

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EWA OŁĘDZKA¹⁾, LESZEK PYSKŁO^{*)1)}, MARCIN SOBCZAK²⁾, ADAM ŁUKSA²⁾

Piroliza zużytych opon w aspekcie technicznym i ekonomicznym oraz uszlachetnianie otrzymywanych produktów

Streszczenie — Na podstawie literatury (72 poz.) uzasadniono konieczność rozwiązania nabrzmiewającego w skali światowej problemu ciągle gromadzenia się odpadów gumowych, w szczególności zużytych opon samochodowych. Przedstawiono sposoby ich odzysku i recyklingu oraz uwarunkowania legislacyjno-ekonomiczne w tej dziedzinie. Omówiono dotychczasowe metody pirolizy zużytych opon z uwzględnieniem różnych technik prowadzenia tego procesu (próżniowa, w układzie gaz—ciało stałe oraz w układzie ciecz—ciało stałe) wraz z charakterystyką uzyskiwanych produktów oraz możliwości ich wykorzystywania. Wspomniano też o nowych kierunkach badań nad omawianym zagadnieniem [piroliza plazmowa, piroliza wobec katalizatorów (zeolitów)]. Dokonano szacunkowej oceny opłacalności niektórych technologicznych rozwiązań pirolizy, przedstawiając przy tym światowe firmy produkujące instalacje do jej prowadzenia, z uwzględnieniem różnych konstrukcyjnych rozwiązań pieców pirolitycznych.

Słowa kluczowe: odpady gumowe, zużyte opony, recykling, piroliza, rozwiązania przemysłowe, wykorzystywanie produktu, opłacalność.

TECHNOLOGICAL AND ECONOMICAL ASPECTS OF THE PYROLYSIS OF END-OF-LIFE TYRES AND THE REFINING OF THE PRODUCTS OBTAINED

Summary — On the basis of literature review (72 references) the necessity to solve the world problem of growing amounts of rubber wastes, especially end-of-life tyres (Table 1), has been justified. The methods of their recovery and recycling as well as legislative and economical conditions in this area (Table 2) were presented. Past methods of used tyres' pyrolysis were discussed. Various techniques of the process (vacuum one, in gas-solid or liquid-solid systems) were presented with the characteristics of the products obtained and their possible applications (Table 3). The new trends in the investigations [plasma pyrolysis, pyrolysis in the presence of the catalysts (zeolites)] were also mentioned. Profitability assessments of selected technological solutions of pyrolysis have been done. Global companies producing the pyrolysis plants as well as various constructional solutions of pyrolytic furnaces were presented.

Key words: rubber wastes, end-of-life tyres, recycling, pyrolysis, industrial solutions, products' application, profitability.

Rozwój cywilizacji niesie za sobą również skutki negatywne, a jednym z nich jest stałe zmniejszanie się zasobów surowców i źródeł energii. Ocenia się, że złóż gazu ziemnego wystarczy na 65 lat, ropy naftowej — na 45 lat, węgla brunatnego — na 500 lat, a węgla kamien-

¹⁾ Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów.

²⁾ Politechnika Radomska, Katedra Materiałoznawstwa i Technologii, Zakład Materiałoznawstwa Przetworów Naftowych, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: l.pysklo@ipgum.pl

nego — na 150 lat (z założeniem zachowania ich dotychczasowego rocznego zużycia) [1—3].

Ograniczone zasoby środowiska naturalnego zmuszają do oszczędnego gospodarowania nimi zarówno w procesach produkcji, jak i w bezpośredniej konsumpcji [4]. Ponadto narastający problem stanowią odpady z materiałów polimerowych i gumy, bowiem ich recykling przebiega w sposób złożony i często mało opłacalny; dotyczy to zwłaszcza recyklingu zużytych opon.

Świadomość tego zagadnienia oraz znajomość stanu środowiska przyrodniczego (zachodzących w nim zmian, a także stopnia degradacji) powodują, że badania w dziedzinie technologii recyklingu traktowane są przez współczesną naukę priorytetowo.

PROBLEM ZAGOSPODAROWANIA ZUŻYTYCH OPON ORAZ JEGO UWARUNKOWANIA LEGISLACYJNO- -EKONOMICZNE

Według danych literaturowych, tworzywa polimerowe i guma stanowią 15—25 % wszystkich odpadów powstających w wyniku działalności człowieka [5], lecz tylko ok. 10 % tego rodzaju pozostałości jest poddawana recyklingowi chemicznemu bądź mechanicznemu; bardzo istotnym problemem są przy tym odpady gumowe. Przemysł gumowy stanowi ważną gałąź gospodarki narodowej, gdyż jego wyroby stosuje się w wielu różnorodnych dziedzinach, m.in. w przemyśle samochodowym, transporcie, energetyce, górnictwie, przemyśle lekkim oraz przemyśle spożywczym. Generuje on jednak znaczne ilości pozostałości poprodukcyjnych i użytkowych, co wynika ze specyfiki procesów technologicznych. Wyroby gumowe (z wyjątkiem otrzymany z elastomerów termoplastycznych) pozyskuje się w wyniku nieodwracalnych reakcji wulkanizacji, dlatego też ich recykling wymaga kosztownych, energochłonnych i czasochłonnych zabiegów. Wtórnie wytworzone produkty mają na ogół gorsze właściwości od oryginalnych materiałów i surowców i nie są w stosunku do nich konkurencyjne. Wszystko to powoduje, że odpady gumowe stanowią poważny problem ekologiczny i ekonomiczny. Jego skalę można oszacować na podstawie wielkości produkcji przemysłu gumowego wynoszącej ok. 35 mln ton rocznie [6, 7].

Z punktu widzenia ochrony środowiska największym zagrożeniem są opony, których udział w produkcji przemysłu gumowego wynosi w różnych krajach 60—70 %. Obecnie zapasy zużytych opon na świecie ocenia się na ok. 10 mln ton, przy czym w krajach „starej” Unii Europejskiej rocznie powstawało ok. 2,5 mln ton takich opon¹⁾, w Ameryce Północnej — również ok. 2,5 mln ton, natomiast w Japonii — ok. 1 mln ton [8, 9]. W Polsce, wg szacunków Instytutu Przemysłu Gumo-

wego, ilość zużytych w 2003 roku opon wynosiła 135—150 tys. ton [6, 7].

W tabeli 1 zestawiono ilości zużytych opon, w poszczególnych krajach UE w 2003 r. [10]. Według powyższych danych tylko w 5 największych krajach UE zużywa się więcej opon niż w Polsce, gdzie, podobnie jak w innych krajach Unii Europejskiej, zużyte opony stanowią ok. 80 % poeksploatacyjnych wyrobów gumowych [11]. Utylizacja opon jest znacznie trudniejsza niż metali, szkła bądź termoplastów, ponieważ zawierają one — oprócz gumy — kordy tekstylne i stalowy, które muszą być oddzielane w procesie recyklingu.

T a b e l a 1. Ilość opon zużytych zgromadzonych w 2003 r. w ówczesnych krajach UE oraz w Polsce, Czechach i na Węgrzech
T a b l e 1. Amounts of end-of-life tyres accumulated in contemporary EU countries and in Poland, Czech Republic and Hungary in 2003

Kraj	Ilość zużytych opon, tony
Niemcy	600 000
Wielka Brytania	450 000
Francja	390 000
Włochy	388 389
Hiszpania	301 000
Belgia	72 000
Holandia	67 500
Szwecja	64 000
Portugalia	50 000
Austria	50 000
Grecja	50 000
Finlandia	42 200
Dania	40 867
Irlandia	32 000
Luksemburg	5 452
Razem	2 603 408
Polska	135 000—150 000 ^{*)}
Węgry	50 000
Republika Czeska	28 666

^{*)} Według szacunków Instytutu Przemysłu Gumowego.

W 1994 roku Komisja Europejska zaleciła krajom członkowskim podjęcie następujących działań umożliwiających osiągnięcie w 2000 r. celów związanych z ograniczeniem liczby zużytych opon oraz ich odzyskiwaniem i składowaniem:

- zmniejszenie ich podaży o 5 % w wyniku zwiększenia trwałości,
- bieżnikowanie co najmniej 25 % takich opon,
- poddanie recyklingowi materiałowemu i odzyskowi energetycznemu co najmniej 65 % zużytych opon,
- rezygnacja z ich składowania i spalania bez odzysku energii.

Składowanie zużytych opon uznano za szkodliwe dla środowiska naturalnego przede wszystkim ze względu na zagrożenie pożarowe. Powstające w wyniku spalania opon związki organiczne zanieczyszczają powietrze oraz powodują skażenie gleby, wody i roślinność.

¹⁾ W rozszerzonej UE powstało w 2004 r. ok. 3 mln ton zużytych opon (Informacja uzyskana z European Tyre Recycling Association).

ci. Dlatego też w krajach UE wprowadzono zakaz składowania zużytych opon („Landfill Directive” —1999/31/EC i odpowiednio ustawa o odpadach — Dz. U. 2001, Nr 62, poz. 628).

Postawione w 1994 r. przez Komisję Europejską cele nie zostały w pełni osiągnięte. Dlatego też Parlament Europejski uchwalił trzy następujące dyrektywy, które mają w istotny sposób przyczynić się do rozwiązania problemu zagospodarowania zużytych opon:

— Wspomniana już dyrektywa 1999/31/EC wprowadziła zakaz składowania od lipca 2003 r. całych zużytych opon, a od lipca 2006 r. — również rozdrobnionych.

— W 2000 r. dyrektywa 2000/53/EC — „End-of-Life Vehicle Directive” określiła sposób postępowania z pojazdami po zakończeniu ich eksploatacji. Mianowicie zobowiązała ona wszystkich europejskich producentów pojazdów od 2006 r. — do odzysku 85 % i recyklingu 80 % masy pojazdu, a od 2015 r. — odpowiednio 95 % i 85 %. Zgodnie z tą dyrektywą opony powinny być zdjęte z pojazdu przed jego złomowaniem.

— W 2000 r. uchwalono również dyrektywę 2000/76/EC pod nazwą „Waste Incineration Directive”, zgodnie z którą cementownie stosujące opony jako paliwo uzupełniające muszą przestrzegać limitów zanieczyszczeń gazów odlotowych (wymagana jest redukcja zawartości NO_x w gazach odlotowych do 800 mg/m³).

Uchwalone przez Sejm RP ustawy dotyczące gospodarki zużytymi oponami są zgodne z dyrektywami Unii Europejskiej [12]. Mianowicie:

— Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. (Dz. U. 2001, Nr 62, poz. 628) wprowadziła zakaz składowania na wysypiskach od 1 lipca 2003 r. całych zużytych opon, a od 1 lipca 2006 r. — również i części opon. Do czasu wejścia Polski do UE obowiązywał zakaz importu opon w celu wykorzystania ich jako paliwa. Możliwe jest również stosowanie opon jako głównego paliwa.

— Ustawa o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej z dnia 11 maja 2001 r. (Dz. U. 2001, Nr 63, poz. 639) nałożyła na producentów i importerów opon oraz importerów pojazdów obowiązek uzyskania wyznaczonego poziomu odzysku wprowadzanych na polski rynek opon (docelowo 75 % w 2007 r.) pod sankcją opłaty produktowej.

T a b e l a 2. Obowiązujące w Polsce poziomy odzysku i recyklingu zużytych opon (Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych; Dz. U. 2003, Nr 104, poz. 982)

T a b l e 2. Levels of recovery and recycling of end-of-life tyres, obligatory in Poland (Directive of The Ministry of Environment in the matter of annual levels of recovery and recycling of packaging wastes and post-consumer wastes; Official Gazette Announcing Current Legislation 2003, No 104, item 982)

Lata	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Odzysk, %	25	35	50	60	70	75
Recykling, %	—	—	6	9	12	15

— Ustawa o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw, tzw. ustawa czyszcząca z dnia 19 grudnia 2002 r. (Dz. U. 2003, Nr 7, poz. 78) wprowadziła od 2004 r. obowiązek recyklingu zużytych opon, którego docelowy udział w roku 2007 określono na 15 % (tabela 2). Należy nadmienić, że bieżnikowanie opon traktowane jest jako odzysk, a nie jako recykling.

Do chwili obecnej opracowano wiele metod zagospodarowania zużytych opon — zarówno laboratoryjnych, jak i przemysłowych; obejmują one trzy kierunki działania:

— przedłużenie eksploatacji opon na drodze ich bieżnikowania i zwiększenia trwałości;

— recykling materiałowy;

— stosowanie jako paliwa, czyli odzysk energetyczny [13].

Niewielkie ilości opon mogą być również zagospodarowywane w całości jako wypełnienia konstrukcyjne.

PIROLIZA ZUŻYTYCH OPON — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Interesującą i systematycznie rozwijającą się metodą recyklingu odpadów gumowych jest — mimo jej wysokich kosztów — piroliza [14, 15]. Stanowi ona proces termicznego rozkładu substancji chemicznych przebiegający bez dostępu tlenu. Wspomniane nakłady pieniężne wiążą się tu z koniecznością opracowania nowoczesnych technologii umożliwiających otrzymanie cennych, wolnych od toksycznych substancji surowców chemicznych. Uzyskiwane (zarówno gazowe, jak i ciekłe) produkty pirolizy odpadów gumowych mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w sektorze paliwowo-energetycznym [16].

Aktualny stan prawny w tej dziedzinie jest w Polsce określony przez rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 26 kwietnia 2004 roku w sprawie zwolnień z opłat akcyzowych paliw silnikowych otrzymanych z udziałem komponentów uzyskanych w wyniku utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych (Dz. U. Nr 97, poz. 966) [11]. W rozporządzeniu tym mowa jest więc jedynie o odpadach z tworzyw sztucznych, nie ma natomiast wzmianki o odpadach gumowych. Można się jednak spodziewać, że zakres pojęcia „odpady przerobowe” zostanie wkrótce rozszerzony o odpady gumowe, ponieważ procesy pirolizy odpadów gumowych i pirolizy tworzyw polimerowych dostarczają podobnych produktów. Dyskusyjne są jednak mechanizmy stymulowania działalności w zakresie pirolizy tego typu odpadów, gdyż wspomniane zwolnienia z podatku akcyzowego ze sprzedaży olejów i benzyn dotyczą tylko zakładów rafinerijnych. Przeczy to więc zasadzie wolnego rynku, albowiem w pozycji uprzywilejowanej są duże rafinerie, natomiast podmioty gospodarcze prowadzące tego typu działalność utylizacyjną nie mają wsparcia finansowego.

Pierwsze badania procesu termicznej depolimeryzacji kauczuku naturalnego podjęte zostały już w 1860 ro-

ku [17, 18]. Głównym produktem procesu w kontynuowanych w latach późniejszych pracach był dipenten, pozostałe związki bowiem (m.in. izopren) uzyskiwano z bardzo niewielką wydajnością (ok. 2—5 %) [19, 20]. Kolejne badania, pochodzące z okresu II wojny światowej, doprowadziły jednak do wniosku, że dobór odpowiednich warunków procesu (temperatury i ciśnienia) pozwala na wytworzenie z większą wydajnością cennych produktów mogących znaleźć potencjalne zastosowanie w przemyśle [21, 22]. Zainteresowanie procesem pirolizy zużytych opon odnotowano ponownie w latach 60. ubiegłego wieku [23], jednak niskie ceny ropy i paliw węglowodorowych spowodowały, że prób tych zaniechano.

Obecnie sytuacja uległa radykalnej zmianie, gdyż poziom cen paliw płynnych kształtuje się stosunkowo wysoko i wykazuje tendencje zwyżkowe.

Guma jest bogatym źródłem energii i wartościowych produktów chemicznych, które można odzyskać w wyniku jej rozkładu termicznego. Główny składnik odpadów gumowych (w tym także zużytych opon) stanowią kauczuki — najczęściej butadienowo-styrenowy, naturalny i butadienowy (łącznie ok. 45 %). Pozostałe składniki to: sadza (ok. 20 %), tlenek cynku, stearyna techniczna, związki siarki, przyspieszacze wulkanizacji, aktywatory oraz wiele innych związków pomocniczych [10]. W tabeli 3 zestawiono materiały stosowane do produkcji opon samochodowych w krajach UE. Większość opon produkowanych w Polsce ma skład podobny, z tym że stosuje się jeszcze w dużej ilości diagonalne opony ciężarowe nie zawierające kordu stalowego, co ułatwia recykling.

T a b e l a 3. Udziały procentowe materiałów stosowanych do produkcji opon samochodowych w krajach Unii Europejskiej
T a b l e 3. Percentage parts of the materials used for the tyres' production in EU countries

Materiały	Opony samochodów osobowych	Opony samochodów ciężarowych i autobusów
Kauczuk	47,0	45,0
Sadza ^{*)}	21,5	22,0
Stal w kordzie	16,5	25,0
Kord tekstylny	5,5	—
Tlenek cynku	1,0	2,0
Siarka	1,0	1,0
Dodatki chemiczne	7,5	5,0

^{*)} W niektórych typach opon część sadzy może być zastąpiona krzemionką.

Podczas pirolizy gumy, w zależności od warunków, powstają w różnych proporcjach wysokowrzące oleje oraz substancje ciekłe i gazowe, przeważnie niższe węglowodory ze znacznym udziałem monomerów i produkty stałe. Powstające produkty gazowe i ciekłe są wykorzystywane do syntez chemicznych, produkty gazo-

we mogą służyć jako paliwo do ogrzewania instalacji do pirolizy, produkty ciekłe — w przemyśle paliwowym (jako dodatki do surowców pochodzących z rafinerii ropy naftowej), a zwęglona pozostałość — do produkcji sadz pirolitycznych lub węgla aktywnego [24—32]. Piroliza pozwala również na odzyskanie zawartych w gumie części metalowych.

Omawiany proces wymaga dostarczenia z zewnątrz energii niezbędnej do rozerwania wiązań chemicznych. Utrudnieniem technologicznym jest przy tym złe przewodnictwo cieplne gumy (np. przewodnictwo płyty grubości 25 mm, w zależności od rodzaju gumy, wynosi 2,2—6,3 W · m⁻² · K⁻¹); dodatkową trudność stanowi fakt, że stałe produkty rozkładu termicznego charakteryzują się jeszcze gorszym przewodnictwem. Z tego też względu piroliza nierozdrobnionej gumy jest mało efektywna, a w jej wyniku powstają produkty o bardziej zróżnicowanym składzie niż w przypadku termoplastów. Niestety, stosowanie rozdrobnionej gumy zdecydowanie zwiększa koszt całego procesu.

Rozróżnia się trzy warianty prowadzenia pirolizy:

- w stosunkowo niskiej temperaturze (450—500 °C) — produktem jest przede wszystkim frakcja olejowa;
- w wysokiej temperaturze (500—750 °C) — produkt podstawowy stanowi frakcja gazowa;
- uwodornienie połączone z rozkładem termicznym (temp. 250—450 °C, ciśnienie 3,5—14 MPa) [33].

W wyniku pirolizy otrzymuje się, ogólnie biorąc, następujące produkty: gazowe (ok. 10 %) — głównie lekkie węglowodory alifatyczne, a ponadto siarkowodor, wodór i tlenek węgla; produkty ciekłe (ok. 44 %) — na ogół węglowodory aromatyczne oraz produkty stałe (ok. 46 %) — zwęglona pozostałość i stal [34]. Proces ten prowadzi się w kotłach, autoklawach, piecach rotacyjnych, reaktorach z podajnikami ślimakowymi, a także w złożach fluidalnych.

TECHNIKI PIROLIZY

Spśród opisanych w literaturze wielu sposobów prowadzenia procesu pirolizy odpadów gumowych [27, 35—43] można wyróżnić następujące rodzaje technik pirolitycznych:

- pod zmniejszonym ciśnieniem (próżniową),
- w układzie gaz—ciało stałe,
- w układzie ciecz—ciało stałe.

Piroliza próżniowa

Proces termicznego rozkładu zużytych opon w temp. 510 °C pod zmniejszonym ciśnieniem (2—20 kPa) został opisany przez Benallala i współpr. w [37]. Produktami procesu były: frakcja olejowa (tzw. olej pirolityczny) — 50 % mas., sadza — 25 % mas., stal — 9 % mas., włókna — 5 % mas. oraz substancje gazowe — 11 % mas. W wyniku destylacji oleju pirolitycznego uzyskano cztery frakcje produktów: lekką (temperatura wrzenia <160 °C) —

20 % mas., średnią (temperatura wrzenia 160—204 °C) — 6,8 %, ciężką (temperatura wrzenia 204—350 °C) — ok. 30,7 % mas. oraz 42,5 % mas. związków o temperaturze wrzenia >350 °C. Stwierdzono, że dipenten stanowi jeden z głównych składników oleju pirolitycznego. Pozostałe składniki to związki aromatyczne i cykliczne oraz olefiny i izoalkany. Otrzymane frakcje charakteryzowały się znaczną zawartością diolefin oraz związków siarki (siarczki, tiole) i azotu, dlatego też przed zastosowaniem ich w roli komponentów paliw winny być poddane procesowi hydorafinacji i reformingu [37].

Roy i współpr. zbadali proces pirolizy próżniowej prowadzonej w temp. 480—520 °C, pod ciśnieniem <10 kPa [44]. Otrzymali oni frakcję olejową (ok. 47 % mas.), gazową (ok. 3 % mas.), sadzę pirolityczną (ok. 39 % mas.) oraz stal (ok. 10 % mas.). Stwierdzono, że aktywność uzyskanej sadzy jest zbliżona do aktywności sadz technicznych. Zastosowano ją jako napełniacz. Oceniono, że sadza pirolityczna może częściowo zastępować półaktywne sadze z grupy N-600 i N-700 stosowane w przemyśle gumowym; może być również wykorzystywana jako napełniacz PVC, dodatek do asfaltu drogowego (5—15 %), a także surowiec do produkcji węgla aktywnego, farb drukarskich oraz tuszu.

Olej pirolityczny może służyć jako paliwo ciekłe. Frakcję lekką otrzymaną z tego oleju użyto w postaci dodatku do benzyny, średnią — plastyfikatora w mieszankach kauczukowych, ciężką zaś — surowca do produkcji koksu oraz w drogownictwie [44, 45].

Piroliza próżniowa umożliwia zwiększenie wydajności produktów ciekłych a także zmniejszenie ilości powstających produktów gazowych. Pozwala również na uzyskanie sadzy o ograniczonej zawartości popiołu i o właściwościach zbliżonych do właściwości sadz technicznych. Okazało się, że czynnikiem determinującym wydajność procesu jest temperatura. W przeciwieństwie do procesu pirolizy prowadzonego pod ciśnieniem atmosferycznym, piroliza próżniowa wymaga względnie niskiej temperatury (ok. 500 °C). Dodatkową jej zaletą jest krótszy czas przebywania produktów w komorze próżniowej, co zapobiega niepożądanym reakcjom rozkładu węglowodorów [44, 49].

Inne aspekty procesu pirolizy pod zmniejszonym ciśnieniem przedstawiono w pracy Pakdela i współpr. [43]. Głównym zamierzeniem autorów było pozyskanie z dużą wydajnością (w wyniku destylacji frakcji olejowej) dipentenu o odpowiednim stopniu czystości. Związek ten jest bardzo interesujący ze względu na unikatową biologiczną i optyczną czynność oraz możliwości przemysłowego wykorzystania [46—48]. Pirolizę prowadzono w temp. 440—570 °C pod ciśnieniem <12 kPa, a wzrost temperatury i ciśnienia powodował nadmierną destrukcję związków chemicznych wchodzących w skład frakcji olejowej oraz zmniejszenie wydajności dipentenu. Uzyskano szereg węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, które charakteryzowano spektralnie [46].

Badano również pirolizę próżniową gumy wykonanej z samego poliizoprenu bądź z poliizoprenu napełnionego sadzą [49]. Proces prowadzono w temp. 500 °C, pod ciśnieniem 0,8—28 kPa. Stwierdzono, że zmiana ciśnienia wpływa na wydajności produktów (ciekłych, gazowych oraz stałych), a także na skład frakcji ciekłej oraz właściwości sadzy pirolitycznej. Zawartość dipentenu zmniejszała się wraz ze wzrostem ciśnienia, sadza zaś uzyskana z zastosowaniem niższego ciśnienia miała właściwości lepsze, zbliżone do właściwości sadz używanych w oponach [49].

Piroliza w układzie gaz—ciało stałe

Pirolizę rozdrobnionych opon w układzie gaz—ciało stałe badał Mastral i in. [50]. Proces prowadzono w atmosferze azotu lub wodoru, w reaktorze rurowym. Uzyskano frakcję olejową, gazową oraz asfalteny (ok. 1 %). Frakcję olejową poddawano procesowi termicznego rozkładu połączonego z uwodornianiem. Stwierdzono, że wyższa temperatura pirolizy powoduje zmniejszenie zawartości olejów. Podobne wyniki zaobserwowano przedłużając czas reakcji oraz zwiększając ciśnienie wodoru. Ustalono też, że konwersja zużytych opon na produkty olejowe jest procesem szybkim, niezależnym od zmian ciśnienia i rodzaju użytego gazu.

W pracy [51] pirolizę opon prowadzono w atmosferze azotu w zakresie temp. 350—700 °C. Otrzymano ok. 38 % mas. zwęglonej pozostałości, ok. 52 % mas. frakcji olejowej oraz ok. 10 % mas. frakcji gazowej. Głównymi składnikami frakcji olejowej (największa jej wydajność odpowiada temp. ok. 560 °C) były aromatyczne i alifatyczne węglowodory a także związki zawierające grupy hydroksylowe. Frakcja gazowa zawierała wodór, tlenek węgla, metan, ditlenek węgla, etan i etylen. Stwierdzono również, że wytworzona zwęglona pozostałość charakteryzowała się dużą zawartością czystego koksu i może być stosowana do produkcji brykietów [51].

Pirolizę całych opon w atmosferze azotu opisano w pracach [52, 53]. Proces prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w przedziale temp. 300—700 °C. Produktami były: frakcja gazowa zawierająca węglowodory lekkie (C₁—C₄), tlenek węgla, ditlenek węgla i siarkowodór; frakcja ciekła (olejowa) zawierająca mieszaninę cięższych węglowodorów C₅—C₂₀ z przewagą związków aromatycznych (ok. 75 %) oraz frakcja stała, z której po oddzieleniu kordu stalowego i rozdrobnieniu pozyskano sadzę. W wyniku destylacji frakcji ciekłej otrzymano następujące produkty: lekkie związki naftowe (20 %) o temperaturze wrzenia <160 °C, związki o temperaturze wrzenia benzyny handlowej (160—204 °C) (10 %) oraz związki (35 %) o temperaturze wrzenia 204—350 °C typowej dla paliw do silników Diesla. Stwierdzono, że wydajność związków aromatycznych (toluen, benzen, ksyleny, bifenyl, naftalen) oraz policyklicznych rośnie ze wzrostem temperatury do 500 °C, a następnie maleje.

Zabaniotou i wspólr. badali pirolizę opon samochodowych w atmosferze helu [54]. Podjęli również próby gazyfikacji produktów w celu uzyskania komponentów do paliw oraz węgla aktywnego. W efekcie wytworzono węgiel aktywny o powierzchni właściwej 1100 m²/g, porównywalnej z powierzchnią właściwą węgla aktywnych dostępnych na rynku [54].

Piroliza w układzie ciecz—ciało stałe

Pirolizę zużytych opon w układzie ciecz—ciało stałe prowadzono w obecności donorów wodoru (np. tetraliny), w atmosferze azotu, w przedziale temp. 260—430 °C [35, 55]. Sposób taki okazał się bardzo wydajny w technologii upłynniania węgla kamiennego. Zaobserwowano bowiem, że dostarczane przez donor atomy wodoru — poprzez przyłączanie się do wolnych rodników powstających w wyniku termicznego rozpadu makrocząsteczek kauczuków — znacznie ograniczają występowanie wtórnych reakcji rekombinacji i koksowania. Otrzymano trzy frakcje produktów: gazową (olefiny i parafiny C₁—C₆), ciekłą (węglowodory o masie molarnej 118—300 g/mol) i zwęgloną pozostałość, której zawartość zmniejszała się ze wzrostem temperatury. Zaletą tego rodzaju pirolizy jest ograniczenie udziału w produktach frakcji stałej (ok. 34 %) na korzyść produktów ciekłych oraz możliwość obniżenia temperatury procesu dzięki obecności donora wodoru.

W literaturze opisano również proces pirolizy zużytych opon w obecności wody lub ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym [56—58]; w jego wyniku uzyskano następujące frakcje produktów: fazę wodną (jeżeli proces prowadzony był w obecności wody w stanie nadkrytycznym), gazową, ciekłą organiczną (ok. 70 % mas.) oraz stałą pozostałość (ok. 30 % mas.). Proces realizowany w środowisku wody w stanie nadkrytycznym prowadzi do wyższego stopnia degradacji gumy niż w przypadku zastosowania ditlenku węgla. Różnica ta może być przypisana większej wartości stałej dielektrycznej wody, charakteryzującej jej nukleofilowy charakter odpowiedzialny za odmienny niż w CO₂ mechanizm przebiegu procesu [58].

NOWE METODY PIROLIZY

Piroliza plazmowa

Obiecującą metodą pirolizy opon jest piroliza plazmowa [59, 60], w wyniku której wydzielono dwie frakcje: gazową obejmującą metan, acetylen, etylen, wodór i tlenek węgla (o wartości energetycznej ok. 9 MJ/Nm³) oraz frakcję stałą zawierającą ok. 80 % mas. sadzy o powierzchni właściwej 65 m²/g. Analiza fotoelektronowa pozyskanej w taki sposób sadzy pirolitycznej wykazała, że ma ona głównie strukturę grafityzowaną, zbliżoną do struktury sadz technicznych i po dalszej obróbce może być używana jako napelniacz w produkcji opon samo-

chodowych. Proces pirolizy plazmowej zbadano jedynie w skali laboratoryjnej.

Piroliza wobec katalizatorów

Pirolizę zużytych opon można również prowadzić w obecności katalizatorów — zeolitów typów Y i ZSM-5 [61, 62]. Zastosowanie zeolitów jako katalizatorów przyczyniło się do wyraźnego postępu w całej dziedzinie technologii chemicznej [63]. Zeolity to krystaliczne glino-krzemiany charakteryzujące się dużym stopniem krystaliczności, kwasowym charakterem oraz znaczną zdolnością jonowymienną. Zeolity typów Y oraz ZSM-5 są powszechnie stosowane w reakcjach krakowania i izomeryzacji wiązania C-C. Zeolity ZSM-5 charakteryzują się większym stosunkiem Si:Al, mniejszą kwasowością oraz mniejszym wymiarem porów niż zeolity Y [61, 63].

Wspomniany proces pirolizy prowadzono w reaktorze ze złożem nieruchomym w temp. ok. 500 °C. Stwierdzono, że w obecności katalizatora zeolitowego typu Y zmniejsza się udział frakcji olejowej i zwiększa — frakcji gazowej. Odnotowano także znaczny wzrost stężenia związków aromatycznych w uzyskanej frakcji olejowej. Mianowicie, zawartość toluenu wyniosła 24 % mas., benzenu 5 % mas., ksylenów ok. 27 % mas. W procesie prowadzonym w obecności zeolitu ZSM-5 [61, 62] stwierdzono jeszcze większy udział procentowy uzyskanych związków aromatycznych; wskazuje to na zależność wydajności oraz składu frakcji od właściwości i aktywności użytego katalizatora.

OPLACALNOŚĆ PIROLIZY OPON

Oplacalność procesu pirolizy zużytych opon jest problemem szeroko dyskutowanym w środowiskach naukowych i przemysłowych. Ośrodki badawcze, w tym zwłaszcza technologiczne, kontynuują badania w tej dziedzinie lecz zainteresowanie rynku produktami uzyskiwanymi w omawianym procesie, pomimo ich korzystnych właściwości, wciąż nie jest duże.

Obecnie na świecie pracuje już szereg instalacji, przeważnie pilotowych, do pirolizy odpadów gumowych (np. w Niemczech, Szwajcarii, Kanadzie, USA, Estonii i na Tajwanie). Koszt takiej instalacji zależy od rodzaju pozyskiwanych produktów. Wartość inwestycji przerabiającej rocznie 20 tys. ton opon wynosi w przypadku produkcji paliw — 7,5 mln euro, a w przypadku produkcji sadzy pirolitycznej lub węgla aktywnego — 12,5 mln euro. Koszt przetwarzania 1 tony opon na paliwo to 53 euro/t, a na sadzę pirolityczną i węgiel aktywny — odpowiednio 40 i 58 euro/t. Szacuje się, że opłacalna instalacja przemysłowa do pirolizy gumy ze zużytych opon musi przerabiać nie mniej niż 24 tys. t/rok [64].

Firma Pyrovac International dostarcza gotową instalację do pirolizy próżniowej, o wydajności 30 tys. t/rok. Podstawy tej metody pirolizy zostały opracowane w latach 1985—90, a odpowiedni proces o nazwie „Pyrocyc-

ling” został skomercjalizowany właśnie przez wspomnianą firmę. Pracująca instalacja przemysłowa może przerabiać 3,5 t opon/h. Koszt kapitałowy takiego procesu (wraz z budynkami) wynosi 15,7 mln euro. Niestety, przewiduje się, że instalacja osiągnie pełną moc produkcyjną dopiero po 4 latach. Oceniono, że jej wydajność nie przekroczy 33 % w pierwszym roku, 66 % w drugim i 90 % w trzecim. W ciągu pierwszych dwóch lat konieczne jest więc dofinansowanie w wysokości ok. 30 euro/t zużytych opon. Szacunkowa wartość wytworzonych produktów wynosi: oleju 120 euro/t, sadzy niskogatunkowej 90 euro/t, sadzy wysokogatunkowej 240 euro/t i energii elektrycznej 0,053 euro/kWh. Roczne dochody kształtują się na poziomie 6 mln euro z założeniem, że rozdrobiona guma dostarczana jest za darmo.

Przewidywana struktura przychodów jest następująca:

- sadza pirolityczna — 50 %,
- olej — 30 %,
- energia elektryczna otrzymywana z wykorzystania produktów pirolizy — 20 %.

Średni przychód szacuje się na 190 euro, a koszty operacyjne na 115 euro za tonę opon poddanych pirolizie. Zysk osiąga się w piątym roku działania instalacji [65].

Kolejna zautomatyzowana instalacja do okresowej pirolizy zużytych opon o nazwie „Okadora Carbonizer” działa w Osace, w Japonii. Jej zdolność przetwórcza wynosi 55 tys. ton opon na rok. Firma VTA (należąca w 100 % do Deutsche BP AG) również dostarcza instalację do pirolizy opon (w piecu obrotowym). Skład pozyskanych produktów jest następujący: gaz 14 %, oleje 35 %, produkty węglowe 45 %, pozostałość po pirolizie 2 %. Straty procesowe ocenia się na ok. 4 %.

Technologię produkcji gazu do syntezy, pochodzącego z pirolizy metodą plazmową opracowała firma Plasma Recycling Ltd. z Izraela. Instalacja ma wydajność 5 t opon/h. Zużycie energii waha się w granicach 800—1000 kWh/t zużytych opon. Wydajność sadzy pirolitycznej wynosi 23 % mas., a cena rynkowa 1 tony sadzy półaktywnej to ok. 500 \$ [66—70].

David Herd — koordynator projektu „CRAFT” dla małych i średnich przedsiębiorstw — proponuje zastosowanie w procesie pirolizy opon reaktora obrotowego [71]. Użycie młyna strumieniowego (pulweryzatora) umożliwia uzyskanie sadzy (jego zdaniem najważniejszego produktu) w postaci cząstek średnicy < 2 μm i o odpowiednim rozkładzie wymiarów, wykorzystywanej do produkcji wyrobów gumowych. Cena i jakość takiej sadzy są konkurencyjne w stosunku do sadzy z grupy N-772. Według Herda, wytwarzanie węgla aktywnego z sadzy pirolitycznej jest ekonomicznie nieuzasadnione, ponieważ uzyskane w ten sposób cząstki węgla są zbyt kruche, co wymaga zastosowania drogiego lepiszcza. Herd, podobnie jak autor opracowania [64] uważa, że opłacalna jest instalacja przemysłowa pirolizy zużytych opon.

PIROLIZA OPON GUMOWYCH W PRAKTYCE PRZEMYSŁOWEJ

Wyróżnia się kilka rodzajów pieców pirolitycznych.

Pod względem sposobu ogrzewania można je podzielić na ogrzewane bezpośrednio, pośrednio (przeponowo) lub za pomocą mikrofal. Najbardziej popularne w rozwiązaniach technicznych są obrotowe piece pirolityczne o wydajności 1—6 t opon/h oraz piece z ruchomym złożem o wydajności 1—3 t/h. Poszczególne konstrukcje pieców różnią się także pod względem typu reaktora, który może być pionowy lub poziomy oraz z ruchomym bądź nieruchomym złożem. Czas przebywania zużytych wyrobów gumowych w piecu pirolitycznym również jest różny i wynosi 30—60 min w piecu obrotowym, natomiast ok. 8 h w piecu nieruchomym.

Obecnie znanych jest wiele firm oferujących urządzenia do pirolizy zużytych wyrobów gumowych. Są to m.in. firmy: Metso-Svedala (USA), Carbon Product International (USA), Thiole (Francja) i VTA (Niemcy) — produkujące piece pirolityczne ogrzewane przeponowo i piece obrotowe, firmy Okadora (Japonia), Pyrovac International (Kanada) i Compact Power (Wielka Brytania) oferujące piece ze złożem ruchomym oraz firma Basse-Sambre-ERI, dostarczająca piece obrotowe ogrzewane bezpośrednio. Okresowy, koksowy reaktor z nieruchomym złożem produkuje firma Nexus (dostępna instalacja pilotowa).

Wybór technologii pirolizy zależy od bilansu ekonomicznego oraz od zapotrzebowania na wytwarzane produkty. Obecnie uważa się, że najbardziej opłacalna jest taka technologia pirolizy, której produkty wykorzystuje się jako komponenty do paliw [10, 65, 72].

PODSUMOWANIE

Piroliza zużytych wyrobów gumowych, zwłaszcza opon, jest procesem perspektywnym, albowiem pozyskane w jej wyniku ciekłe i gazowe mieszaniny węglowodorów mogą stanowić podstawę do produkcji różnego rodzaju paliw oraz surowców do syntez chemicznych. Olej pirolityczny może być zastosowany jako plastyfikator do mieszanek kauczukowych pod warunkiem, że będzie spełniał wymagania pod względem dopuszczalnej zawartości rakotwórczych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), jednakże dotychczas brakuje wiarygodnych danych dotyczących zawartości WWA w takich olejach. Sadza pirolityczna, po dodatkowym rozdrobnieniu, może służyć jako półaktywny napełniacz mieszanek kauczukowych.

Konieczna jest jednak poprawa jakości otrzymywanych produktów pirolizy, a także uwalnianie uzyskiwanych surowców do produkcji paliw od związków siarki i azotu, będących źródłem emisji toksycznych gazów.

Słabą stroną pirolizy zużytych opon jest jej opłacalność. Mianowicie, działanie instalacji staje się zyskowne dopiero po kilku latach — wówczas, gdy osiągnie ona

zdolność przetwórczą wynoszącą co najmniej 25 tys. ton opon na rok. Dlatego też należy kontynuować prace nad nowymi, bardziej wydajnymi technologiami pirolizy, a także nad poszukiwaniem nowych sposobów zagospodarowywania pozyskanych produktów.

Dodatkowy bodziec skłaniający zainteresowane podmioty do podejmowania odpowiednich działań stanowi ustawowy obowiązek osiągnięcia przez producentów i importerów opon wymaganego w danym roku wskaźnika recyklingu opon wprowadzanych na rynek. Wskaźnik taki obowiązuje od 2004 r., a jego maksymalna wartość w 2007 r. ma być równa 15 %. Dobrym przykładem tego rodzaju działań jest Centrum Utylizacji Opon — Organizacja Odzysku S.A., realizujące ustawowy obowiązek w imieniu głównych producentów i importerów opon działających w Polsce (ponad 90 % rynku opon), które planuje wykorzystanie do tego celu również proces pirolizy.

LITERATURA

- [1] Grzywa E., Molenda J.: „Technologia podstawowych syntez organicznych”, WNT, Warszawa 1995, tom 1. [2] Dane firmy „Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo S.A.” w Warszawie. [3] Dane firmy „Ruhrgas” w Essen. [4] Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669. [5] Miskolczy N. i wsp.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **86**, 357. [6] Materiały Konferencji Naukowej „Eko-Guma”, Warszawa, listopad 1993. [7] Parasiewicz W., Pyskło L.: *Elastomery* 2004, **8**, nr 2, 18. [8] Chen F., Qian J.: *Waste Manage.* 2003, **23**, 463. [9] Rodriguez L. M., Laresgoiti M. L.: *Fuel Process. Technol.* 2001, **72**, 9. [10] Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J.: „Poradnik — Recykling zużytych opon samochodowych”, Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL”, Piastów 2005.
- [11] Łuksa A., Ołędzka E., Sobczak M., Dębek C.: *Elastomery* 2005, **9**, nr 1, 25. [12] Pyskło L., Parasiewicz W.: *Ekologia* 2003, **7**, 17. [13] Pyskło L., Parasiewicz W.: „Recykling zużytych opon” w „Zeszytach monograficznym Instytutu Przemysłu Gumowego”, listopad 2001. [14] Osborn J. D.: *Rubber World* 1995, **212**, 34. [15] Moore M.: *Tire Business* 1991, **9**, 15. [16] Akar A., Ekinici E.: *Fuel* 1995, **74**, 1113. [17] Williams C. G.: *Proc. R. Soc.* 1860, **10**, 516. [18] Williams C. G.: *J. Chem. Soc.* 1862, **15**, 110. [19] Midgley T., Henne A. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1929, **51**, 1215. [20] Harries C., Gottlob K.: *Ann. Chem.* 1911, **383**, 228.
- [21] Bolland J. L., Orr W. J. C.: *Trans. Inst. Rubber Ind.* 1945, **21**, 133. [22] Palmer R. C.: *Ind. Eng. Chem.* 1942, **34**, 1028. [23] Osborn J. D.: *Rubber World* 1995, **212**, 34. [24] „Analysis of plastics consumption and recovery”, Plastics Report, APME, spring 2000. [25] Schucht S.: „FFU — Report 99-3”, Berlin 1998. [26] Mastral A. M., Murillo R., Callen M. S., Garcia T.: *Resour. Conserv. Recyc.* 2002, **29**, 263. [27] Cunliffe A., Williams P. T.: *Energy Fuels* 1999, **13**, 166. [28] Kaminsky W., Lenk S., Schulz V., Roesky H. W., Herzog H. W.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7647. [29] Ittel S. D., Johnson L. K., Brookhart M.: *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1169. [30] Gibson V. C., Wass D.: *Chem. Br.* 1989, **35**, nr 7, 20.
- [31] Scheirs J., Kaminsky W.: „Metallocene-Based Polyolefins”; John Wiley&Sons, Chichester 2000, t. 1. [32] Karpetsky T.: „Carbon products from the resonance disintegration of scrap tyre pyrolytic char”, Konferencja ETRA, „Tyre Recycling: A European Industry”, Pyrolysis Forum, Bruksela 2004. [33] Cunliffe A., Williams P. T.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1998, **44**, 131. [34] Bouvier J. M., Charbel F., Gelus M.: *Resour. Conserv. Recyc.* 1987, **15**, 205. [35] Murena F., Garufi E., Smith R. B., Gioia F.: *J. Hazard. Mater.* 1996, **50**, 79. [36] Conesa J. A., Martín-Gullón I., Font R.: *Env. Sci. Technol.* 2004, **38**, 3189. [37] Benallal B., Roy C., Pakdel H., Chabot S., Poirier M. A.: *Fuel* 1995, **74**, 1589. [38] Fullana A., Font R., Conesa J. A.: *Env. Sci. Technol.* 2000, **34**, 2092. [39] Napoli A., Soudais Y., Lecomte D., Castillo S.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1997, **40—41**, 373. [40] Roy C., Rastegar A., Kaliaguine S., Darmstadt H.: *Plast. Rubber Composites Process. Appl.* 1995, **23**, 21.
- [41] Gomez-Rico M. F., Martín-Gullón I., Fullana A., Conesa J. A., Font R.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, **68—69**, 527. [42] Chaala A., Roy C.: *Fuel Process. Technol.* 1996, **46**, 227. [43] Pakdel H., Pantea D. M., Roy C.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2001, **57**, 91. [44] Roy C., Chaala A., Darmstadt H.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1999, **51**, 201. [45] Chaala A., Darmstadt H., Roy C.: *Fuel Process. Technol.* 1996, **46**, 1. [46] Gelling R., Loadman M. J., Sidek B. D.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1979, **17**, 1383. [47] Crowell P. L.: *Breast Cancer Res. Treat.* 1997, **46**, 191. [48] Nakaizumi A., Baba M., Uehara H., Iishi H., Tatsu-ta M.: *Cancer Lett.* 1997, **117**, 99. [49] Roy Ch., Darmstadt H., Benallal B.: *Fuel Process. Technol.* 1997, **50**, 87. [50] Mastral M. A., Murillo R., Allen M. S., Garcia T.: *Resour. Conserv. Recyc.* 2000, **29**, 263.
- [51] Gonzalez J. G., Encinar J. M., Canito J. L., Rodriguez J. J.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2001, **58—59**, 667. [52] Laresgoiti M. F., Caballero B. M., de Marco I., Torres A., Cabrero M. A., Chamon M. J.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, **71**, 917. [53] Rodriguez de Marco I., Laresgoiti M. F., Cabrero M. A., Torres A., Chamon M. J., Caballero B. M.: *Fuel Process. Technol.* 2001, **72**, 9. [54] Zabaniotou A. A., Stavropoulos G.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, **70**, 711. [55] Murena F., Garufi E., Gidia F.: *J. Hazard. Mater.* 1996, **50**, 143. [56] Chen D. T., Perman C. A., Reichert M. E.: *J. Hazard. Mater.* 1995, **44**, 53. [57] Park S., Glona E. F.: *Fuel* 1997, **76**, 999. [58] Yanik J., Aksel M., Salam M., Olukcu N., Bartle K., Frere B.: *Fuel* 1995, **74**, 46. [59] Tang L., Huang H.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, **72**, 35. [60] Huang H., Tang L., Wu C. Z.: *Env. Sci. Technol.* 2003, **37**, 4463.
- [61] Williams P. T., Brindle A. J.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, **67**, 143. [62] Williams P. T., Brindle A. J.: *Fuel* 2002, **81**, 2425. [63] Grzywa E., Molenda J.: „Technologia podstawowych syntez organicznych”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, tom 1. [64] Fontana A.: „Used tire valorization”, Konferencja ETRA „Tyre recycling: A European Industry: Pyrolysis Forum, Bruksela 2004. [65] Roy C.: „Carbon black and oil from used tires”, Konferencja ETRA, por. [66] Długogorski B. Z., Berk D., Munz R. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, **31**, 818. [67] Georgiev I. B., Mihailov B. I.: *Fuel* 1992, **71**, 895. [68] Dai B., Fan Y., Yang J., Xiao J.: *Chem. Eng. Sci.* 1999, **54**, 957. [69] Baumann H., Bittner D., Beiers H. G., Klein J., Jungten H.: *Fuel* 1988, **67**, 1120. [70] Rutberg P. G.: *Plasma Sources Sci. Technol.* 2002, **11**, A159.
- [71] Herd D.: „The optimization of a rotary reactor”, Konferencja ETRA, por. [64]. [72] Jung C. G., Fontana A.: *Elastomery* 2001, **5**, nr 2, 38.