

CHARAKTERIZACE PRODUKTŮ PYROLÝZY UHLÍ S PŘÍDAVKEM SMĚSNÝCH PLASTŮ

Martina Havelcová^a, Olga Bičáková^a, Ivana Sýkorová^a, Ahmed Melegy^b

^a *Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8
havelcova@irms.cas.cz*

^b *Department of Geological Sciences, National Research Centre, Dokki, Cairo 12622, Egypt*

Směsi směsných odpadních plastů a sub-bituminózního uhlí byly použity pro přípravu koksu. Cílem práce bylo zjistit, jaký vliv mají poměry vstupních surovin na strukturu a složení pyrolýzních produktů. Připravené koksy vykazovaly vliv přidaných směsných plastů a nejorganizovanější uhlíkatá struktura byla pozorována u koksů připravených ze vstupních surovin v poměru uhlí k plastům 90/10 a 95/5. Rostoucí přídavek směsných plastů měl pozitivní vliv na složení plynu a zvýšení jeho energetické hodnoty.

Klíčová slova: pyrolýza, sub-bituminózní uhlí, směsné plasty

Došlo 2. 12. 2014, přijato 26. 1. 2015

1. Úvod

Efektivní procesy recyklace plastových odpadů mají význam pro ochranu životního prostředí a přírodních zdrojů a často mají i ekonomický dopad. Recyklační procesy se mohou provádět několika způsoby, a to od materiálové a surovinové recyklace, až po recyklaci chemickou a energetickou. Mezi surovinovou recyklaci patří i postupy založené na společném zpracování odpadních plastů a uhlí, a to hlavně jejich společná pyrolýza [1-4]. Je to postup nejméně investičně náročný, s nízkými provozními náklady.

Pyrolýza je termický proces za nepřístupu vzduchu, kdy dochází k rozkladu organického materiálu na nízkomolekulární látky a tuhý zbytek. Produkty pyrolýzy jsou koks (polokoks), kapalné látky a pyrolýzní plyny. Množství a vlastnosti produktů závisí na podmínkách, za kterých pyrolýzní děje probíhají a na vlastnostech vstupních materiálů, které se pyrolýzy účastní [5-6]. Obecně lze říci, že nízkoteplotní procesy zlepšují vývoj kapalných produktů, zatímco vysokoteplotní proces podporuje tvorbu produktů plynných.

Společnému zpracování odpadních materiálů s uhlím tedy obecně co-processingem se zabývá řada prací. Co-processing odpadních plastů s uhlím nabízí jednak možnost snížit množství plastových odpadů za současného využití jejich potenciálu pro vznik kvalitnějších produktů, které lze dále zpracovávat např. v petrochemickém průmyslu [7].

Odpadní plasty mají vysokou výhřevnost (polyethylen cca 46 MJ/kg, polyethyltereftalát cca 23 MJ/kg), což poukazuje na vhodnost jejich širšího energetického využití, zejména společným zpracováním s méně kvalitním hnědým uhlím, jehož jsou ještě dostatečné zásoby. Jeho část (až 20 %) lze nahradit plasty [8]. Je známo, že hnědé uhlí má vysoký obsah kyslíku, zatímco odpadní plasty mohou během procesu kopyrolýzy poskytnout potřebný vodík a uhlík.

Ilkay a spol. [9] sledovali vliv různého procentuálního přídavku polypropylenu a polyethyltereftalátu

ve směsi s hnědým uhlím v teplotním rozsahu 400 - 700 °C. Zjistili, že vyšší teplota a pomalejší ohřev vsázky významně zvýšily výtěžek plynu a dehtu na úkor tuhého produktu. K podobnému závěru dospěli i Mastral a spol. [10] a Chunmei a spol. [11].

Dostupné studie ukazují, že směsné plastové odpady použité jako minoritní složka v procesu kopyrolýzy s uhlím nemají vliv na kvalitu takto získaného koksu [12].

V rámci mezinárodního projektu byla zkoumána pyrolýza směsných plastů s uhlím z oblasti Maghara v Egyptě. Hlavním cílem bylo vyrobit koks a zjistit, jak poměr vstupních surovin ovlivňuje jeho strukturu. Základní charakterizace byly provedeny také pro kapalný podíl a plynné produkty pyrolýzy.

2. Experimentální část

2.1. Pyrolýzovaný materiál

Surovinou pro pyrolýzu bylo uhlí z oblasti Maghara v Egyptě. Region Maghara se nachází téměř v centru severní Sinaje. Geologicky se oblast skládá hlavně z jurských sedimentů, které zahrnují i formaci Safa s uhelnými ložisky [13]. Uhelne sloje jsou tvořeny málo prouhelněným černým uhlím, které se podle mezinárodní klasifikace řadí mezi sub-bituminózní uhlí.

Vedle uhlí byly k přípravě koksu použity směsné plasty (SP). Směsný plast byl vícesložkový odpad skládající se z nízkohustotního polyethylenu - LDPE, vysokohustotního polyethylenu - HDPE, polypropylenu - PP, polystyrenu - PS, polyethyltereftalátu - PET a polyvinylchloridu - PVC, spolu s podílem malých kousků, které nemohly být určeny. Elementární složení SP bylo 14,58 hm. % vodíku, 84,70 hm. % uhlíku a 0,60 hm. % dusíku. Obsah síry ve směsných plastech byl nulový, přičemž zbytek činící 0,12 hm. % zahrnuje obsah kyslíku a chloru. Směsné koksy byly připraveny smísením uhlí a SP v poměrech 95/5, 90/10 a 80/20. Obě vstupní suroviny použité pro experimenty byly upraveny nadrčením na požadovanou velikost zrna < 3 mm. Charakteristika základní uhelné suroviny je v tabulce 1.

Tabulka 1 Parametry použitého uhlí
Table 1 Parameters of used coal

Parametr		Maghara
W ^a	[hm. %]	1,83
A ^d	[hm. %]	15,42
C ^d	[hm. %]	63,90
H ^d	[hm. %]	5,61
N ^d	[hm. %]	1,10
S ^d	[hm. %]	3,45
Q _s ^d	[MJ/kg]	26,73
R _r	[%]	0,43
Vitrinit	[obj. %]	61,6
Liptinit	[obj. %]	26,6
Inertinit	[obj. %]	2,10
Minerály	[obj. %]	10,1

W^a – voda analytická, A^d – obsah popela v bezvodém stavu, C^d – obsah uhlíku v bezvodém stavu, H^d – obsah vodíku v bezvodém stavu, N^d – obsah dusíku v bezvodém stavu, S^d – obsah síry v bezvodém stavu, Q_s^d – spalné teplo v bezvodém stavu, R_r – odraznost vitrinitu

Vzhledem ke stupni prouhelnění, vyjádřeném poměrně nízkou hodnotou světelné odraznosti vitrinitu R_r, má studované uhlí slabé koksovací vlastnosti, i když z hlediska reaktivity uhlí je jeho petrografické složení optimální: dominantní zastoupení vitrinitu, zvýšený obsah liptinitu, a to zejména rezinitu na bázi zpevněných lipidních látek, nízký obsah inertinitu a nepatrně zvýšený obsah jílových minerálů s příměsí křemenných zrn.

2.2. Pyrolýzní jednotka

Vzorky samotného uhlí Maghara a jeho směsi s 5, 10 a 20 hm. % směsných plastů o celkové vstupní hmotnosti vsázky 100 g byly pyrolyzovány v křemenném reaktoru o průměru 60 mm. Reaktor byl umístěn do vertikální trubkové elektroodporové pece, jejíž ohřev byl řízen programovatelným regulátorem teploty Aposys 10 s požadovaným teplotním režimem. Vstupní suroviny byly zahřívány na konečnou teplotu 900 °C s teplotním nárůstem 5 °C/min a výdrží na konečné teplotě 30 minut. Během ohřevu došlo k rozkladu suroviny a vývinu těkavých produktů. Uvolněné těkavé produkty byly z reaktoru odváděny přes systém chladičů chlazených ethanolem na -6 °C, ve kterých došlo k jejich ochlazení a oddělení kapalných od plyných produktů. Kapalně produkty pyrolýzního rozkladu byly shromažďovány ve sběrné nádobě. Vzniklý pyrolýzní plyn byl jímán v plynojemu a následně analyzován. Každá pyrolýza byla opakována třikrát, přičemž každá analýza plynu byla opakována pětkrát. Ztráty vzniklé při pyrolýze (5-6 hm. %) byly způsobeny netěsností systému, zejména při jímání plynu.

2.3. Analýza produktů

Stanovení vody, popela, elementární složení i spalné teplo byly stanoveny normovanými postupy:

ČSN 44 1377, ČSN ISO 1171, ČSN ISO 29541, ČSN ISO 1928 [14-17]. Elementární analýza byla provedena na přístroji Thermo Finnigan FA 1112.

Ze vzorků uhlí a koksů byly připraveny nábrusy, na jejichž vyleštěné ploše byla změřena světelná odraznost vitrinitu a koksových stěn, určeno macerálové složení vitrinitu, liptinitu, inertinitu a minerálních látek v uhlí, s použitím optické mikroskopie, a fotometrie v odraženém světle, v polarizovaném světle a při fluorescenčním uspořádání. Na nábrusech koksů byla studována optická textura, charakter koksových stěn, zastoupení pórů a trhlin.

Pyrolýzní plyn byl analyzován na GC-analyzátoru od firmy Agilent 6890 N s tepelně-vodivostní (TCD) a plameno-ionizační (FID) detekcí.

Rozpustnost koksů byla sledována v dichlormethanu a rozpuštěné složky byly analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem GC Ultra Thermo DSQ II-Trace s kolonou CP5 (30 m x 0,25 mm x 25 μm). Teplota injektoru byla 250 °C, počáteční teplota kolony byla 40 °C, rychlost ohřevu 5 °C/min a konečná teplota 300 °C. Nosným plynem bylo helium. Relativní obsah každé složky ve směsi byl určen porovnáním relativní plochy každého píku v chromatogramu, nebo-li: % A = plocha píku A x 100/celková plocha píků.

Pyrolýzní plynová chromatografie s hmotnostním detektorem (Py-GC/MS) byla provedena pomocí pyrolýzní jednotky CDS Pyroprobe 5150 s napojením na plynový chromatograf s hmotnostním detektorem GC Ultra Thermo DSQ II-Trace. Surový vzorek o hmotnosti 5 mg byl pyrolyzován při teplotě 750 °C. Teplota byla držena po dobu 20 sekund. Py-GC rozhraní bylo udržováno na teplotě 300 °C. Teplotní program byl nastaven od 40 °C do 300 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Identifikace sloučenin byla založena na porovnání spekter s knihovnou spekter NIST.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Hmotová bilance

V tabulce 2 je uvedena hmotová bilance produktů získaných pyrolýzním rozkladem použitého uhlí a jeho směsi s přídavkem směsných plastů.

Z tabulky je patrné, že přídavek směsných plastů k uhelné vsázce pozitivně ovlivnil vývin kapalných produktů. Podíl kapalných produktů vzrostl z 27,9 % na 36,4 %, což je cca o 30 %, zatímco výtěžek směsného koksů poklesl z 55,0 % na 46,1 %, což je cca o 16 %. Ztráty byly ve všech experimentech přijatelné a pohybovaly se mezi 5 a 6 hm. %.

Azeotropickou destilací byla od sebe oddělena vodná a organická fáze. Voda byla z kapalného podílu oddělena azeotropickou destilací s n-hexanem při 80 °C. Poté byl n-hexan oddestilován při 105 °C. Obsah vody kolísal v rozmezí 5 až 8 hm. %. Rostoucí podíl směsných plastů změnil poměr koks/dehet ve prospěch dehtu. Příznivě produkce dehtu bylo dosaženo pozitivní úlohou plastů, jež mají vysoký obsah vodíku a uhlíku.

Tabulka 2 Bilance produktů pyrolýzy [hm. %]**Table 2** Balance of pyrolysis products [% wt.]

Vzorek	100/0	95/5	90/10	80/20
Koks	55,0	53,2	51,4	46,1
Kapalný podíl	27,9	28,8	30,8	36,4
Plyn	11,9	12,1	12,0	11,3

3.2. Základní charakteristika koksu

V tabulce 3 jsou shrnuty základní parametry pro připravené koksy.

Tabulka 3 Palivářské parametry koksu**Table 3** Combustion characteristics of cokes

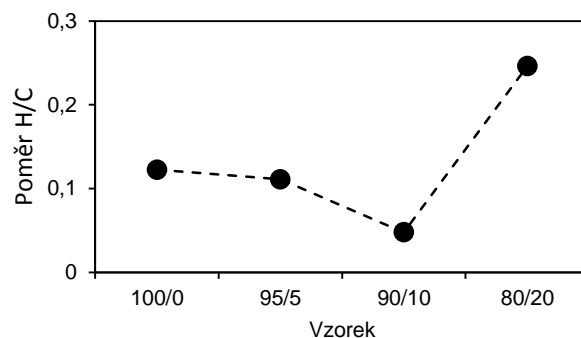
Koks		100/0	95/5	90/10	80/20
SOM	[hm. %]	1,29	1,15	0,97	0,96
W ^a	[hm. %]	2,23	1,11	1,63	1,21
A ^d	[hm. %]	27,81	27,90	28,88	28,51
C ^d	[hm. %]	65,65	61,33	57,68	64,84
H ^d	[hm. %]	0,67	0,29	0,23	1,33
N ^d	[hm. %]	1,02	0,44	0,51	0,88
S _t ^d	[hm. %]	0,56	0,56	2,22	1,78
Q _s ^d	[MJ/kg]	23,24	23,94	23,23	23,63

Obecně jsou koksy složeny převážně z elementárního uhlíku organizovaného jako mikro-porézní polykrystalická matrice, tvořená nefritickými strukturami, ve kterých jsou zakomponovány případné minerální nečistoty [18]. Vlastní matrice se skládá z propojených polyaromatických stavebních jednotek, které jsou v průběhu karbonizace orientovány v paralelních uspořádáních. V nedokonalém stavu jsou póry matrice vyplněny jednak minerálními látkami přítomnými jako popel a také uhlovodíkovými zbytky, které jsou zachyceny uvnitř koksové struktury a tvoří tak neporézní část výsledného koksu [19]. Pyrolýzní podmínky koksování, stejně jako výchozí materiály, mají vliv na množství a charakter těchto zbytků v koksu. Čím dokonalejší je karbonizace, tím více stoupá aromaticita výsledného koksu. Ideální koks by pak vlastně neměl být vůbec rozpustný v organickém rozpouštědle [20].

Tabulka 3 ukazuje podíl rozpustné části koksu (SOM), který je velmi nízký a s podílem SP klesá.

Také atomové poměry H/C jsou velmi nízké (obr. 1). Poměr H/C může být považován za měření aromaticity koksu [21]. Pro polycyklické aromatické uhlovodíky je nižší než 1 a se zvyšujícím se počtem zkonenzovaných aromatických kruhů klesá. Nízké poměry H/C u připravených koksu naznačují, že je tvoří objemné molekuly s vysokým podílem polykrystalické uhlíkaté matrice. Nejvýhodnější uspořádání, s nejnižším poměrem H/C, měl koks 90/10, tj. připravený z uhlí s 10 % směsných plastů. U koksu připraveného v poměru

80/20 se projevila chemická interakce mezi složkami plastu a uhlí a došlo ke skokovému vzrůstu hodnoty H/C.



Obr. 1 Atomové poměry H/C ve vzorcích koksu
Fig. 1 Atomic H/C ratio of coke samples

3.3. Petrografická stavba koksu

Při karbonizaci málo prouhelněného a slabě spékavého černého uhlí dochází omezeně k tavení a k odplynění vitrinitu a liptinitu při jejich přechodu do plastického stavu a posléze k tvorbě systému protáhlých koksových stěn I. typu a oválných pórů. Dominantním procesem tvorby koksu je pak pouze částečné natavení uhelné hmoty, zejména vitrinitu a liptinitu, jejich odplynění a tvorba nepravidelných pórů a trhlin v masivních koksových stěnách (koksové stěny II. typu) občas s masivními zbytky struktury uhelné hmoty (koksové stěny III. typu). Ve všech případech je výsledkem poměrně křehký a porézní koks, jehož petrografická charakteristika je shrnuta v tabulce 4.

Tabulka 4 Texturní charakteristiky koksu**Table 4** Texture characteristics of cokes

Koks		100/0	95/5	90/10	80/20
R _r	[%]	5,81	5,85	5,77	5,54
Koksové stěny I	[obj. %]	19,4	13,6	10,8	8,6
Koksové stěny II	[obj. %]	14,1	15,5	17,6	20,5
Koksové stěny III	[obj. %]	5,1	7,6	10,7	14,8
Inertinit	[obj. %]	0,6	0,5	0,9	0,3
Minerály	[obj. %]	13,1	13,5	12,6	14,9
ΣKoksové stěny	[obj. %]	52,3	50,7	52,6	59,1
Póry	[obj. %]	44,5	43,7	40,0	32,7
Trhliny	[obj. %]	3,2	5,6	7,4	8,2

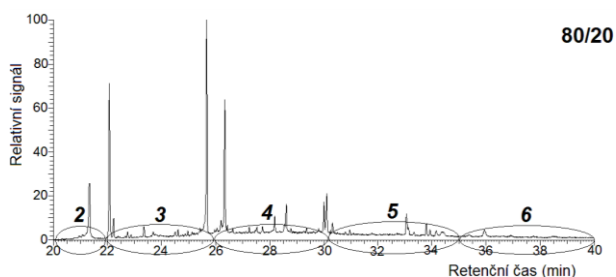
R_r – odraznost vitrinitu

Podíl směsného plastu ovlivňuje stavbu koksu. Se zvyšujícím se přidavkem plastu se zvyšuje podíl koksových stěn a trhlin, klesá podíl pórů a světelné odraznosti. Největší pokles uvedených parametrů je při 20 % přidavku směsného plastu. Koksové stěny jsou izotrop-

ní, tvořené homogenní hmotou (cca 40 %) vzniklou tepelnou přeměnou telovitrinitu a gelovitrinitu a detritickou hmotou (60 %) z detrovitrinitu se zbytky liptinitu, inertinitu a minerálních látek. Změny prodělaly také jílové minerály a sulfidy, jejichž alterované produkty se zkoncentrovaly v koksových stěnách společně s nezměněným křemenem.

3.4. GC/MS

Pro zjištění složení rozpustné části koksu byla provedena analýza rozpuštěné frakce pomocí GC/MS. Identifikovány byly *n*-alkany (44 - 65 %), mastné kyseliny a jejich estery (16 - 23 %) a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), které tvořily 1 - 29 % celkového obsahu. Zbylé sloučeniny nemohly být identifikovány. Relativní obsah *n*-alkanů, mastných kyselin a jejich esterů klesal s podílem směsných plastů v koksech. Naopak relativní obsahy PAU s podílem směsných plastů v koksech stoupaly. Obr. 2 ukazuje příklad selected-ion monitoring (SIM) chromatogramu pro PAU získaného z analýzy extraktu vzorku 80/20.



Obr. 2 SIM chromatogram extraktu koksu 80/20.

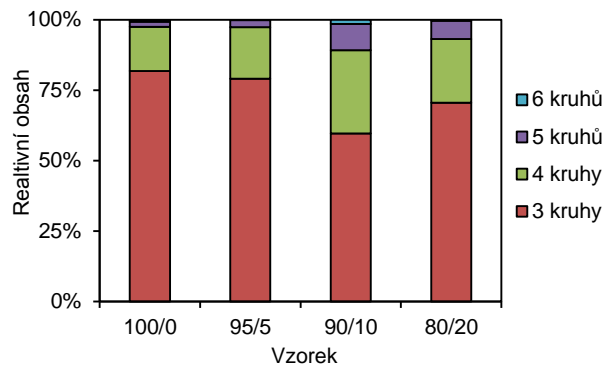
Vyznačeny jsou skupiny polyaromatických sloučenin podle počtu benzenových jader ve sloučenině

Fig. 2 SIM chromatogram of the extract from coke 80/20. Individual groups of polycyclic aromatic compounds are denoted with number of aromatic cycles.

Detailněji je složení vyjádřeno jako relativní procentní podíly sloučenin na obrázku 3. Největší část rozpustného podílu tvořil u všech vzorků fenantren (sloučenina se 3 aromatickými kruhy).

Rozdíly jsou pak vidět u vzorku 80/20 a především 90/10, kde byl vyšší obsah fluorantenu a sloučenin obsahujících čtyři, pět a šest aromatických kruhů (pyren, benzo(a)antracen, chrysen, perylen, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, benzo(e)pyren, benzo(ghi)perylene).

Zastoupení a obsah identifikovaných PAU ve vzorcích rozpustné části koksu je obrazem složení pevného koksu. Z kompaktnějšího koksu s aromatictější charakterem, se extrahují PAU s větším počtem benzenových jader, které se během pyrolýzního procesu při přípravě koksu ještě napevno nezačlenily do jeho polykrystalické matrice [20].



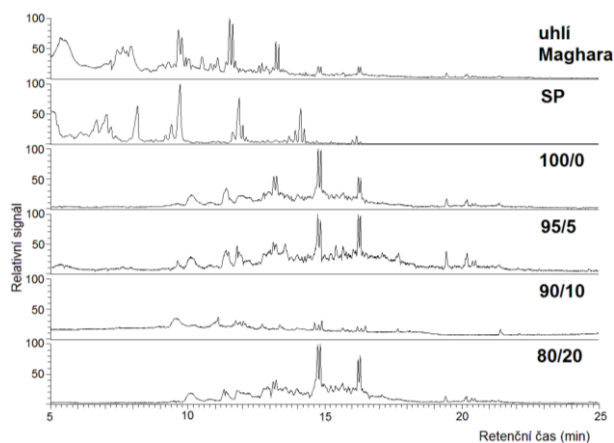
Obr. 3 Distribuce polyaromatických sloučenin v rozpustné části koksu

Fig. 3 Relative content of polycyclic aromatic compounds with different number of cycles

3.5. Py-GC/MS

Koks jako materiál může být také charakterizován metodou pyrolýzní plynové chromatografie (Py-GC/MS), která umožňuje reprodukovatelnou charakterizaci makromolekulárních komplexů. Zahřátím vzorků v bezkyslíkovém prostředí dochází ke štěpení chemických vazeb v rámci makromolekulárních struktur a vzniká směs sloučenin o nižší molekulové hmotnosti, která svědčí o specifičnosti makromolekuly.

Obrázek 4 znázorňuje pyrogramy získané analýzou připravených koksu ze surovin s různým poměrem uhlí a SP. Pro porovnání jsou připojeny i pyrogramy surového uhlí Maghara a SP.

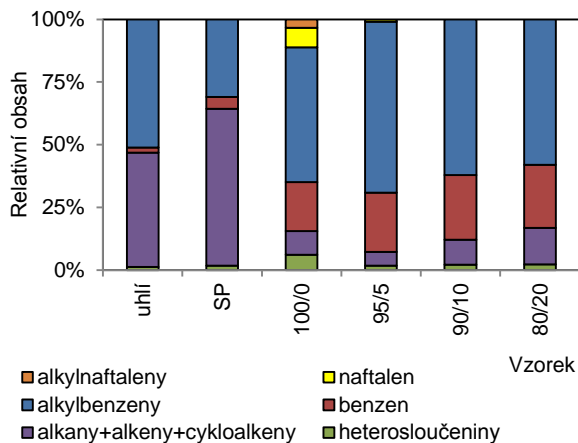


Obr. 4 Pyrogramy surového uhlí, SP a připravených koksu, po pyrolýze při 750 °C.

Fig. 4 Pyrograms of raw coal, mixed waste plastic, and cokes after pyrolysis at 750 °C

Sloučeniny identifikované v pyrogramech jsou alkany, alkeny, cykloalkany, alkylbenzeny, alkylnaftaleny a heterosloučeniny (obr. 5). Se změnou poměru uhlí/SP se měnilo zastoupení a obsah zjištěných uhlovodíků. U všech připravených koksu měly v pyrogramech největší relativní obsah alkylbenzeny. Koks připravený pouze z uhlí měl nejpestřejší distribuci uhlovodíků, včetně alkylnaftalenů.

Zvyšující se podíl SP v koksech distribuci sloučenin v pyrogramech koksu zjednodušuje, takže u vzorků 80/20 a 90/10 mezi výslednými sloučeninami nejsou alkylnaftaleny ani naftalen. Všechny identifikované uhlovodíky jsou výsledkem deformace uhlíkaté matrice koksu. Za podmínek analýzy koksu - při teplotě Py-GC/MS 750 °C - nelze rozrušit uhlíkové vazby, které tvoří polykrystalickou strukturu koksu. Rozštěpeny jsou pouze chemické vazby, které jsou součástí sloučenin nebo uskupení, které netvoří pevnou polykrystalickou uhlíkatou matici.



Obr. 5 Distribuce uhlovodíků v pyrolýzatech koksu, SP a uhlí, při 750 °C

Fig. 5 Hydrocarbon distribution in pyrolysate from coke, mixed waste plastic, and coal prepared at 750 °C

Identifikované sloučeniny jsou tedy pozůstatky uhlovodíků s vyšší molekulovou hmotností, které nebyly začleněny do mikro-porézní struktury koksu. Čím jednodušší uhlovodíky jsou pak analytickou pyrolýzou zjištěny, tím menší a jednodušší byl obsah neporézních struktur, a tím dokonalejší je polykrystalická uhlíkatá matrice. Ideální koks by tedy neměl mít žádné identifikovatelné produkty zjištěné Py-GC/MS.

Z pyrogramu na obrázku 5 i z identifikovaných sloučenin vyplývá, že koks připravený ze suroviny v poměru 90/10 se nejvíce blíží ideálnímu stavu.

3.6. Složení plynů

Výsledky analýz pyrolýzních plynů jsou uvedeny v tabulce 5. Plyn obsahoval čtyři hlavní složky, a to metan, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodík. Vodík a uhlík obsažený ve směsných plastech ovlivnil celkové složení a vlastnosti získaného pyrolýzního plynu. Zatímco přidavek SP neměl vliv na obsah methanu, jakožto jednu z hlavních složek plynu, což vyplývá z tabulky 5, na druhou stranu se SP významně podílely na zvýšení celkového obsahu uhlovodíků C₂ až C₄ o 22 - 46 %.

Během pyrolýzního rozkladu při teplotě 900 °C dochází ke štěpení vyšších uhlovodíků s delšími řetězci. Ačkoliv se podíl směsných plastů pohyboval do 20 hm. %, nedošlo během rozkladu k předpokládanému

nárůstu vodíku, ale naopak k jeho poklesu až o 7,5 %. Tento pokles byl způsoben zvýšenou produkcí uhlovodíků C₂ až C₄. Produkce těchto uhlovodíků se odrazila v hodnotách spalného tepla získaného pyrolýzního plynu (tab. 5). Přídavek 20 hm. % SP k uhlí vedl ke zvýšení spalného tepla o 10 %.

U oxidu uhelnatého byl pozorován nepatrný pokles cca o 9 %. Plyný dusík (N_{2,r}) obsažený jako balastní látka v plynu, byl vytvořen z chemicky vázaného dusíku v různých formách, jenž je obsažen jak v uhelné struktuře, tak i ve směsných plastech. Vyhodnocením experimentálních řad je možné konstatovat, že rostoucí příspěvek směsných plastů pozitivně ovlivnil složení plynu a zvýšil jeho spalné teplo.

Tabulka 5 Složení plynu vzniklého pyrolýzou uhlí a jeho směsí s SP

Table 5 Composition of gas from pyrolysis of coal and its mixtures with mixed waste plastic

Složka, parametr		Poměr uhlí a SP v surovině			
		100/0	95/5	90/10	80/20
CH ₄	[obj. %]	28,65	28,98	28,71	28,57
C ₂ H ₄	[obj. %]	1,36	2,05	2,25	2,44
C ₂ H ₆	[obj. %]	3,45	3,76	4,02	4,19
C ₃ H ₆	[obj. %]	1,21	1,63	2,05	2,29
C ₃ H ₈	[obj. %]	1,31	1,54	1,56	1,80
ΣC ₄	[obj. %]	0,32	0,37	0,39	0,44
N _{2,r}	[obj. %]	3,57	3,01	2,60	3,00
CO	[obj. %]	9,55	9,07	8,89	8,68
CO ₂	[obj. %]	7,05	7,91	9,25	7,59
H ₂	[obj. %]	43,52	41,69	40,27	41,00
Q _s	[MJ/m ³]	24,37	25,55	25,98	26,77

4. Závěr

Přídavek směsných plastů k uhlí zvýšil výtěžek dehtu. Koks produkovaný společnou pyrolýzou směsných plastů a uhlí je ovlivněn poměrem vstupních surovin a z chemických a petrografických charakteristik se jeví jako koks s nejvyvinutější polykrystalickou uhlíkatou strukturou koksu připravený ze vstupních surovin v poměru 90/10 a 95/5. Získaný plyn lze vzhledem k vysokému spalnému teplu (26,771 MJ/m³) dále využít k otopu jednotky nebo jako vysoce energetický plyn.

Poděkování

Tato práce vznikla díky podpoře dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace RVO: 67985891 a díky dvoustranným výzkumným projektům mezi Akademií věd ČR a Národním výzkumným centrem v Káhiře.

5. Literatura

1. Vivero L., et al.: Effects of plastic wastes on coal pyrolysis behaviour. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2005, 74, 327.

2. Kříž V., Brožová Z.: Co-pyrolysis of coal/waste polymers mixtures. *Acta Geodyn. Geomater.*, 2007, 4 (2), 39.
3. Luo M., Curtis C.W.: Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal. *Fuel Process. Technol.*, 1996, 49, 177.
4. Luo M., Curtis C.W.: Thermal and catalytic coprocessing of Illinois No 6. Coal with model and commingled waste plastics. *Fuel Process. Technol.*, 1996, 49, 91.
5. Jílková L., et al.: Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. *Paliva* 2012, 4 (3), 74.
6. Melendi S., et al.: Plastic wastes, lube oils and carbochemical products as secondary feedstocks for blast-furnace coke production. *Fuel Process. Technol.*, 2011, 92, 471.
7. Taghiei M.M., et al.: Coliquefaction of Waste Plastics with Coal. *Energy Fuels*, 1994, 8, 1228.
8. Kříž V., Bičáková O.: Hydrogen from the two-stage pyrolysis of bituminous coal/waste plastics mixtures. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36, 9014.
9. İlkyay Ç., et al.: Effect of polymers on lignite pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, 80, 195.
10. Mastral F.J., et al.: Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures. *J Anal Appl Pyrol*, 2003, 70, 1.
11. Chunmei Q., et al.: Pyrolysis and co-pyrolysis of lignite and plastic. *Int J of Mining Sci and Technol*, 2014, 24, 137.
12. Ishaq M., et al.: Pyrolysis of some whole plastics and plastics-coal mixtures. *Energy Convers Manage* 2006, 47, 3216.
13. Moustafa A.D., Khalil M.: Structural characteristics and tectonic evolution of north Sinai fold belts. *The Geology of Egypt*. CRC Press, Rotterdam 1990.
14. ČSN 44 1377, Tuhá paliva - Stanovení obsahu vody.
15. ČSN ISO 1171, Tuhá paliva - Stanovení popela.
16. ČSN ISO 29541, Tuhá paliva - Stanovení obsahu veškerého uhlíku, vodíku a dusíku - Instrumentální metoda.
17. ČSN ISO 1928, Tuhá paliva - Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti.
18. Li K., et al.: The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: A review. *Fuel*, 2014, 133, 194.
19. Melendi, S., et al.: Relevance of the composition of municipal plastic wastes for metallurgical coke production. *Fuel*, 2011, 90, 1431.
20. Guisnet M., Magnoux P.: Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A- Gen*, 2001, 212, 83.
21. Maroto-Valer M. M., et al.: Verification of the linear relationship between carbon aromaticities and HC ratios for bituminous coals. *Fuel*, 1998, 77, 783.

Summary

Martina Havelcová^a, Olga Bičáková^a, Ivana Sýkorová^a, Ahmed Melegy^b

^a *Institute of Rock Structure and Mechanic, ASCR., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8*

^b *Department of Geological Sciences, National Research Centre, Dokki, Cairo 12622, Egypt*

Product characterization of coal pyrolysis with added mixed plastics

Sub-bituminous hard coal (Maghara, Egypt) and its mixtures with mixed plastic wastes were pyrolyzed. The main objective of the study was to produce coke and to see how the ratios of the input raw materials affect its structure. Main product yields (coke, tar, gas) were characterized by petrological and chemical methods. The prepared cokes exhibited influence of the added mixed plastics. The most advanced carbonaceous polycrystalline structure was observed in the cokes prepared from the input raw materials with the coal-to-plastic wastes ratios 90/10 and 95/5. The increasing addition of mixed plastics positively influenced composition of the produced gas and increased its calorific value.