

Bronisław MAŁECKI

Główny Instytut Górnictwa
w Katowicach

MOŻLIWOŚCI UTYLIZACJI TERMOUTWARDZALNYCH ODPADÓW TWORZYW FENOLOWYCH PRZEZ KOKSOWANIE

Streszczenie. W przemyśle produkującym i użytkującym elektroizolacyjne laminaty termoutwardzalne występują odpady w postaci płyt, rur, ścinków itd., które stanowią palny i kłopotliwy do zagospodarowania produkt uboczny.

Zasadniczym celem prowadzonych w GIG-u badań było opracowanie bezodpadowej metody pirolizy dla utylizacji tych odpadów. Badania ograniczono do wyrobów zbrojonych papierem, tkaniną bawełnianą oraz powstających pyłów. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość utylizacji uprzednio rozdrobnionych odpadów przez koksowanie, wspólnie z węglem koksującym w istniejących bateriach koksowniczych. Przedstawiona metoda przerobu tak uciążliwych odpadów dla otoczenia jest gospodarczo uzasadniona i nie wymaga budowy nowych specjalistycznych instalacji.

1. WPROWADZENIE

W zakładach produkcyjnych i użytkujących wyroby z tworzyw sztucznych termoutwardzalnych, jak płyty, pręty, rury itd. powstają odpady, które nie nadają się już do powtórnego obiegu technologicznego i stanowią kłopotliwy do zagospodarowania produkt uboczny.

Odpady te są palne i ich hańdowanie stwarza niebezpieczeństwo pożaru. Zasadniczym celem badań było opracowanie prostej i bezodpadowej metody utylizacji tych odpadów. Badania ograniczono do pirolizy niektórych odpadów termoutwardzalnych tworzyw fenolowych.

2. ŹRÓDŁA POWSTAWANIA ODPADÓW I ICH CHARAKTERYSTYKA

Laminaty fenolowe to głównie materiały elektroizolacyjne i konstrukcyjne otrzymywane przez nasycenia lub powlekanie warstw nośnika roztworem żywicy fenolowej i termiczne utwardzenie jej pod ciśnieniem. Żywice fenolowe otrzymuje się przez kondensację fenoli z formaldehydem w obecności katalizatorów [1, 2, 3]. Odpady te występują w postaci ścinków i wybrakowanych wyrobów rur, płyt i profili oraz pyłów. Badania ograniczono do wyrobów zbrojonych papierem, tkaninę bawełnianą i pyłów. Ilość powstających odpadów w jednym zakładzie produkcyjnym ocenia się na kilkaset ton w roku. Prace prowadzone w Głównym Instytucie Górniczym w ramach prac nad utylizacją niemineralnych odpadów [4]. Poniżej w tabelicy 1 przedstawiono analizę odpadów na zawartość niektórych składników decydujących o ich przydatności do koksowania.

Tabela 1

Analiza odpadów

Rodzaj odpadu	Zawartość składnika w % wag /na suchą subst./		
	Popiół	Cl	S
odpady żywic fenolowych zbrojone tkaninę bawełnianą	0,55	0,25	0,03
odpady żywic fenolowych zbrojone papierem	0,88	0,34	0,02
odpady żywic epoksydowych zbrojone włóknem szklanym	60,1	0,20	2,01
pyły z obróbki płyt	5,0	0,1	0,04

Zawartości poszczególnych składników ulegają wahaniom w zależności od rodzaju stosowanych surowców wyjściowych. Odpady żywic epoksydowych ze względu na znaczną zawartość włókien szklanych, czyli tzw. popiołu i związków siarki nie nadają się do koksowania.

Ciepło spalania odpadów żywic fenolowych mieści się w granicach 24200 - 25900 kJ/kg.

Przed jakąkolwiek utylizacją termiczną odpady te o różnych wymiarach i kształtach powinny być rozdrobnione do wymiarów 40 mm. W takiej postaci nadają się do transportu pneumatycznego. Natomiast, jak wykazały przeprowadzone pomiary w GIG-u, pyły powinny być zwilżone do 30 % wody, aby nie powodować uciążliwego pylenia podczas transportu i innych operacji technologicznych.

3. KOKSOWANIE ODPADÓW

3.1. Koksowanie samych odpadów

Badania przeprowadzono w GIG-u w specjalnej aparaturze o pojemności retorty 2 dm³ z możliwością regulacji temperatury. Produkty ciekłe po schłodzeniu zbierano w odbieralnikach, a gaz popirolityczny w butli. Jednorazowy wsad do retorty wynosił 500 - 700 g.

W tabelicy 2 przedstawiono bilans masowy koksowania odpadów żywic fenolowych bawełną i papierem.

Tabela 2

Temperatura pirolizy K	Uzysk produktów w % wag			Rodzaj odpadów
	koks	olej i woda poreakc.	gaz i straty	
973	31	52	17	odpady zbrojone tkaniną bawełnianą
1073	28	49	23	
1173	30	50	20	
973	31	42,5	26,5	odpady zbrojone papierem
1073	31	41	28	
1173	30	50	20	

Natomiast w tabelicy 3 przedstawiono przeciętną charakterystykę koksów popirolitycznych.

Tabelica 3

Właściwości koksów popirolitycznych

Temperatura pirolizy K	Części lotno	Popiół % wag	Analiza elementarna w % wag w przeliczeniu na suchą subst.				Rodzaj odpadów
			S	Cl	H	C	
973	11,5	2,0	1,3	0,2	0,2	87,1	odpady zbrotione tkaniną bawełnianą
1173	3,5	1,9	1,1	0,3	1,2	90,0	
973	9,8	2,8	0,3	0,2	2,8	77,0	odpady zbrotione papierem
1173	4,0	3,1	0,3	0,1	0,6	93,2	

Uzytek koksu dla różnych odpadów i różnych temperatur koksowania kształtuje się w granicach 30 %, co świadczy o zakończeniu procesu odgazowania już w temperaturze 973 K. Natomiast uzytek oleju i wody poreakcyjnej wynosi od 41 do 52 %.

Zawartość wody poreakcyjnej w oleju popirolitycznym jest wysoka i wynosi 25 - 50 %, co wynika niewątpliwie przede wszystkim z rozkładu żywie fenolowo-formaldehadowych i papieru.

Uzyskane koksy oznaczają się niską zawartością popiołu, a w miarę wzrostu temperatury obniża się zawartość części lotnych, a wzrasta zawartość węgla elementarnego. Wyroby zbrotione papierem mają znacznie niższą zawartość związków siarki niż zbrotione tkaniną bawełnianą. Ze względu na swój skład chemiczny uzyskane koksy popirolityczne mogą być uważane za niskopopiołowe paliwo bezdymne.

W tabelicy 4 przedstawiono skład gazów popirolitycznych.

Tablica 4

Skład gazów popirolitycznych

Temperatura pirolizy K	Skład gazu w % obj.							Rodzaj odpadów
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CnHm	
973	22,6	1,3	-	14,8	30,1	27,0	4,2	odpady zbrojone tkaniną bawełnianą
1173	28,4	0,1	0,5	14,8	26,3	27,8	2,1	
973	31,1	0,7	0,2	20,7	28,6	15,7	3,0	odpady zbrojone papierem
1173	12,3	1,3	0,4	17,1	38,5	26,3	4,1	

W tablicy 5 przedstawiono analizę elementarną niektórych składników oleju popirolitycznego

Tablica 5

Analiza oleju popirolitycznego

Temperatura pirolizy K	Analiza elementarna w % wag w przeliczeniu na substancje bezwodne			Rodzaj odpadów
	S	H	C	
973	0,02	7,9	72,2	odpady zbrojone tkaniną bawełnianą
1173	0,01	6,8	56,5	
973	0,01	7,7	69,2	odpady zbrojone papierem
1173	0,02	7,4	58,2	

Gas popirolityczny oznacza się wysoką zawartością CO i CO₂, co wiąże się niewątpliwie z rozkładem termicznym żywic fenolowych. Oleje popirolityczne mają bardzo niską zawartość siarki i wraz ze wzrostem temperatury pirolizy obniża się zawartość węgla elementarnego, a zwiększa udział tlenu w różnego rodzaju połączeniach.

3.2. Kokseowanie odpadów wspólnie z węglem

Przedstawione wyniki kokseowania samych odpadów wskazują jednoznacznie na możliwość kokseowania ich wspólnie z węglem wsiadowym.

W istniejących bateriach koksowniczych ze względu na odmienny przebieg procesu kokseowania samych odpadów jest nie do zrealizowania. Próby kokseowania przeprowadzono w istniejącej aparaturze laboratoryjnej przy udziale węgla wsiadowego z KWK "Dąbieńsko" o następującej charakterystyce:

woda /Wa/	-	2,12 % wag
popiół /daf/	-	8,18 % wag
części lotne /daf/	-	36,5 % wag
spiekalność RJ	-	59
Cl	-	0,31 % wag
S _c	-	0,91 % wag

W tabelicy 6 przedstawiono bilans masowy procesu kokseowania odpadów z węglem.

Tabela 6

Bilans masowy kokseowania

Lp.	Temperatura pirolizy K	Udział odpadów we wsiadzie węglowym %	Uzytek produktów w % wag			Rodzaj odpadów
			koke	olej i woda poreakcyjna	gaz i straty	
1.	973	20	72	20	8	odpady zbrojone papierem
2.	973	50	56	30	14	
3.	1123	20	60	14	26	
4.	1123	50	52	23	25	
5.	973	20	67	20	13	odpady zbrojone tkaninę bawełnianą
6.	973	50	54	31	15	
7.	1123	20	66	20	14	
8.	1123	50	51	30	19	

Zawartość popiołu w koksie w zależności od temperatury koksowania i udziału odpadów wynosiła od 6,5 do 9,5 % /i zawsze się zmniejszała ze wzrostem udziału odpadów/, chloru około 0,1 %, a siarki całkowitej 0,4 do 0,9 %.

Natomiast skład uzyskanego oleju popirolitycznego nie ulegał istotnym zmianom i wynosił:

zawartość siarki całkowitej 1,1 - 1,9 %, zawartość wodoru 7,0 - 7,9 i zawartość węgla 70 - 78 %.

Skład elementarny oleju popirolitycznego z wyjątkiem zawartości siarki jest zbliżony do smół koksowniczych. W procesie koksowania węgla tworzywo odpadowe łączy się z plastyczną fazą węgla dając w efekcie ostatecznym jednolitą strukturę koksu. Stwierdzenie takie jest ważne, bowiem gwarantuje bezzakłócenia przebieg samego procesu pirolizy odpadów żywic fenolowych wspólnie z węglem koksującym.

3.3. Próby przemysłowe koksowania odpadów

Przeprowadzono dwukrotnie próbę stosowania po ok. 8 t odpadów żywic fenolowych jako dodatku do węgla wadowego w Zakładach Koksowniczych Gliwice. Dodatek 8 t stanowi ok. 0,4 % całości wadu dobowego zakładów. Nie stwierdzono żadnych zakłóceń w procesie koksowania, a jedynie nadmierne pylenie ze względu na niezachowanie wymaganej wilgotności dla pyłów.

4. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych prób i badań stwierdzono możliwość utylizacji nieskopiołowych odpadów żywic fenolowych zbrojonych papierem lub tkaniną bawełnianą przez koksownie wspólnie z węglem koksującym w istniejących bateriach koksowniczych.

Przedstawiony sposób utylizacji uciążliwych odpadów jest gospodarczo w pełni uzasadniony i nie wymaga budowy nowych specjalistycznych instalacji.

LITERATURA

1. Korczak W.: *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1980.
2. *Tworzywa Sztuczne Kondensacyjne, Tom 1*. Biuro Wydawniczo "Chemia", Warszawa 1980.
3. Pletrusek A., Skowroń J.: *Materiały Elektroizolacyjne z Tworzyw Sztucznych*. Biuro Wydawnicze "Chemia", Warszawa 1977.
4. Dokumentacja GIG "Zbadanie możliwości utylizacji odpadów tworzyw sztucznych termoutwardzalnych na nośnikach papierowych i tkaninowych". Symbol 450.251.260, 1980.

Wpłynęło do Redakcji: październik 1986 r.

Recenzent

Doc.dr hab.inż. Stefan Postrzednik

POSSIBILITIES OF UTILIZATION OF THERMOHARDENING WASTES FROM
PHENOPLASTS THROUGH COKING

S u m m a r y

Industrial manufacturing of electroinsulating thermohardening laminates produces wastes in the form of plates, pipes, cuttings, etc.: side-products which are combustible but difficult to handle. The basic task of investigations performed by the Central Mining Institute was to develop a wasteless pyrolysis method for utilization of the waste materials. Tests were limited to materials reinforced with paper and cotton and to dust emission. The carried out research indicated possibility of utilizing the crushed wastes through coking along with coal in the existing coking plants. The presented method of processing the wastes, polluting environment, is economically justified and does not require construction of new specialized installations.

ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ФЕНОЛПЛАСТОВ ПУТЁМ КОКСОВАНИЯ

Резюме

В промышленности, производящей и употребляющей термореактивные слоистые пластики, выступают отходы в виде плит, труб, отрезков и т.д., которые представляют собой горючий и трудносжигающийся побочный продукт.

Основной целью веденных в Главном институте горного дела исследований была разработка безотходного метода пиролиза для утилизации этих отходов. Исследования охватывают изделия адмированные бумагой, хлопчатобумажной тканью, а также возникающие пыли. В результате проведенных исследований установлена возможность утилизации прежде дробленых отходов путём коксования, вместе с коксующимся углём в существующих коксовых батареях. Представленный метод переработки так тягостных для окружения отходов является хозяйственно обоснованным и не требует перестройки других специализированных установок.