n	0,20	0,55	0,40
Siarka S	s	1,20	1,80	1,50
Chlor Cl	cl	0,06	0,40	0,10
Tlenek cynku ZnO	zno	1,20	2,70	2,50
Żelazo Fe	fe	5,00	15,00	7,50
Popiół A*	p	0,50	3,00	2,00

* - oznaczenia symboli zgodnie z normą PN-G-04510:1991 [27].

Degradacja termiczna wycofanych z eksploatacji opon samochodowych, z wykorzystaniem ich potencjału energetycznego może odbywać się kilkoma sposobami:

1) Rozkład pirolityczny i spalanie produktów pirolizy

Piroliza jest zwykle beztlenowym procesem termicznego rozkładu związków organicznych i jest to zasadniczy aspekt różniący ją od procesu spalania, który nie tylko wymaga obecności wolnego, niezwiązanego chemicznie tlenu, ale wprost bez tegoż wolnego tlenu nie zachodzi. Piroliza opon samochodowych całych lub już rozdrobnionych polega na ich ogrzewaniu w temperaturze kilkuset stopni Celsjusza ($\sim 400^{\circ}\text{C} \div \sim 700^{\circ}\text{C}$) **bez dostępu tlenu lub powietrza**. Jej produktami są substancje gazowe (węglowodory alifatyczne, H_2 , H_2S), substancje ciekłe (węglowodory aromatyczne) i substancje stałe (zwęglona pozostałość, ZnS , ZnO , stal, SiO_2). Wyróżnić można kilka głównych rodzajów pirolizy [28; 29; 30; 31; 32; 33; 34]:

- w układzie gaz – ciało stałe;
- w układzie ciecz – ciało stałe;
- próżniowa;
- plazmowa;
- z udziałem H_2O i CO_2 w stanie nadkrytycznym.

Głównie z powodu wtórnego problemu zagospodarowania pozostałości pirolitycznych metody te nie znalazły szerokiego przemysłowego rozpowszechnienia, chociaż znane są opisywane w literaturze [32; 35; 36] przykłady instalacji demonstracyjnych, pilotażowych. Ponadto z uwagi na definicyjne różnice w procesach spalania i pirolizy – te ostatnie nie będą w niniejszej pracy szerzej omawiane.

2) Spalanie całych opon w obrotowych piecach klinkierowych cementowni

Jest obecnie najbardziej rozpowszechnionym sposobem energetycznej utylizacji zużytych opon. Dzieje się tak, ponieważ składniki mineralne opony wkomponowują się chemicznie w skład produkowanego klinkieru, co czyni tę technologię zupełnie bezodpadową. Długość pieców do wypalania klinkieru zapewnia dostatecznie dużą retencję produktów spalania opony w obszarze wysokich temperatur, gwarantując tym samym całkowitą degradację termiczną produktów o własnościach toksycznych, mogących powstawać podczas spalania opon [37; 38; 39; 40].

3) Spalanie całych opon w specjalnie skonstruowanych paleniskach

Spalanie samych opon powinno odbywać się w specjalnie zaprojektowanych instalacjach wyposażonych w system dokładnego oczyszczania spalin. Wówczas uciążliwość ekologiczną można wyeliminować, a wykorzystanie energii cieplnej możliwe jest w powszechnie stosowanym trybie. Budowa specjalistycznych spalarni opon, zapewniających odbiór energii cieplnej, jest kosztowna inwestycyjnie i ruchowo. Ponadto budowa takich spalarni napotyka na gwałtowny sprzeciw społeczności lokalnej, która sąsiadować miałaby z taką instalacją. Praktycznie wszystkie instalacje tego typu są już dziś nie-

czynne.

4) Współspalanie granulatu gumowego z opon samochodowych z miałem węglowym w istniejących przemysłowych kotłach rusztowych

Do tego sposobu nadają się w szczególności przemysłowe kotły wodne (ciepłownicze). Spaliny z tych kotłów mogą być oczyszczane tak samo jak w przypadku opalania ich samym węglem. Liczba pracujących obecnie kotłów typoszeregu WR na terenie Polski pozwoliłaby **zlikwidować problem zużytych opon samochodowych** nie tylko w naszym kraju.

Granulat gumowy uzyskiwany ze zużytych opon samochodowych może być stosowany jako paliwo uzupełniające dla:

- pieców obrotowych;
- pieców fluidalnych;
- palenisk pyłowych – chociaż testy przeprowadzone w skali laboratoryjnej [41; 42] wykazały między innymi redukcję emisji NO_x i metali ciężkich, to kierunek ten nie posiada uzasadnienia ekonomicznego z uwagi na znaczny wzrost kosztów rozdrobnienia opon do odpowiednio małego uziarnienia pyłowego (<1 mm);
- palenisk rusztowych – propozycje współspalania zużytych, rozdrobnionych opon samochodowych z miałem węglowym w energetycznych kotłach rusztowych zawiera już światowa literatura patentowa. Przykładowo patent niemiecki [43] DE 421 70 70 A1 japońskiej firmy Toyo Tire & Rubber Co. Ltd opisuje trudności i sposób ich rozwiązania przy współspalaniu rozdrobnionych opon w kotle z nawęglaniem narzutnikowym. Stosowany stopień rozdrobnienia opon, sposób wprowadzania ich do komory paleniskowej kotła oraz szczegółowe warunki spalania różnią się od tych występujących w kotłach typoszeregu WR.

2.2 Doświadczenia zagraniczne współspalania węgla z granulem opon w przemysłowych kotłach rusztowych.

Publikacje opisujące zagraniczne doświadczenia współspalania węgla kamiennego z rozdrobnionymi oponami dotyczą najczęściej kotłów pyłowych, czy fluidalnych, nie zaliczanych do typoszeregu WR. Dostępne opisy dotyczą często przypadków współspalania mieszanek węglowo – gumowych z innymi jeszcze dodatkami, jak: drewno (odpady drzewne), kora, koks, olej, osady (papiernicze).

Wzmiankowo opisane były również nieliczne spalania samych wyłącznie opon w kotłach specjalnie do takiego paliwa zaprojektowanych. 2 takie kotły, opalane całymi oponami, eksploatowało Modesto Energy Company w Westley w Kaliforni na przełomie lat 80-tych i 90-tych XX wieku. Jednakże z przyczyn ekonomicznych (wysokich kosztów transportu opon "zamiejscowych" po wyczerpaniu się zapasów lokal-

nych) zaprzestano ich eksploatacji. Przypadek ten wydaje się być o tyle istotnym, że opublikowano [44] wyniki dwóch serii pomiarów emisji zanieczyszczeń w spalinach. Podano je tam jako wielkości dobowe (odniesione do 1 doby), natomiast w niniejszej pracy przedstawiono je w tabeli nr 5 po przeliczeniu do wartości godzinowych. Zakład energetyczny Modesto Energy Company w czasie swej pracy spalał około 350 ÷ 400 opon na godzinę (około 3,2 ÷ 3,6 Mg/h), przy czym mogły to być opony o średnicach do 4 stóp (~1,2 m).

Tabela nr 5: Emisje [kg/h] zanieczyszczeń spalin pochodzących ze spalania samych opon w kotłach ciepłowni Modesto Energy Company w Westley w Kalifornii (na podstawie [44]).

Zanieczyszczenie	Wartość dopuszczalna	Emisja z pomiarów	
		1988r.	1990 r.
	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
CO	6,56	4,69	5,90
NOx	9,47	7,28	8,04
PM (Pył)	2,14	0,59	1,76
SOx	4,73	2,40	1,17
HC (Węglowodory)	2,81	0,01	Nie badano
Pb	Nie wyznaczono	0,00050	0,00013
Cd	Nie wyznaczono	0,00003	0,00030
Cr (całkowity)	Nie wyznaczono	0,00002	0,00038
Hg	Nie wyznaczono	<0,00001	0,00004
As	Nie wyznaczono	0,00005	Brak danych
Zn	Nie wyznaczono	0,14667	0,01179
Cu	Nie wyznaczono	0,00028	0,00063
Mn	Nie wyznaczono	0,00046	0,00013
Ni	Nie wyznaczono	Nie badano	0,00050
Sn	Nie wyznaczono	Nie badano	0,00034
Al	Nie wyznaczono	0,00542	0,00191
Fe	Nie wyznaczono	0,01167	0,00600
PCDD/PCDF	Nie wyznaczono	8 x 10 ⁻⁹	Nie badano
PAH (WWA)	Nie wyznaczono	0,000225	Nie badano
PCB	Nie wyznaczono	0,000011	Nie badano
Naftalen	Nie wyznaczono	Nie badano	0,000083
Acenaften	Nie wyznaczono	Nie badano	0,0000005
Fluoren	Nie wyznaczono	Nie badano	0,000001
Antracen	Nie wyznaczono	Nie badano	0,000001

Tabela nr 5: ciąg dalszy

Zanieczyszczenie	Wartość dopuszczalna	Emisja z pomiarów	Zanieczyszczenie
		1988r.	1990 r.
	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
Piren	Nie wyznaczono	Nie badano	0,000002
Benzo- β -fluoranten	Nie wyznaczono	Nie badano	0,0000005
Fenantren	Nie wyznaczono	Nie badano	0,000005
Formaldehyd	Nie wyznaczono	Nie badano	0,013917

Dane zamieszczone w tej tabeli pokazują, że wszystkie limity urzędowe zostały dotrzymane. Kotły, w których spalano TDF, posiadały instalacje oczyszczania spalin (IOS, filtry workowe oraz układ do redukcji tlenków azotu amoniakiem), jednakże TDF było ich paliwem bazowym.

Przez około 30 lat drugiej połowy XX wieku także firma Avon Rubber eksploatowała kotły do spalania całych opon. Włoska firma Del Monego skonstruowała obrotowy piec, pozwalający na spalanie całych opon o średnicach nawet do 1,20 m. Niemiecka firma Gummi-Mayer, zajmująca się bieżnikowaniem opon, już w 1973r. uruchomiła w Landau instalację do spalania zużytych opon, dzięki której pokrywała ponad 90 % swojego zapotrzebowania energii do bieżnikowania opon. Z końcem roku 1996 zakład w Landau zakończył jednak bieżnikowanie opon i z tego powodu przerwano eksploatację tej instalacji. Z kolei w 1979r. Firma Reifen-Ihle wybudowała w Günzburgu kocioł również opalany samymi oponami. Przeznaczony on był dla zaspokojenia grzewczych potrzeb firmy. W 1991r. w Sterling w stanie Connecticut uruchomiono elektrownię o mocy 30 MW, w której paliwem bazowym dla kotłów były zużyte opony. W połowie lat 90-tych XX w. elektrownia Chewton Glen Energy na przedmieściach Chicago eksploatowała kocioł parowy o wydajności 77 ton pary na godzinę, opalany wyłącznie rozdrobnionymi zużytymi oponami. Natomiast w 1997r. niemiecka firma Wulff sprzedała do Japonii (AROLSEN Co. Ltd. w Okaya [2-7]) wodny kocioł grzewczy o mocy 6 MW, zaprojektowany specjalnie do spalania zużytych opon.

Niestety – wszystkie instalacje do spalania samych opon, o których wiadomo autorowi zostały już wyłączone z eksploatacji głównie z powodu wyczerpania się pobliskich depozytów zużytych opon. Patrząc z „perspektywy czasu” można powiedzieć, że to właśnie spalanie samego TDF, a nie jego współspalanie z węglem kamiennym, było główną przyczyną zaprzestania użytkowania licznych już instalacji do odzysku energetycznego odpadów opon.

Prawdopodobnie z powodu „różnic technicznych” parku maszynowego zagranicznej energetyki przemysłowej (znaczące rozpowszechnienie kotłów fluidalnych i pyłowych oraz systematyczne wycofywanie z eksploatacji kotłów rusztowych typu WR) tamtejsze doświadczenia eksploatacyjne w zakresie spalania mieszanek tylko węgla kamiennego z granulatem gumowym, pochodzącym z opon (TDF), w kotłach typoszergu WR są znikome. Tym niemniej kilka skrótowo bardzo opisanych przykładów spalania takich

mieszanek dwuskładnikowych można przytoczyć.

W maju 1979r. w Elk River w stanie Montana w dwóch kotłach rusztowych, eksploatowanych przez United Power Association przeprowadzono testowe spalania mieszanek węglowo – gumowych. W kotłach o mocy 12 MW każdy spalano mieszanki paliwowe o składzie: 95 % węgla i 5 % TDF (paliwo pochodzące z opon) oraz 90 % węgla i 10 % TDF. Z przeprowadzonych wówczas pomiarów podano wielkości emisji ze spalinami: dwutlenku siarki, tlenków azotu, mgły kwasu siarkowego, pyłu oraz chloru. Badania te przeprowadzono również dla spalania samego węgla. Ich wyniki zestawiono w tabeli nr 6.

Tabela nr 6: Zestawienie porównawcze emisji zanieczyszczeń spalin z kotłów rusztowych United Power Association w Elk River (na podstawie [45 i 46]).

Paliwo	0 % TDF (sam węgiel)		5 % TDF (w mieszance z 95 % węgla)		10 % TDF (w mieszance z 90 % węgla)	
	Emisja		Emisja		Emisja	
	[kg/h]	[g/MJ]	[kg/h]	[g/MJ]	[kg/h]	[g/MJ]
Pył	2,5	0,0090	1,61	0,0064	1,19	0,004
SO ₂	173	0,606	206	0,774	195	0,645
NO _x	91,8	0,34	65,4	0,25	41	0,13
H ₂ SO ₄	1,8	0,0065	1,6	0,0060	1,5	0,0052
Cl (jako Cl ⁻)	3,7	0,013	3,3	0,013	3,5	0,012

Dane te pokazują, że poza zwiększeniem emisji SO₂ podczas spalania mieszanek węglowo – gumowych względem opalania kotłów samym węglem, emisje wszystkich pozostałych zanieczyszczeń zmalały. Poza tym termin przeprowadzenia testów (w maju) sugeruje również nie duże obciążenie cieplne badanych kotłów.

W grudniu 1991r. w Iowa City w stanie Iowa wykonano podobne testy. Wykorzystano do nich kocioł z rusztem i ekonomizerem (dodatkowy wymiennik ciepła w ciągu spalinowym), użytkowany przez Uniwersytet Iowa. W ramach tych doświadczeń spalano również dwie mieszanki węglowo – gumowe o składzie: 96 % węgla i 4 % TDF, oraz 92 % węgla i 8 % TDF, oraz sam węgiel (100 % C) jako punkt odniesienia. Tym razem opublikowany zakres pomiarów emisji zanieczyszczeń był wyraźnie szerszy i prócz rutynowo mierzonych: pyłu, SO₂, NO_x, CO, Cl jako HCl, oznaczono również emisje fluoru, THC (sumy węglowodorów), polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD / PCDF) oraz 11 pierwiastków. By ułatwić możliwość ich obiektywnej oceny przytoczono je w tabeli nr 7, przeliczając przy okazji do jednakowych jednostek.

Tabela nr 7: Wyniki pomiarów emisji [kg/h] zanieczyszczeń spalin kotła rusztowego Uniwersytetu Iowa (opracowanie własne na podstawie [47]).

Paliwo	0 % TDF (100 % węgla)	4 % TDF (w mieszance z 96 % węgla)		8 % TDF (w mieszance z 92 % węgla)	
	Emisja [kg/h]	Emisja [kg/h]	Zmiana wielkości emisji [%]	Emisja [kg/h]	Zmiana wielkości emisji [%]
Pył	14	9,5	-32,3	13	-6,5
Pył < 10 μm	4,2	4,1	-3,2	8,6	104
SO ₂	265	246	-6,9	244	-7,7
NO _x	68,2	66,4	-2,7	64,1	-6,0
CO	3,9	6,8	76,5	5,5	41,2
F (jako F ⁻)	0,00082	0,00064	-22,2	0,00077	-5,6
HCl	5,0	6,8	36,4	8,6	72,7
THC (suma węglowodorów)	0,95	0,95	0,0	0,68	-28,6
PCDD/PCDF [ng/s]	18	10	-44,4	6	-82,6
PCDD/PCDF	0,0000648	0,000036	-44,4	0,0000216	-66,7
As	0,00297	0,00208	-30,1	0,0119	300
Ba	0,00125	0,00093	-25,5	0,00313	151
Be	0,00004	0,00003	-25,6	0,00019	377
Cd	<0,00019	<0,00019	Brak danych	0,00045	Brak danych
Cr	0,00092	0,000779	-15,3	0,00211	130
Cu	0,00213	0,00247	16	0,009100	328
Pb	0,00202	0,00226	12,1	0,01032	412
Mg	0,009730	0,007506	-22,9	0,01557	60,1
Hg	0,00142	0,00121	-14,7	0,00115	-19,2
Ni	0,00141	0,00177	25,4	0,00434	207
Zn	0,03640	0,16356	349	1,5755	4229

Dane zawarte w tabeli pokazują, że poprzez zastąpienie części spalanego węgla oponowym granulatem gumowym (określanym jako TDF – **Tire Derived Fuel**) można uzyskać obniżenie emisji znacznej większości zanieczyszczeń w spalinach. Wzrost emisji cynku wynikał zapewne ze znacznie większej jego zawartości w komponencie gumowym, chociaż wielkość tego podwyższenia emisji o kilka rzędów jest co najmniej zastanawiająca... Warte podkreślenia są za to kilkudziesięcio procentowe (44 % dla 4 %-owej i 67 % dla 8 %-owej przymieszki TDF) obniżki emisji polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD / PCDF). W przypadku obu spalanych mieszanek węglowo – gumowych obniżyła się także emisja rtęci o kilkanaście procent.

W grudniu 1990r. w Sauget, w stanie Illinois, przeprowadzono testowe spalanie mieszanki węglowo – gumowej zawierającej 80 % wagowych węgla i 20 % wagowych paliwa pochodzącego z opon (TDF). Wykorzystano do tego eksperymentu kocioł rusztowy, którego użytkownikiem było Monsanto K.G. Krummrich Plant. W czasie tych badań mierzono emisje w spalinach dla następujących zanieczyszczeń: pył, CO, VOC (lotne związki organiczne), SO₂, NO_x, HCl, HF oraz Cr, Hg, Zn, Cd, Pb, i Be. Wyniki tych pomiarów podano w tabeli nr 8 (na podstawie [48]). Z danych tych widać, że spośród 13-stu badanych zanieczyszczeń tylko w dwóch przypadkach odnotowano wzrost emisji. Zwiększona o 40 % emisja CO przy spalaniu mieszanki względem samego węgla, najprawdopodobniej była skutkiem braku powietrza wtórnego w badanym kotle. Drugim związkiem chemicznym, dla którego zmierzono większą emisję przy spalaniu mieszanki węglowo – gumowej był dwutlenek siarki. Jego nieco ponad 30 %-owe (+31 %) podwyższenie emisji w spalinach mogło być spowodowane wykorzystaniem do przygotowania paliwa mieszanego węgla innego niż porównawczy, oraz oczywiście – większą zawartością siarki w komponencie gumowym.

Tabela nr 8: Wartości emisji [kg/h] zmierzone podczas pomiarów dla kotła rusztowego użytkowanego przez Monsanto K.G. Krummrich Plant w Sauget, Illinois, USA (na podstawie [48]).

Paliwo	0 % TDF (sam węgiel)	20 % TDF (w mieszance z 80 % węgla)	Zmiana wielkości emisji
Zanieczyszczenie	Emisja	Emisja	[%]
	[kg/h]	[kg/h]	
Pył	1,64	0,814	- 50
CO	0,17	0,24	+ 40
VOC	0,473	0,33	- 30
SO ₂	37,7	49,54	+ 31
NO _x	15,8	11,0	- 30
HCl	6,14	4,36	- 29
HF	0,42	0,38	- 10
Cr (całkowity)	0,00217	0,00207	- 4
Hg	0,0000795	0,0000727	- 9
Zn	0,27	0,20	- 25
Cd	0,00165	0,00120	- 28
Pb	0,045	0,002	- 95
Be	Nie wykryto	Nie wykryto	Brak danych

Ponadto zaznaczono, że w teście tym odnośnikiem był węgiel nisko siarkowy - czyli być może specjalnie wybrany. Nieco zaskakujące są również wartości emisji cynku. W czasie współspalania węgla z 20 %-owym dodatkiem TDF otrzymano aż o ¼ niższą emisję cynku w spalinach niż podczas opalania testowe-

go kotła węglem porównawczym. To 25 %-owe obniżenie emisji jest dziwne, ponieważ wiadomo, że zawartość cynku w węglu kamiennym jest znacznie niższa niż w oponach samochodowych, do których jest on celowo dodawany w ilości około 1,5 % wagowych.

Nawet na podstawie tych danych widać, że spaliny z północnoamerykańskich kotłów rusztowych opalanych mieszankami węglowo – gumowymi nie są bardziej niebezpieczne dla środowiska naturalnego od spalin powstających przy spalaniu samego węgla kamiennego.

Podobne doświadczenia zagraniczne z terenu Europy nie zostały jeszcze na chwilę obecną udostępnione literaturowo, co zapewne nie jest równoznaczne z ich brakiem. Tym niemniej odzysk energetyczny zużytych opon poprzez ich współspalanie z węglem kamiennym również w Europie jest prowadzony. Współspalanie to realizowane jest w przeważającej mierze z wykorzystaniem obrotowych pieców klinkierowych przemysłu cementowego. Ponieważ nie jest to objęte tematem niniejszej pracy – przypadków takich tu nie omówiono.

2.3. Przegląd patentowy metod współspalania zużytych opon z węglem.

Konieczność zagospodarowania coraz większej ilości zużytych opon spowodowała pojawienie się propozycji metod wykorzystania ich potencjału energetycznego. Często rozwiązania te były publikowane w literaturze patentowej. Poniżej zostały więc przedstawione ważniejsze z nich.

Sposób energetycznej utylizacji zużytych opon, polegający na spalaniu opon w piecach obrotowych produkujących klinkier w przemyśle cementowym opisany jest w patencie DE 26 27 056 A1 [49]. Zaletą tej metody jest brak dodatkowych odpadów, ponieważ stalowe elementy konstrukcyjne opon wkomponowane zostają w skład chemiczny klinkieru.

Istota kolejnego sposobu, zaproponowanego patentem DE 33 44 492 C2 [50] polega na zgazowaniu całych opony w specjalnie skonstruowanym gazyfikatorze fluidalnym i wykorzystaniu otrzymanych gazów pirolitycznych do opalania pieców obrotowych przemysłu cementowego. Konieczność budowy specjalnego gazyfikatora, którego średnica musi być dopasowana do wymiarów opon jest ważną niedogodnością tego „wynalazku”.

Zużyte opony samochodowe, po wcześniejszym pocięciu na mniejsze kawałki, można również spalać w warstwie fluidalnej według sposobu przedstawionego w patencie DE 29 23 898 A1 [51]. Warstwę fluidalną tworzą tam tlenki żelaza powstałe z utlenienia stalowych elementów konstrukcyjnych opon, oraz pewne ilości wapna, kamienia wapiennego lub dolomitu. Dodawane do warstwy fluidalnej związki wapnia mają wiązać tlenki siarki. Gazy spalinowe opuszczające palenisko fluidalne poddaje się wstępnemu odpyleniu i przepuszcza przez kocioł odzysknicowy w celu wytworzenia w nim pary.

Sposób spalania mocno rozdrobnionych odpadów gumowych opisano w patencie DE 31 01 973 A1 [52]. Metoda ta wymaga, by spalanie odbywało się w komorze paleniskowej wykonanej ze stali nierdzewnej, dogrzewanej dodatkowo olejem opałowym jako paliwem wspomagającym. Dostatecznie

długi czas przebywania odpadów gumowych w strefie wysokich temperatur (rzędu 1200 °C) zapewnia cyklonowy kształt komory paleniskowej. Odzysk energii odbywa się poprzez wytworzenie pary wodnej w kotle odzysknicowym z komorą spalania. Możliwości utylizacyjne są raczej niewielkie – około 50 ÷ 100 kg odpadów gumowych w ciągu godziny.

Metoda współspalania rozdrobnionych już zużytych opon z węglem w kotle z rusztem mechanicznym opisana jest patentem DE 42 17 070 A1 [43]. Węgiel podawany jest narzutnikowo do komory paleniskowej, która w jednej ze ścian bocznych posiada skośny szyb zasypowy dla rozdrobnionych opon. Szyb ten zakończony jest dozownikiem celkowym, podającym na ruszt dość duże kawałki opon. Spadają one w obszar rusztu pokryty pewną warstwą popiołu ze spalanego węgla. Ma to zapobiegać przyleganiu (przyprawianiu się) do rusztowin nadtapianych stalowych kordów opon.

Współspalanie rozdrobnionych opon z węglem w palenisku fluidalnym opisuje patent DE 196 08 095 A1 [53]. Według sposobu tego zasilanie komory paleniskowej paliwem węglowym i komponentem gumowym odbywa się osobnymi podajnikami. Istotną niedogodnością tej metody jest względnie niska temperatura spalania w warstwie fluidalnej, która nie zapewnia całkowitego rozkładu substancji toksycznych.

Sposób termicznej destrukcji toksycznych składników spalin, takich jak wielochlorowe dioksyny i furany, tworzących się przy spalaniu różnorodnych odpadów (w tym gumowych) znany jest z patentu DE 196 19 402 C1 [54]. Polega on na wprowadzeniu spalin do strefy wysokich temperatur – rzędu 1250°C – występujących w kotłach energetycznych opalanych stałym paliwem węglowym. Sposób ten wymaga więc modyfikacji kotłów umożliwiającej wprowadzenie we właściwe miejsce komory paleniskowej dodatkowego strumienia spalin, czyli ich recyrkulację...

Sposób dwustopniowego spalania wstępnie pociętych opon w urządzeniu posiadającym komorę paleniskową, komorę dopalającą oraz wymiennik ciepła znany jest z polskiego wzoru użytkowego PL 55 965 Y1 [55]. Jest on obciążony koniecznością okresowego usuwania z komory paleniskowej niespalonych siatek kordów stalowych i drutów stopkowych opon. Na elementach drutowych zwykle są jeszcze niedopalone resztki gumy. Sposób ten nie może być więc stosowany ze względów ekologicznych.

3. Granulat zużytych opon jako paliwo uzupełniające dla przemysłowych kotłów rusztowych.

Wykorzystywany do niniejszej pracy granulatu gumowy to substancja otrzymywana w wyniku rozdrabniania opon samochodowych, o uziarnieniu 0 ÷ 30 mm i kształcie nieregularnych brył, grudek. Taki zakres uziarnienia jest w literaturze [13; 56; 57] objęty kilkoma frakcjami, określanymi jako czipsy, granulaty i miął gumowy. W zakresie wymiarów 40 ÷ 10 mm pojawiają się kawałki materiału gumowego o kształcie w miarę płaskich nieregularnych płytek, do których może pasować określenie czipsy. Podczas rozdrabniania opon samochodowych powstają jednakże również znacznie bardziej nieregularne kawałki, których kształt lepiej oddaje określenie „granulat” - trochę sztucznie ograniczony wymiarowo w literaturze do frakcji 1 ÷ 10 mm.

3.1. Porównanie analiz elementarnych krajowych węgli kamiennych i gumy oponowej.

Substancja palna wydobywana przez górnictwo, na spalaniu której opiera się polska energetyka i ciepłownictwo, znana powszechnie jako węgiel kamienny, nie jest tak do końca węglem, czyli rodzajem substancji nazywanej przez chemię pierwiastkiem chemicznym. Z punktu widzenia chemii substancja o nazwie węgiel kamienny jest bardzo złożoną mieszaniną co najmniej kilkuset związków chemicznych, z których niewielka część znalazła zastosowania niepaliwowe. Tym niemniej po rozłożeniu tej skomplikowanej mieszaniny na substancje proste okazuje się, że wszystkie wydobywane do tej pory gatunki węgla kamiennego składają się z kilkunastu pierwiastków, z których najważniejszymi są: węgiel C, wodór H, siarka S, azot N, tlen O, chlor Cl, sód Na, potas K, wapń Ca, magnez Mg, glin Al, żelazo Fe, krzem Si. Szczegółowe wartości liczbowe dla poszczególnych rodzajów wydobywanych obecnie węgli kamiennych można uzyskać od ich producentów [58; 59] lub w drodze analiz przeprowadzonych „samodzielnie”. Wartości liczbowe zawartości procentowych najważniejszych pierwiastków w węglach kamiennych przedstawiono w tabeli nr 9.

Tabela nr 9: Zawartość procentowa najważniejszych pierwiastków w krajowych węglach kamiennych.

Zawartość [% wag.]	Pierwiastek (symbol chemiczny)												
	C	H	S	N	O	Cl	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si
Od (daf)	73,72	3,39	0,36	4,18 (Σ N+O)									
Do (daf)	91,94	7,17	1,53	19,47 (Σ N+O)									
[Roga B.]* (d)	86,16	4,26	0,77	1,62	7,57								
[OBRGE]* (daf)	80,73	5,31	1,09	12,73 (Σ N+O)									
1710*(daf)	79,19	5,13	1,71	1,24	12,73								
3285* (r)			0,80				1,07	0,85	1,07	0,41	4,23	1,44	7,63
3142* (r)			0,60			0,06	0,67	1,06	0,99	1,89	5,91	1,74	8,89
3242* (r)			0,51				0,50	1,11	1,11	2,13	5,93	2,04	10,37
3255* (r)			0,53				0,93	0,90	0,94	0,86	5,21	1,69	8,49
3263* (r)			0,46				1,20	0,64	1,19	0,43	4,61	1,19	8,05
r – stan roboczy, d - stan suchy, daf – stan suchy i bezpopiołowy zgodnie z [27] ;													
* - 1710 – próbka węgla MIIA z testu na kotle OR-35, analiza w laboratorium Energopomiaru; 3285 – próbka węgla z testu na kotle WR-25 K-2; 3142 – próbka węgla z KWK Jankowice; 3242, 3255 i 3263 – próbki miałów energetycznych dostarczonych do badań w OBRGE; Roga B. - [60]; OBRGE – wartości uśrednione z wielu analiz własnych węgla w laboratorium OBRGE.													

Z przedstawionej powyżej tabeli widać, że zawartości najważniejszych składników elementarnych w węglu kamiennym nie przekraczają, poza samym węglem, kilku procent wagowych.

Jednak z punktu widzenia zastosowania energetycznego ważniejsze okazują się być inne właściwości,

jak kaloryczność, zawartość wody, popiołu, siarki oraz uziarnienie. Stąd też analizy chemiczne węgla o energetycznym przeznaczeniu najczęściej podają wartości liczbowe tych właśnie cech jako bardziej praktycznych. Zakresy zmienności właściwości paliwowych węgla kamiennych podano w tabeli nr 10 (na podstawie [61]).

Tabela nr 10: Właściwości paliwowe krajowych węgla kamiennych.

Cecha	Wartość liczbową		
	Od	Do	Średnia
Wartość opałowa	18,4 MJ/kg	23,5 MJ/kg	21,0 MJ/kg
Wilgoć całkowita	5 %	20 %	12,5 %
Popiół	20 %	27 %	23,5 %
Siarka	0,6 %	1,5 %	1,0 %

Skład chemiczny opon samochodowych, zwłaszcza zużytych, jest nie co prostszy niż węgla kamiennych, jak i bardziej jednorodny. Wynika to z silnej konkurencji na tym rynku i znanego już od dawna optymalnego składu mieszanek gumowych, używanych do produkcji opon, gwarantujących ich oczekiwane właściwości. Wyniki analiz chemicznych różnych rodzajów opon samochodowych przedstawiono w poniższej tabeli nr 11 [26; 62; 63; 41; 64].

Tabela nr 11: Skład pierwiastkowy opon samochodowych.

Pierwiastek (symbol chem.)	Węgiel (C)	Wodór (H)	Tlen (O)	Azot (N)	Siarka (S)	Żelazo (Fe)	Cynk (Zn)	Chlor (Cl)
Zawartość [% wagowy]								
Od	70	5	3,8	0,2	1,2	5	1,0	0,06
Do	83	7,5	8,5	0,55	1,8	15	2,2	0,4
Z testu OR-53 K-4	73,51	6,46	3,51	0,85	1,67			
Opona 1	79,6	7,1	2,9	0,5	1,5			
Opona 2	83,3	7,6	0,2	0,5	0,8			
Opona 3	77,6	7,0	5,9	0,43	0,8			
Opona 4	84,8	7,7		0,5	0,9			0,02
Opona bez drutów	72,25	6,74	9,67	0,36	1,23			0,09
Średnia	78,0	6,9	4,9	0,5	1,2	10	1,6	0,2

Obecność kilkunastu procent wagowych żelaza w oponach bierze się ze stosowania w ich produkcji drutów stalowych dla wzmocnienia i zwiększenia wytrzymałości mechanicznej opon. Jest to jedna z dwóch istotnych różnic w składzie pierwiastkowym pomiędzy węglami kamiennymi i oponami. Drugą jest obecność cynku w ilości do około 1,5 % m/m, również celowo dodawanego w procesie produkcyjnym opon. Jednakże ilości pozostałych pierwiastków są na poziomie tych w węglu kamiennym. Możliwość usunięcia drutów stalowych w procesie rozdrabniania opon dla uzyskania granulatu gumowego o

odpowiednich – potrzebnych dla kotłów rusztowych – rozmiarach, skutkuje nie tylko zmianą składu elementarnego granulatu gumowego względem opon całych, lecz również zmienia cechy użytkowe produktu takiego rozdrabniania opon na tyle, by przestać traktować otrzymywany granulak gumowy jak odpad, którym są całe opony zużyte. Wyniki analizy elementarnej granulatu gumowego, przeliczone na stan suchy i bezpopiołowy, przedstawiono w tabeli 12 [65].

Tabela nr 12: Skład pierwiastkowy granulatu gumowego, uzyskiwanego ze zużytych opon samochodowych.

L.p.	Pochodzenie próbki	C^{daf} *	H^{daf} *	$(N+O)^{daf}$ *	S_t^{daf} *
		[% wag.]	[% wag.]	[% wag.]	[% wag.]
1	Dane niemieckie [26]	83,61	7,43	5,61	1,64
2	Pył gumowy z rozdrobnionych opon Assamer Wercke, Gmunden, Austria	87,47	7,99	2,00	1,88
3	Rozdrobnione opony „czyste”, PEC Wałbrzych, Polska	81,23	6,70	1,28	1,49
4	Dane amerykańskie [13]	89,51	7,59	1,00	1,92
5	Dane amerykańskie [46]	88,66	7,49	2,55	1,30
6	Dane amerykańskie [46]	87,88	7,86	2,54	1,75
7	Średnia	86,39	7,51	2,50	1,66

* - oznaczenia zgodne z PN-G-04510:1991[27]

Z kolei w tabeli nr 13 przedstawiono wyniki analiz chemicznych różnych próbek gotowego już oponowego granulatu gumowego, określanego w USA jako paliwo pochodzące z opon (Tire Derived Fuel), przeprowadzonych pod kątem wyznaczenia ich właściwości paliwowych.

Tabela nr 13: Właściwości paliwowe granulatu gumowego, uzyskiwanego ze zużytych opon samochodowych.

L.p.	Pochodzenie próbki	Wilgoć całkowita	Popiół	Siarka całkowita	Wartość opałowa		Liczba siarkowa
		W_t^r *	A^r *	S_t^r *	Q_i^r *	Q_i^{daf} *	SN
		[% wag.]	[% wag.]	[% wag.]	[MJ/kg]	[MJ/kg]	[g S/MJ]
1	Pył gumowy z opon rozdrobnionych kryogenicznie; Assamer Wercke, Gmunden, Austria; (analiza własna)	1,14	7,22	1,72	36,30	38,74	0,47
2	Granulak gumowy z opon rozdrobnione mechanicznie; PEC Wałbrzych, Polska; próbka 2358 (analiza własna)	5,28	4,06	1,35	32,97	36,29	0,41
3	Tire-Derived Fuel wg [13]	0,47	4,22	1,83		34,35	
4	Tire-Derived Fuel wg [46]	0,62	4,78	1,23		36,02	
5	Tire-Derived Fuel wg [66]	0,84	7,20	1,61		34,19	

Tabela nr 13: ciąg dalszy

L.p.	Pochodzenie próbki	Wilgoć całkowita	Popiół	Siarka całkowita	Wartość opalowa		Liczba siarkowa
		W_t^r *	A^r *	S_i^r *	Q_i^r *	Q_i^{daf} *	SN
		[% wag.]	[% wag.]	[% wag.]	[MJ/kg]	[MJ/kg]	[g S/MJ]
6	Pył gumowy z opon samochodów „osobowych” rozdrobionych mechanicznie; OBRGE, Katowice; próbka G 3552 (analiza własna)	1,02	5,77	1,77	35,102		0,50
7	Granulat gumowy dla kotła WR-5 K-1; (analiza własna)	8,10	19,36	1,34	27,324		0,49
8	Granulat gumowy dla kotła WR-10 K-2; (analiza własna)	11,10	7,07	1,07	30,166		0,35
9	Granulat gumowy dla kotła WR-10 K-6; (analiza własna)	1,1	12,9	1,67	31,146		0,54
10	Granulat gumowy dla kotła WR-25 K-2; (analiza własna)	5,28	4,06	1,35	32,969		0,41
11	Granulat gumowy dla kotła WR-25 K-1; (analiza własna)	1,76	6,15	1,50	35,156		0,43
12	Granulat gumowy dla kotła OR-35 K-4;	1,1	12,9	1,67	31,146		0,54
13	Średnia	3,15	7,97	1,51	31,86	35,92	0,47

* - oznaczenia zgodne z PN-G-04510:1991 [27]

Z porównania zawartości poszczególnych pierwiastków w krajowych węglach kamiennych i granulacie gumowym, uzyskiwanym ze zużytych opon samochodowych, oraz ich właściwości paliwowych należy oczekiwać podobnego (by nie powiedzieć identycznego) zachowania się podczas współspalania ich w przemysłowych kotłach rusztowych.

Próby spalania w laboratoryjnym piecu muflowym próbek samych komponentów węglowego i gumowego oraz ich mieszaniny, zawierającej 80 % m/m węgla i 20 % m/m gumy oponowej, pokazały, że próbki mieszane wypalały się szybciej i dokładniej w tych samych warunkach doświadczeń laboratoryjnych [67]. Tacki z nawązkami tych próbek ogrzewano od 20 °C do 800 °C, po czym przeniesiono je do eksykatora – bez około godzinnego wygrzewania w temperaturze 800 °C.

Obserwacje udokumentowane zostały dla kolejnych próbek derywatogramami, których wykonanie zlecono (z braku dostępu do „własnego” urządzenia) odpowiedniemu laboratorium GIG-u. Derywatogramy te opublikowano już w pracy [67].

Podobne próby laboratoryjnego spalania w piecu muflowym wykonano jeszcze dla około 40 próbek mieszanek węglowo – gumowych oraz „czystych” węgla i gumy oponowej, z których przygotowano ich mieszaniny. Próby te wykonywano zgodnie z opisaną wcześniej w część 1.1 procedurą. Uzyskane w ten sposób dane pomiarowe posłużyły do przygotowania wykresów różnych zależności, z których przedstawiono tu zmiany masy próbki w czasie ogrzewania w funkcji temperatury $m = f(T)$, ponieważ można je potraktować jako trochę uproszczone derywatogramy. Próbki, których wykresy pokazano na rysunkach

nr 1 i nr 2, sporządzono ze sproszkowanego granulatu gumowego oraz węgla energetycznego wykorzystanego podczas testowego współspalania w jednym z kotłów WR-25. Oba komponenty tych próbek zmieszane były w następujących proporcjach:

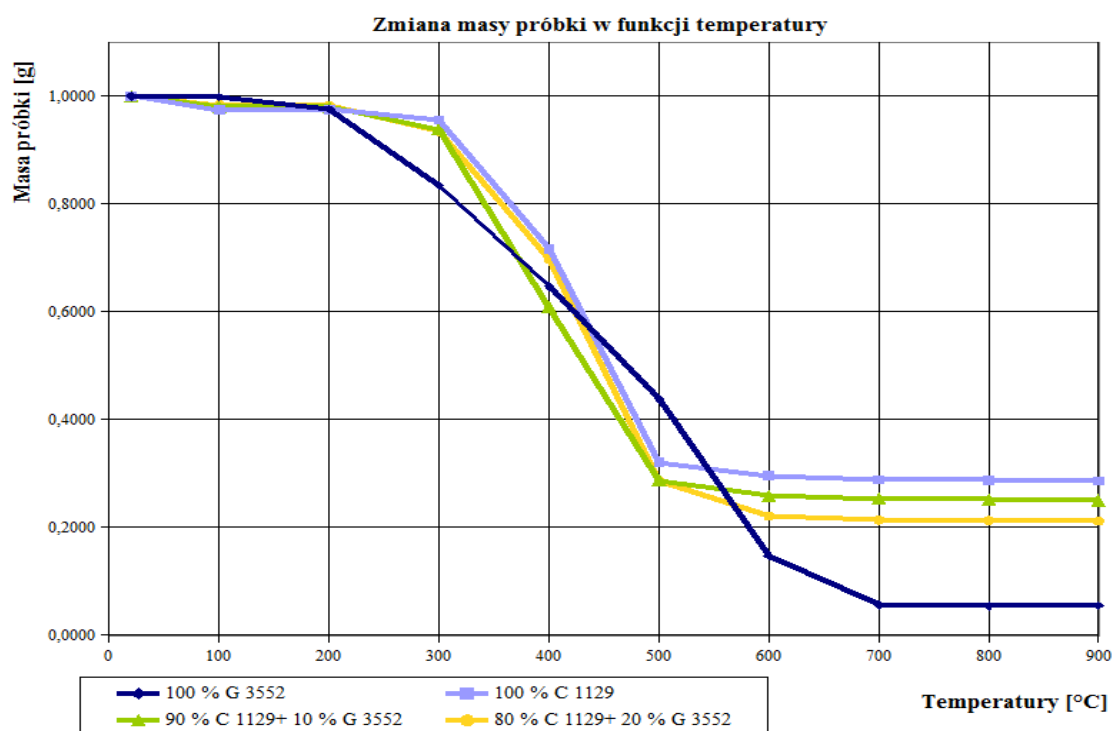
- F – mieszanina o składzie wagowym: 95% m/m węgla C1129 + 5% m/m gumy G3552;
- H – mieszanina o składzie wagowym: 90% m/m węgla C1129 + 10% m/m gumy G3552;
- I – mieszanina o składzie wagowym: 85% m/m węgla C1129 + 15% m/m gumy G3552;
- J – mieszanina o składzie wagowym: 80% m/m węgla C1129 + 20% m/m gumy G3552;
- K – mieszanina o składzie wagowym: 75% m/m węgla C1129 + 25% m/m gumy G3552.
- A – „czysty” węgiel kamienny oznaczony jako C1129; 100% C1129;
- B – „czysta” guma oponowa oznaczona jako G3552 (proszek gumowy uzyskany przez mechaniczne rozdrobnienie opon samochodowych); 100% G3552;

Na wykresach tych umieszczono również dane dla samego węgla energetycznego i samej gumy oponowej. Z wykresów tych widać, że próbki mieszane w zakresie temperatur 300°C ÷ 500°C spalały się szybciej niż sama guma oponowa. Obserwacja taka wynika z większego kąta nachylenia linii, łączącej poszczególne punkty pomiarowe, względem osi temperatury. Na ich podstawie można także stwierdzić nieco większe ubytki masy próbek mieszanych niż samego węgla w tym samym zakresie temperatur.

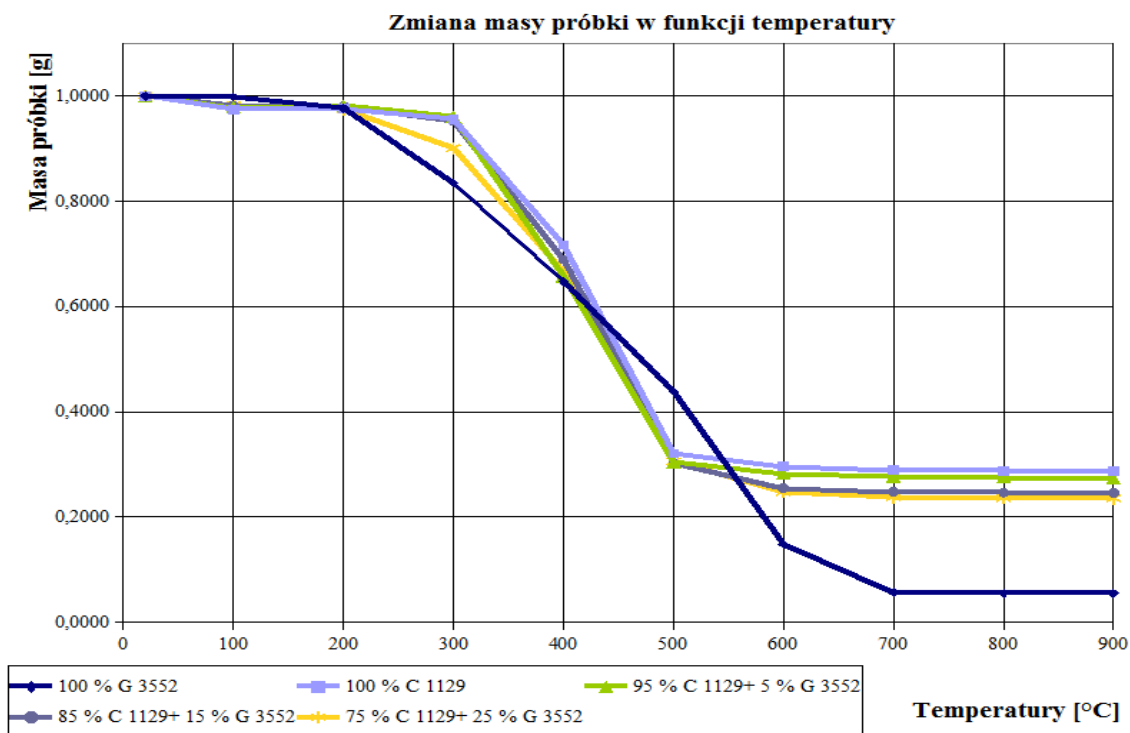
Wyniki doświadczeń muflowych dla tych kolejnych próbek również pokazały lepsze wypalanie się próbek mieszanych niż „czystych” ich komponentów. W pracy [68] przedstawiono fotografie spieków żuźlowych ze spalania samego węgla i mieszanki węgla z około 7 %-owym dodatkiem paliwa formowanego, uzyskanego z osadów ściekowych. Spalanie te przeprowadzono w kotłach rusztowych, a przytoczono je ponieważ również wskazują na dokładniejsze wypalenie się paliwa mieszanego niż samego węgla.

W pracy przedstawiono również kryteria kwalifikacyjne jakie zdaniem autora powinien spełniać granulak gumowy przeznaczony na komponent mieszanki paliwowej przewidzianej do opalania przemysłowych kotłów rusztowych. Spełnienie podanych tam wymogów ułatwia otrzymanie odpowiedniej egalizacji składników mieszanki paliwowej, a zbliżone wartości gęstości obu komponentów stabilizują ją grawitacyjnie, co zapobiega rozklasyfikowaniu mieszaniny w procesach transportowych podczas nawęglania kotła. Dobrze przygotowane paliwo mieszane jest niemalże nieodróżnialne od paliwa bazowego, co mogą potwierdzać fotografie zamieszczone w pracy.

Rysunek nr 1: Wykres masy próbki podczas jej ogrzewania w zależności temperatury. Dane dla dwóch próbek mieszanych węglowo – gumowych i ich samodzielnych składników.



Rysunek nr 2: Wykres masy próbki podczas jej ogrzewania w zależności temperatury. Dane dla trzech kolejnych próbek mieszanych węglowo – gumowych i ich samodzielnych składników (poniżej).



4. Doświadczenia krajowe współspalania węgla z granulatem opon w przemysłowych kotłach rusztowych.

W części tej opisano szczegółowo testy współspalania różnych mieszanek węglowo – gumowych w licznie eksploatowanych w krajowej energetyce ciepłej kotłach rusztowych typoszeregu WR. Ich eksploatatorzy udostępniłi autorowi i członkom współpracujących z nim zespołów trzy kotły WR-25, dwa kotły WR-10, jeden kocioł WR-5 i jeden WLM-5 oraz jeden kocioł OR-35. Każdy z eksperymentów podzielony był na dwie główne części: spalanie węgla porównawczego oraz spalanie przygotowanej mieszanki węglowo – gumowej. Wszystkie testy trwały co najmniej kilka godzin (7-8 i więcej), a nawet setki godzin (na kotłach WR-25). Podczas ich realizacji pobierano próbki paliw porównawczych i mieszanych, oraz stałych pozostałości paleniskowych. Poddawano je zaplanowanym analizom fizyko-chemicznym, jak np. oznaczania właściwości paliwowych (wartość opałowa, zawartość wilgoci, popiołu, siarki, części palnych w żużlach i popiołach lotnych). W spalinach prowadzono przewidziane i uzgodnione z właściwymi organami ochrony środowiska pomiary emisji różnych zanieczyszczeń, obejmujących zawartości SO₂, NO_x, CO, HCl, HF, OWO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów, licznych metali ciężkich. Prowadzono również pomiary temperatur rusztu i płomieni w poszczególnych strefach rusztu, dostępnych poprzez wzierniki boczne, wykorzystując do tego bezdotykowy termometr w podczerwieni typu Ranger II. Do pomiarów parametrów pracy kotłów (jak np. obciążenie, zużycie paliwa, czy przepływ czynnika grzewczego) wykorzystywano zainstalowane w poszczególnych obiektach oprzyrządowanie kontrolno-pomiarowe używane do rutynowych (rucho- wych) pomiarów kontrolnych. Dane liczbowe uzyskane w tych wszystkich pomiarach i oznaczeniach zestawiono w licznych tabelach, stanowiących obszerną część opracowania. W zamieszczonej tu przykładowo tabeli nr 14 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości części palnych w próbkach żużli i popiołów lotnych z jednego z testowych kotłów WR-10. Widać z niej znacznie niższą zawartość niedopału w żużlu pozostałym ze spalania paliwa mieszanego zawierającego 15 % wagowych granulatu gumowego.

Tabela nr 14: Zawartość części palnych w stałych pozostałościach paleniskowych.

Substancja badana	Miał węgla kamiennego		Mieszanka węglowo-gumowa	
	% popiołu	% części palnych	% popiołu	% części palnych
żużel / średnia	82,2	17,8	92,3	7,7
popiół lotny	73,47	26,53	60,40	39,60

Podczas realizacji poszczególnych testów przemysłowych zgromadzono dokumentację fotograficzną, którą również wykorzystano w tej części pracy. Można na ich podstawie wnioskować, że współspalanie miału węgla kamiennego z granulatem gumowym otrzymanym z opon samochodowych, nie pogarsza trwałości eksploatacyjnej elementów kotłowych, np. rusztu czy ekranów.

5. Podsumowanie doświadczeń krajowych współspalania granulatu gumowego ze zużytych opon samochodowych z miałem węglowym w przemysłowych kotłach rusztowych.

Przeprowadzone badania w skali przemysłowej dla różnej typowości krajowych kotłów rusztowych potwierdziły możliwość współspalania w nich mialu polskich węgla z granulatem gumowym, pochodzącym z opon samochodowych, bez potrzeby istotnej ich modyfikacji czy adaptacji. Warunkiem wystarczającym jest dobry stan kotła, sprawny system powietrza wtórnego i wystarczająco dobre wymieszanie komponentów paliwa mieszanego, z zachowaniem programowanego udziału masowego gumy w tym paliwie. W przypadku wykorzystania do takiego procesu gatunków węgla zawierających około 1 % wagowego lub więcej siarki, uzasadniona jest eksploatacja instalacji odsiarczania spalin. Przy udziale wagowym gumy w mieszance do 15 % wagowych standardy emisyjne dla mieszanki są takie same jak dla mialu węglowego [67]. Współspalanie węgla z granulatem gumowym z opon samochodowych daje ewidentne korzyści ekologiczne i ekonomiczne, opisane poniżej.

5.1 Efekty ekologiczne.

Wykorzystanie w kotłach rusztowych typoszeregu WR granulatu gumowego, otrzymywanego poprzez rozdrabnianie odpadowych opon, jako paliwa uzupełniającego wiąże się z ewidentnymi korzyściami ekologicznymi:

- Dzięki znacznie niższej zawartości popiołu w granulacie gumowym można poprzez jego stosowanie zmniejszyć ilości odpadów paleniskowych. W tabeli nr 15 przedstawiono wyniki pomiarów ilościowych emisji stałych pozostałości paleniskowych przeprowadzonych dla trzech obciążeń jednego z kotłów WR-25.
- Przeprowadzone podczas testów przemysłowych analizy chemiczne stałych pozostałości paleniskowych dawały niższe zawartości toksycznych substancji, takich jak polichlorowane dibenzodioxyny i polichlorowane dibenzofurany czy też benzo- α -piren w próbkach pochodzących ze spalania paliwa mieszanego. Wykazały one, że żużle i popioły lotne (a w szczególności ich mieszanina, w jakiej zwykle są odprowadzane z kotła, na jedno wspólne dla danej kotłowni składowisko żużla i popiołu) powstające podczas spalania mieszanek węglowo – gumowych nie są bardziej niebezpieczne dla środowiska naturalnego niż te pochodzące ze spalania samego mialu węglowego (tabele nr 16 i nr 17). Przedstawione w tabeli nr 16 wyniki oznaczeń dla kotła WR-25 K-1 są cokolwiek nie oczekiwane. Wyłamują się bowiem z obserwowanej w przypadku innych kotłów WR tendencji (reguły?), pokazującej znacznie wyższą emisję dioksyn i furanów wraz z żużlem przy spalaniu w kotle samego węgla kamiennego. Niestety obie próbki żużli z tego kotła zostały w całości przekazane i zużyte do badań w laboratorium zagranicznym i z powodu braku środków na ich powtórzenie nie ma obecnie możliwości zweryfikowania poprawności tych wyników.

- Opalanie kotłów rusztowych mieszankami węglowo – gumowymi, w których wykorzystano bazo-
we paliwo węglowe, pozwala obniżyć emisję popiołu lotnego, bez jakiegokolwiek modernizacji czy
usprawniania systemu odpylania spalin. Jest to możliwe dzięki wyższej kaloryczności takich mie-
szanek względem samego węgla, dających wyższe temperatury w komorze paleniskowej. To skut-
kuje spiekaniem się w szlakę większej ilości substancji mineralnej paliwa i tym samym – mniejszą
ilością popiołu lotnego, unoszonego z paleniska ze spalinami.
- W trakcie współspalania mieszanin krajowych węgla kamiennych z oponowym granulatem gumo-
wym rejestrowano niższe sumaryczne emisje metali ciężkich w spalinach niż przy samodzielnym
spalaniu węgla energetycznych. Emisja rtęci – wykorzystywanej często w charakterze ekologicz-
nego straszaka – wyraźnie zmniejszyła się w każdym z mierzonych przypadków. W tabeli nr 18
zestawione odpowiednie dane pomiarowe dla emisji sumarycznej oznaczanych metali ciężkich, a
w tabeli nr 19 pokazano stężenia dla samej rtęci.
- Pomiary zanieczyszczeń spalin pozwoliły stwierdzić również znaczącą redukcję emisji szczegól-
nie toksycznych związków organicznych, podczas opalania kotłów paliwem mieszanym wzglę-
dem spalania samego węgla. Wyniki tych pomiarów dla polichlorowanych dibenzodiodksyn
(PCDDs) i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDFs) zebrano w tabeli nr 20.
- Zastosowanie granulatu gumowego ze zużytych opon samochodowych jako paliwa
uzupełniającego, o wyższej kaloryczności, pozwala również zmniejszyć masę paliwa spalanego
dla uzyskania tej samej ilości energii, co skutkuje również niższą emisją ładunków zanieczyszczeń
powietrza.
- Pomiary emisyjne wykonane podczas przemysłowych testów współspalania polskich węgla ka-
miennych z oponowym granulatem gumowym w kotłach WR-25 potwierdziły redukcję emisji
NO_x bez angażowania do tego jakiegokolwiek technologii, w porównaniu do spalania samego wę-
gla energetycznego. Wzrost stężenia tlenków azotu w spalinach odnotowany dla kotłów mniej-
szych (WR-5 i WR-10) spowodowany był najprawdopodobniej większym nadmiarem powietrza
podczas spalań testowych oraz użyciem granulatu gumowego z większą zawartością kordu tek-
stylnego, do produkcji którego wykorzystuje się powszechnie włókna poliamidowe. W tabeli nr
21 zestawiono porównawczo emisje tlenków azotu przeliczone na zawartość 6 % tlenu w spali-
nach.
- W kwestii wprowadzania do atmosfery dwutlenku siarki w wyniku procesów spalania bazowego
paliwa węglowego, jak i mieszanek węglowo – gumowych zauważyć należy, iż w przypadku ko-
tłów pozbawionych IOS mierzono wyższe stężenia SO₂ w spalinach przy paliwach mieszanych
węglowo – gumowych niż przy spalaniu samego węgla energetycznego. Związane to było z więk-
szą zawartością siarki w granulacie gumowym, zastępującym część węgla, który już sam w sobie
zawierał siarkę w ilości pokrywającej prawie zupełnie zakres emisji dopuszczanej decyzją urzędo-

wą. Zestawienie porównawcze odpowiednich danych analitycznych dla różnej wielkości kotłów typoszeregu WR przedstawiono w tabeli nr 22.

- Analizy fizyko-chemiczne żużli i popiołów lotnych pokazały także korzystne obniżenie sumarycznej zawartości części palnych podczas spalania w kotłach typoszeregu WR mieszanek węglowo – gumowych. Zmniejszenie niedopału w stałych pozostałościach paleniskowych dowodzi dokładniejszego spalania paliwa mieszanego niż samego węgla kamiennego. W tabeli nr 23 zebrano wyniki oznaczeń zawartości części palnych, przeliczonych dla połączonych próbek żużli i popiołów lotnych oraz wyliczone zmiany zawartości części palnych spowodowane zastąpieniem różnych ilości węgla energetycznego granulatem gumowym.
- Ponadto szerokie przemysłowe wykorzystanie granulatu gumowego z opon samochodowych jako paliwa uzupełniającego dla opalania kotłów rusztowych zastępuje budowę i eksploatację specjalistycznych spalarni, budzących sprzeciw okolicznych mieszkańców.
- Liczebność eksploatowanych w kraju kotłów rusztowych powoduje, iż ich potencjał utylizacyjny jest jeszcze na tyle duży, by skutecznie i bezpiecznie zlikwidować problem zużytych opon nie tylko z obszaru Polski.

Tabela nr 15: Obniżenie emisji w kg/h stałych pozostałości paleniskowych wytworzonych przez kocioł WR-25 K-2 opolany mieszanką węglowo – gumową, zawierającą 12 % wagowych granulatu gumowego z opon samochodowych.

Obciążenie kotła	Węgiel kamienny	Mieszanina 88% węgla i 12% granulatu gumowego	Obniżka powstałej pozostałości paleniskowej
	Razem żużel i popiół lotny [kg/h]	Razem żużel i popiół lotny [kg/h]	Razem żużel i popiół lotny [% wagowy]
Duże	960,7	679	29,32
Średnie	620,4	388	37,46
Małe	306,4	275,2	10,18

Tabela nr 16: Zestawienie stężeń PCDDs i PCDFs, w pozostałościach paleniskowych z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAWCZY		MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	
		Żużel	Popiół lotny	Żużel	Popiół lotny
	Kocioł	Stężenie [ngTEQ/m ³ _u]		Stężenie [ngTEQ/m ³ _u]	
1.	WR-5 K-1	Nie wykryto	7,4	Nie wykryto	3,6
2.	WR-10 K-2	1,66	12,37	0,15	11,08
3.	WR-25 K-1	3,2	Nie badano	21,0	Nie badano
4.	WR-25 K-2	93,96	14,29	0,595	17,12

Tabela nr 17: Zestawienie stężeń benzo- α -pirenu w pozostałościach paleniskowych z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAWCZY		MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	
		Żużel	Popiół lotny	Żużel	Popiół lotny
	Kocioł	Stężenie [μ g/kg]		Stężenie [μ g/kg]	
1.	WR-5 K-1	Nie wykryto (<1,0)	Nie wykryto (<1,0)	Nie wykryto (<1,0)	0,0008 %
2.	WR-10 K-2	Nie wykryto (<1,0)	1,42	Nie wykryto (<1,0)	1,66
3.	WR-25 K-1	Nie wykryto (<1,0)	Nie wykryto (<1,0)	Nie wykryto (<1,0)	Nie wykryto (<1,0)
4.	WR-25 K-2	0,54	3,6	0,2	3,4

Tabela nr 18: Zestawienie stężeń metali ciężkich w gazach spalinowych, dla 6 % O₂, z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAWCZY	MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	Zmiana stężenia
	Kocioł	Stężenie [mg/m ³ _u]	Stężenie [mg/m ³ _u]	[%]
1.	WR-5 K-1	2,2181	2,5163	-13,44
2.	WR-10 K-2	9,97	9,14	8,32
3.	WR-25 K-1	0,0214676	0,0013372	93,77
4.	WR-25 K-2	0,759	0,02715	96,42

Tabela nr 19: Zestawienie stężeń samej rtęci w gazach spalinowych, dla 6 % O₂, z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAWCZY	MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	Zmiana stężenia
	Kocioł	Stężenie [mg/m ³ _u]	Stężenie [mg/m ³ _u]	[%]
1.	WR-5 K-1	0,1017	0,0295	70,99
2.	WR-10 K-2	0,00648	0,00411	36,57
3.	WR-25 K-1	0,0000302	0,0000015	95,03
4.	WR-25 K-2	0,0021	0,0009	57,14

Tabela nr 20: Zestawienie stężeń dioksyn (PCDDs) i furanów (PCDFs) w gazach spalinowych, dla 6 % O₂, z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAWCZY	MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	Zmiana stężenia
	Kocioł	Stężenie [ngTEQ/m ³ _u]	Stężenie [ngTEQ/m ³ _u]	[%]
1.	WR-5 K-1	0,052	0,039	25,00
2.	WR-10 K-2	0,18	0,096	46,67
3.	WR-25 K-1	0,000394	0,000194	50,76
4.	WR-25 K-2	0,09	0,03	66,67

Tabela nr 21: Zestawienie stężeń tlenków azotu jako NO_x w gazach spalinowych, dla 6 % O₂, z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAWCZY	MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	Zmiana stężenia
	Kocioł	Stężenie [mg/m ³ _u]	Stężenie [mg/m ³ _u]	[%]
1.	WR-5 K-1	402,11	418,41	-4,05
2.	WR-10 K-2	386	439	-13,73
3.	WR-25 K-1	422,62	343,33	18,76
4.	WR-25 K-2	430,5	381	11,50

Tabela nr 22: Zestawienie stężeń SO₂ w gazach spalinowych, dla 6 % O₂, z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAW CZY	MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	Zmiana stężeń	Siarka w węglu użyтым do mieszanki	Siarka w granulacie gumowym użyтым do mieszanki
	Kocioł	Stężenie [mg/m ³ _u]	Stężenie [mg/m ³ _u]	[%]	[%]	[%]
1.	WR-5 K-1	1555,99	3371,56	-116,68	1,11	1,34
2.	WR-10 K-2	1161	857	26,18	0,5	1,1
3.	WR-25 K-1	905,12	1003,83	-10,91	0,41	1,5
4.	WR-25 K-2	1707	286,5 *	83,22	0,8	1,35

* - zmieniona nastawa IOS

Tabela nr 23: Zestawienie zawartości części palnych w pozostałościach paleniskowych z różnych kotłów WR, opalanych testowo węglem kamiennym oraz jego mieszaniną z oponowym granulatem gumowym.

Lp.	PALIWO:	WĘGIEL PORÓWNAW CZY	MIESZANINA WĘGLOWO - GUMOWA	Zmiana zawartości części palnych
	Kocioł	Części palne [% wag.]	Części palne [% wag.]	[%]
1.	WR-5 K-1	22,37	16,61	25,76
2.	WR-10 K-2	19,55	14,08	27,96
3.	WR-25 K-1	Brak danych	Brak danych	Brak danych
4.	WR-25 K-2	10,48	7,94	24,24
5.	WR-10 K-6	12,74	13,26	-4,15
6.	OR-35	12,80	5,50	57,03

5.2 Efekty ekonomiczne.

Zastosowanie właściwie przygotowanej mieszaniny krajowego węgla kamiennego z granulatem gumowym, wytworzonym z opon samochodowych, do opalania przemysłowych kotłów rusztowych generuje również efekty ekonomiczne:

- Obniżenie kosztów zakupu węgla energetycznego, ponieważ jego część zostaje zastąpiona granulatem gumowym. Znacznie wyższa wartość opałowa komponentu gumowego pozwala ponadto na wykorzystanie tańszego węgla o kaloryczności niższej niż węgla spalanego samodzielnie.

- Koszt 1 tony granulatu gumowego z odpadowych opon jest obecnie niższy od kosztu 1 tony węgla kamiennego, co – przy prawie półtora razy wyższej wartości opałowej – powoduje, że 1 GJ energii w węglu kamiennym jest droższy od 1 GJ energii w oponowym granulacie gumowym.
- Zmniejszenie kosztów transportu węgla energetycznego, przeznaczonego do mieszanki węglowo – gumowej, z uwagi na jego mniejsze zapotrzebowanie.
- Z uwagi na mniejsze ilości pozostałości paleniskowych, powstających przy spalaniu mieszanek węglowo – gumowych, obniżają się koszty transportu żużli i popiołów lotnych.
- Zmniejszenie ilości pozostałości paleniskowych obniża opłaty za ich składowanie.
- Potwierdzona pomiarami niższa emisja zanieczyszczeń jest podstawą zmniejszenia opłaty środowiskowej za emisję zanieczyszczeń.
- Poprzez obniżenie straty niedopału w żużlu następuje wzrost sprawności kotła nawet o kilka procent, co przy ilościach spalanego w kotłach przemysłowych paliwa bazowego przyjmuje całkiem wymierną wartość. Odpowiednie dane liczbowe do obliczenia poprawy sprawności kotła opalanego mieszanką węglowo – gumową przedstawiono w tabeli nr 24. W przypadku kotła OR-35 użyto w obliczeniach oznaczone analitycznie zawartości węgla elementarnego.
- Wykorzystanie eksploatowanych już palenisk rusztowych wraz z przynależnymi do nich odbiorcami ciepła pozwoli zaoszczędzić koszty budowy i eksploatacji specjalistycznych spalarni odpadów gumowych. Uwolnione w związku z tym środki finansowe można będzie przekierować na realizację innych celów (np. badawczych).
- Dodać do tego jeszcze można zapłatę za ekologiczną likwidację uciążliwego (nie mylić z niebezpiecznym) odpadu jaki stanowią zużyte opony. Zapłata ta jest narzucona prawnie ustawą o opłacie produktowej i w kalkulowana w cenę produkowanych w kraju, bądź importowanych z zagranicy opon.

W kategoriach ekonomicznych zwrócić uwagę należy na jeszcze jeden aspekt. Liczebność parku maszynowego eksploatowanych w kraju przemysłowych kotłów rusztowych pozwala tą metodą rozwiązać problem zużytych opon nie tylko na obszarze Polski.

Efektywność ekonomiczną procesu współspalania węgla kamiennego z oponowym granulatem gumowym potwierdza również szczegółowa analiza ekonomiczna, przeprowadzona dla jednego z testowanych kotłów w oparciu o dane uzyskane w przemysłowej eksploatacji procesu współspalania, przez znaczącą część sezonu grzewczego. Przedstawiona w pracy szczegółowa analiza efektywności ekonomicznej, zweryfikowana wskaźnikami z dłuższej eksploatacji kotła pokazuje, że nakłady inwestycyjne zwróciły się użytkownikowi kotła jeszcze przed upływem trzech lat (wartość wskaźnika PP 2,66)...

Tabela nr 24: Dane do wyliczenia poprawy sprawności kotła.

Kocioł	jednostka	OR-35 K-4		WR-5 K-1		WR-10 K-2	
		C	C + G	C	C + G	C	C + G
Zawartość popiołu (substancji mineralnej) w paliwie	[%]	29,6	27,6	21,45	20,9	22,72	22,91
Przejście substancji mineralnej do żużla	[%]	80	80	80	80	80	80
Ilość powstającego ŻUŻLA względem ilości paliwa wprowadzonego do kotła	[%]	23,68	22,08	17,16	16,72	18,18	18,33
Zawartość części palnych w ŻUŻLU	[%]	9	4	19,19	8,24	17,8	7,7
Różnica części palnych w ŻUŻLU	[%]	0	5	0	10,92	0	10,10
Dodatkowo spalony opał (ilość paliwa wprowadzonego do kotła, odpowiadająca różnicy zawartości części palnych w ŻUŻLU)	[%]	0	1,104	0	1,8308	0	1,8511
C – zawartość węgla elementarnego w paliwie	[%]	46,55	49,76	80,73	82,15	80,73	81,58
$\Delta\eta_z$ – wzrost sprawności kotła od ŻUŻLA (stosunek ilości dodatkowo spalonego paliwa do zawartości C w paliwie)	[%]	0,00	2,22	0,00	2,23	0,00	2,27
Przejście substancji mineralnej do popiołu lotnego	[%]	20	20	20	20	20	20
Ilość powstającego POPIOŁU LOTNEGO względem ilości paliwa wprowadzonego do kotła	[%]	5,92	5,52	4,29	4,18	4,54	4,58
Zawartość części palnych w POPIELE LOTNYM	[%]	28	19	35,09	50,08	26,53	39,60
Różnica części palnych w POPIELE LOTNYM	[%]	0	9	0	-14,99	0	-13,07
Dodatkowo spalony opał (ilość paliwa wprowadzonego do kotła, odpowiadająca różnicy zawartości części palnych w POPIELE LOTNYM)	[%]	0	0,4968	0	-0,6266	0	-0,5989
C – zawartość węgla elementarnego w paliwie	[%]	46,55	49,76	80,73	82,15	80,73	81,58
$\Delta\eta_{pp}$ – wzrost sprawności kotła od POPIOŁU LOTNEGO (stosunek ilości dodatkowo spalonego paliwa do zawartości C w paliwie)	[%]	0,00	1,00	0,00	-0,76	0,00	-0,73
$\Sigma\Delta\eta$ - Sumaryczny wzrost sprawności kotła	[%]	0,00	3,22	0,00	1,47	0,00	1,54

6. Wnioski końcowe.

- 1. Utylizacja zużytych opon poprzez ich współspalanie z miałem węgla kamiennego w przemysłowych kotłach rusztowych jest atrakcyjna dla kraju, w którym eksploatowane są liczne kotły tego typu, rozpowszechnione na całym jego obszarze. Tym samym spełniony jest podstawowy warunek opłacalności ekonomicznej w skali całego kraju.**
- 2. Przy krajowej jakości paliwa bazowego, zawierającego 0,8 % ÷ 1,0 % siarki, konieczną przy współspalania granulatu gumowego z opon jest eksploatacja sprawnej instalacji odsiarczania spalin.**
- 3. Korzyści ekonomiczne z procesu współspalania krajowego węgla kamiennego z granulatem gumowym pokrywają z nadwyżką koszty eksploatacji instalacji odsiarczania spalin, czego przykładem jest ciepłownia, na terenie której przeprowadzono badania procesu współspalania w kotle WR-25.**
- 4. Współspalanie polskiego węgla kamiennego z oponowym granulatem gumowym w przemysłowych kotłach rusztowych zmienia rozkład substancji mineralnej paliwa pomiędzy stałe produkty paleniskowe przy jednoczesnym obniżeniu straty niedopału, poprawiając tym samym ekologię i ekonomię procesu.**
- 5. Przeprowadzona w niniejszej pracy analiza procesu współspalania mialu krajowego węgla kamiennego z granulatem gumowym potwierdza postawioną hipotezę.**

7. Spis literatury:

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego I Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (Dz.U. L 312, z 22.11.2008, str. 3-30);
2. Mały Rocznik Statystyczny Polski 2004
3. www.etrma-eu.org
4. Sobiecki M.: „Realizacja obowiązku odzysku zużytych opon samochodowych poprzez odzysk energetyczny w cementowniach”, Paliwa z odpadów. Technologie tworzenia i wykorzystania paliw z odpadów. Praca zbiorowa pod redakcją A. J. Wandrasz, PZITS Poznań 2011, 219-229
5. Wandrasz J.W., Owczarek A. *Wykorzystanie odpadowych opon samochodowych jako uzupełniającego paliwa dla kotłów rusztowych*, Paliwa z odpadów. Technologie tworzenia i wykorzystania paliw z odpadów. Praca zbiorowa pod redakcją A. J. Wandrasz, PZITS Poznań 2011, 211-218
6. Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A. *Progress in used tyres management in the European Union: A review*. Waste Management 32 (2012) 1742–1751
7. Fix S.R.: *Elastomerics*, 1980, 42,38;
8. Parasiewicz W., Adamski W., Kleps T., Stępkowski R. „*Recykling odpadów gumowych za pomocą mikrofal*”, *Elastomery*, 1998, **2**, nr 5, 23-32;
9. Bredberg K.: *Rubber recycling – the biotechnological approach*, International Rubber Con., 2000, Helsinki;
10. Tukachinsky A., Schworm D., Isayev A. I. „*Devulcanization of Waste Tire Rubber by Powerful Ultrasound*”, *Rubb. Chem. Technol.* 1996, 69, nr 1, 92-103;
11. Isayev A. I., Yushanov S. P., Chen J. „*Ultrasonic devulcanization of rubber vulcanizates. I. Process model*”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 59, 803-813;
12. Zamir R.: „*The power of rubber de-vulcanization*”, referat 11 konferencja ETRA „Tyre Recycling: A European Industry”, Bruksela, 25-26.03.2004
13. ASTM D 6700-01: *Standard Practice for Use of Scarp Tire - Derived Fuel*; 2001r.
14. Giugliano M., Cernuschi S., Ghezzi U., Grosso M. „*Experimental Evaluation of Waste Tires Utilization in Cement Kilns*”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1999, 49, 1405-1414; -
15. Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. (Dz. U. Nr 01, poz. 21, 2013r.);
16. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 29 stycznia 2002r. w sprawie odpadów innych niż niebezpieczne oraz rodzajów instalacji i urządzeń, w których dopuszcza się ich termiczne przekształcanie (Dz. U. Z 2002 nr 18, poz 176)
17. Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001r. (Dz. U. z 2001 Nr 62, poz. 628; Dz. U. z 2010 Nr 185, poz. 1243; Dz. U. z 2010 Nr 203, poz. 1351)

18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. z 2001r. Nr 112, poz 1206)
19. PN-82/G-97001: Węgiel kamienny – Sortymenty;
20. PN-82/G-97002: Węgiel kamienny – Typy.
21. www.etra-eu.org
22. Ustawa z dnia 27 lipca 2001 r. - prawo ochrony środowiska, ustawa o odpadach oraz o zmianie niektórych ustaw (Dz. U. Nr 100, poz. 1085)
23. Dyrektywa EU Landfill Directive 1999/31/EC
24. *About Tyres*, www.etra-eu.org;
25. Parasiewicz W., Pyskło L.: *Techniczne możliwości recyklingu opon*. Amberway News, 2004, 6, nr 1, 18–19;
26. Graff R. E., Schmand H. „*Thermal recycling of waste tyres technological development after 25 years operating experiences*”. The Fifth Annual Conference on Tyres Recycling, Brussel, Belgium, March 25 to 27, 1998
27. PN-G-04510:1991 Paliwa stałe. Symbole i współczynniki przeliczeniowe.
28. Murena F., Garufi E., Smith R.B., Gioia F., *Hydrogenative pyrolysis of waste tires*”, J. Hazardous Materials, 1996, 50, 79-98;
29. Łuksa A. , Olędzka E., Sobczak M., Dębek C. „*Zagospodarowanie zużytych wyrobów gumowych w przemyśle paliwowym*”, Elastomery 2005, 9, nr 1, 25;
30. Mistral A. M., Murillo R., Callen M.S., Garcia T., *Optimisation of scrap automotive tyres recycling into valuable liquid fuels*”, Resources Conservation & Recycling 2000, 29, 263-272;
31. Murena F., Garufi E., Gioia F. „*Hydrogenative pyrolysis of waste tyres: kinetic analysis*”, J. Hazardous Materials 1996, 50, 143-156
32. Roy C. , Chaala A., Darmstad H. „*The vacuum pyrolysis of used tires: End uses for oil and carbon black products*”, J. Anal. Appl. Pyrolysis 1999, 51, 201-221;
33. Tang L., Huang H. „*An investigation of sulfur distribution during thermal plasma pyrolysis of used tires*”, J. Anal. Appl. Pyrolysis 2004, 72, 35-40;
34. Chen D. T., Perman C. A., Reichert M. E., Hoven J. „*Depolymerization of tire and natural rubber using supercritical fluids*”, J. Hazardous Materials 1995, 44, 53-60
35. Roy C., Darmstad H.: „*Carbon black and oil from used tires*”, referat 11 konferencji ETRA „Tyre Recycling: A European Industry” Pyrolysis Forum, Bruksela 2004.03.26
36. Jung C. G.: „*Overview of pyrolysis processes*”, referat 11 Konferencji ETRA „Tyre Recycling: A European Industry” Pyrolysis Forum, Bruksela 2004.03.26
37. Górażdże Cement S.A. - „*Utylizacja zużytych opon*”, Elastomery 2001, 5, nr 1, 40-42;

38. Jelito E.: „*Możliwości termicznej utylizacji odpadów w piecach cementowych I doświadczenia Górażdże Cement S.A.*” komunikat VI Seminarium Paliwa Alternatywne w Przemysle Cementowym, Warszawa 2004.05.05
39. Czapla A.: „*Doświadczenia Lafarge Cement Polska S.A. Cementownia Malogoszcz ze współspalaniem paliw alternatywnych*” komunikat VI Seminarium Paliwa Alternatywne w Przemysle Cementowym, Warszawa 2004.05.05
40. Wąsik A. : „*Paliwa alternatywne w Cementowni Nowiny*” komunikat VI Seminarium Paliwa Alternatywne w Przemysle Cementowym, Warszawa 2004.05.05
41. Singh S., Nimmo W., Javed M. T., Williams P. T „*Cocombustion of pulverized coal with waste plastic and tire rubber powders*”, Energy Fuels, 2001, 25(1), 108÷118
42. Halikova K., Jelemensky L., Annuia J., Markos J. „*Investigation of tyres and coal combustion in a laboratory scale fluidized bed combustor*”, Petroleum & Coal, 2005, 47 (2), 10-25;
43. DE 42 17 070 A1 Fukuda Y. I. *Kessel und andere Verbrennungskammern sowie ein Verfahren für die Misch-verbrennung von Kohle und Gummi*, 1992
44. Reisman J. I. US EPA: *Air emissions from scrap tire combustion*, EPA – 600/R-97-115, October 1997, p A-4 ÷ A-8
45. Reisman J. I. US EPA: *Air emissions from scrap tire combustion*, EPA – 600/R-97-115, October 1997, p A-9 ÷ A-10
46. Clark C., Meardon K., Russell D., *US EPA: burning tires for fuel and tire pyrolysis*, EPA – 450/3-91-024, December 1991;
47. Reisman J. I. US EPA: *Air emissions from scrap tire combustion*, EPA – 600/R-97-115, October 1997, p A-52 ÷ A-54
48. Reisman J. I. US EPA: *Air emissions from scrap tire combustion*, EPA – 600/R-97-115, October 1997, p A-50 ÷ A-51
49. DE 26 27 056 A1 H. Rechmeier, G. Rohrbach *Verfahren zur Herstellung von Zementklinkern*, 1976
50. DE 33 44 492 C2 Ueda Y., Saito I., Sakae K. Y., Oorigi T. *Termische Zersetzungsofen für Altreifen*, 1983
51. DE 29 23 898 A1 Fennemann W., *Verfahren zum Verbrennen von Altreifen*, 1979
52. DE 31 01 973 A1 Eriksson L., Andersson E. , Nyström O. , *Verfahren und Einrichtung zum Veraschen von relativ schwer brennbaren Abfällen*, 1981
53. DE 196 08 095 A1 Blümel W., Nagel U. *Verfahren zum Verbrennung von Altreifen*, 1996
54. DE 196 19 402 C1 Hölter H. *Verfahren zur Verbrennung von fossilem Brennstoff und Abfall*, 1996
55. PL 55 965 Y1 wzór użytkowy Malicki W. *Piec do spalania opon samochodowych*,
56. CEN/TS 14243:2010 *Materials Produced From end of Life Tyres - Specification of Categories Based on Their Dimension(s) and Impurities and Methods for Determining Their Dimension(s) and Impurities*

57. Pyskło L., Parasiewicz W. „*Recykling zużytych opon*”, *Elastomery* 2004, 2(8), 18 ÷ 24
58. www.kwsa.pl;
59. www.khw.pl
60. Roga B., Wnękowska L., Ihnatowicz A. *Chemia węgla*, PWN Warszawa 1955, str. 247 (wartości uśrednione tabeli nr 72)
61. Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M. *Energetyka a ochrona środowiska*, ISBN 83-204-1768-6 Wydawnictwa Naukowo – Techniczne Warszawa 1994r., str. 19;
62. Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J. „*Poradnik recykling zużytych opon samochodowych*”, Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL”, Piastów 2005;
63. Nimmo B., Singh S., Gibbs B., Williams P. *o-firing of pulverised coal with fine rubber powder derived from waste tyres*, Proceeding the 7th European Conference on Coal Research and it's Applications, The University of Cardiff, 3rd-5th september 2008
64. Gray T. „*Environmental characteristics and performance*”, The Southeast Regional Scrap Tire Management Conference, Nashville Tennessee, November 6 1997
65. Chłapik A., *Standardy emisyjne dla spalania paliwa uzupełniającego ze zużytych opon*; praca magisterska, Politechnika Śląska, Katowice, czerwiec 2007, p ... – materiały nie publikowane;
66. Reisman J. I. US EPA: air emissions from scrap tire combustion, EPA – 600/R-97-115, October 1997
67. Owczarek A. *Wpływ substancji mineralnej węgla kamiennych na proces współspalania opon samochodowych z miałem węglowym w przemysłowych kotłach rusztowych GPiE* 2004, 2, 22-24
68. Wandrasz J. W., Wandrasz A. J. „*Paliwa formowane. Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych*”, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2006r., str 317;

