

KONTINUÁLNÍ PYROLÝZA UHLÍKATÝCH MATERIÁLŮ S MODELOVÝM ZPLYNĚNÍM TUHÉHO PRODUKTU

Olga Bičáková, Vlastimil Kříž, Jana Náhunková

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

bicakova@irms.cas.cz

Na laboratorní modelové rotační peci byly při teplotě 900 °C pyrolyzovány vzorky samotného hnědého uhlí z dolu Jiří ze Sokolovské hnědouhelné pánve a směsné vzorky uhlí s 30% přídavkem variantně odpadní pneu-pryže, Forsanu (ABS) a celulózy. Prosazení pece činilo 100 g.h⁻¹. Sledován byl vliv aditiva na složení pyrolyzního plynu. Pomocí termické analýzy byla studována rychlost zplynění tuhého produktu vodní parou a oxidem uhličitým, obojí při teplotě 900 °C.

Došlo: 28. 4. 2011, přijato: 23. 5. 2011

1. Úvod

Produkce odpadů zahrnující veškeré pryžové a plastové výrobky se pohybuje okolo 148 tis. tun za rok, z nichž necelých 10 % tvoří nebezpečné odpady [1]. V porovnání s produkcí těchto odpadů s předešlými lety došlo k jejich mírnému poklesu, zhruba o 5 – 14 % (vztaženo na rok 2007 a 2008) [1]. Zdrojem těchto odpadů jsou především použité pneumatiky, těsnicí materiály a další výrobky z pryže (obuv, ochranné oděvy, hadice, těsnění apod.), jejichž produkce se stala celosvětovým problémem. V současné době značná část těchto odpadů končí na skládkách komunálního odpadu. Vzhledem k jejich vysoké hodnotě spalného tepla se logicky nabízí využívat všechny odpadové materiály jako druhotný zdroj surovin a energie. Jejich energetický potenciál je např. využíván formou přídavného paliva v rotačních pecích. Rotační pece jsou používány v kontinuálních provozech. V menším provedení slouží ve spalovacím režimu např. k likvidaci toxických odpadů. Spalování tohoto odpadu při vysoké teplotě minimalizuje škodlivé emise. Rotační pece tvoří základní technologický prvek v cementárnách. Je známo, že se ke vstupním surovinám přidávají energeticky bohaté odpady, které přispívají ke snížení měrné spotřeby paliva a vlivem redukčního prostředí se snižují emise oxidů dusíku [2,3]. Jelikož pneumatiky mají srovnatelnou výhřevnost (25 – 32 MJ/kg) s černým uhlím, je jejich využití v této podobě zcela racionální. Zatím nejekonomičtější cestou využití odpadní pryže je její energetické zhodnocení ve formě přídavného paliva v cementárnách. Cementárny jsou v současné době schopny spalovat celé ojeté pneumatiky, bez předběžné úpravy. Pláště pneumatik shoří v rotačních cementářských pecích beze zbytku. Ocelové výtzuže se taví při teplotách 1200 °C a přecházejí na oxidy železa, které se vážou do cementářského slínku. Vznikající kyselé oxidy, zejména siřičitý, se dále oxiduje na oxid siřičitý, který je vázán oxidem vápenatým na

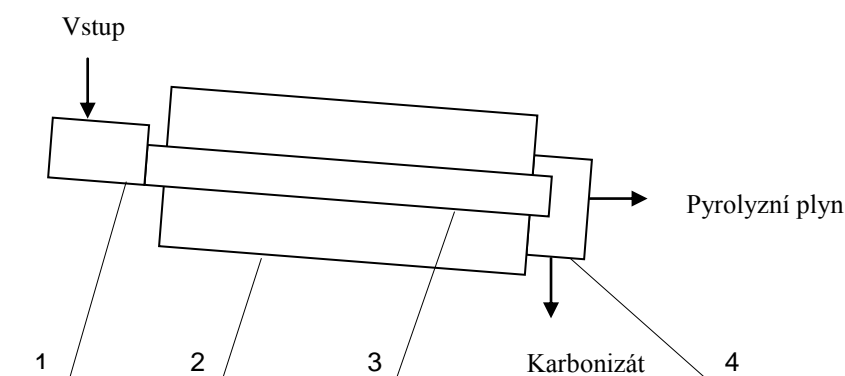
siřan vápenatý [2,3]. Další výhodou této technologie je, že komponenty popela (spálením jednoho kilogramu pneumatik vznikne 50 – 70 g popela) s obsahem i těžkých kovů se zabudují do slínekových minerálů odolných proti vyluhování, zatímco při spalování je nutné vzniklý popel a škváru ukládat na přísně sledované skládky.

Již dříve byly publikovány práce alternativně se zabývající pyrolýzou biomasy [4,5], polymerů [6] i směsných plastů separovaných z komunálního odpadu [7–11]. Další významnou složkou, kterou lze z energeticky hodnotných odpadů získat, je tolik diskutované získávání vodíku jako paliva budoucnosti. Možnosti přípravy a výroby vodíku klasickými i nekonvenčními metodami z fosilních paliv i obnovitelných zdrojů uvádí Bičáková a Straka [15]. Poměrně vysokých výtěžků lze dosáhnout vysokoteplotní kopyrolýzou odpadních polymerů s černým, resp. hnědým uhlím [8, 11–13]. Další možností je dvoustupňová pyrolýza [12–14], jejíž podstata spočívá v degradaci kapalných a plynných produktů při teplotě 1200 °C.

Příspěvek se zabývá možnostmi využití rotační pece pro pyrolýzu směsi uhlí s uhlíkatými materiály charakteru organických polymerů, které jsou obsaženy v reálných odpadech. Sledovány byly vlastnosti pyrolyzního plynu a reaktivita tuhého produktu.

2. Experimentální část

Veškeré experimenty byly prováděny v rotační peci, která je laboratorním modelem průmyslových technologických zařízení typu rotačních šikmých retort. Z konstrukčního uspořádání rotačních pecí vyplývá nemožnost jejich hermetického utěsnění. Je proto nutné zajistit řízený odtah plynných produktů. Modelová jednotka je určena pro kontinuální pyrolýzu nespékavých materiálů. Základní funkční celky rotační pece jsou přehledně zachyceny na Obr. 1.



Obr. 1 Schéma laboratorní rotační pece

1 - zásobník vzorku se šnekovým podavačem, 2 - trubková pec s regulovaným elektrickým ohřevem, 3 - šikmá retorta, 4 - zásobník na tuhý produkt

Retorta délky 690 mm a průměru 60 mm je umístěna v trubkové peci s regulovaným elektrickým ohřevem. Ohřev pece zajišťují tři samostatně regulovatelné topné sekce, každá o příkonu 1 kW. Maximální provozní teplota retorty je 900 °C. Procesní parametry pece jsou nastavitelné v následujícím rozmezí: rychlost rotace do 20 ot.min⁻¹, sklon retorty do 10°, prosazení do 200 g.h⁻¹.

Vznikající pyrolyzní plyn je přes chladič v regulovatelném množství odtahován do plynojemu, jehož celkový využitelný objem činí 200 dm³. Vzorek určený k pyrolýze je ze zásobníku dávkován šnekovým podavačem do šikmé retorty. Na jejím opačném konci se v zásobníku shromažďuje tuhý produkt – karbonizát. Přes tento zásobník je z retorty odtahován pyrolyzní plyn.

Při všech experimentech byly nastaveny tyto parametry pece: rychlost rotace 5 ot.min⁻¹, sklon retorty 3°, prosazení 100 g.h⁻¹. Doba zdržení vzorku v retortě byla 24 minut. Při teplotě retorty 900 °C byl za ustáleného stavu odtahován pyrolyzní plyn konstantním průtokem 22 dm³.h⁻¹.

Pyrolyzovány byly vzorky hnědého uhlí z dolu Jiří ze Sokolovské hnědouhelné pánve a směsné vzorky hnědého uhlí s 30% přídatkem aditiva. Jako aditiva zastupující odpadní polymery byla vybrána odpadní pneu-pryž z Pneucentra Tasy a kopolymer ABS (akryl-

lonitril-butadien-styren) vyráběný pod označením Forsan v podniku Kaučuk Kralupy nad Vltavou. K těmto průmyslově vyráběným polymerům byl, jako kontrastní materiál, zvolen vzorek čisté celulózy od firmy Aldrich Chemical Company, Inc. (Catalog No. 43,523-6). Celulóza je z velké části zastoupena v rostlinných pletivech (tvoří 45 až 65 % sušiny dřevní hmoty [16]) a v našem případě substituovala aditivum z obnovitelného zdroje. Pyrolyzovány byly vzorky o velikosti zrna pod 4 mm. U vzorku uhlí byla pro experimenty použita frakce o velikosti zrna 0,5 – 4 mm. Pneu-pryž byla umleta pomocí nožového mlýnu na částice o průměru < 1 mm a délky < 5 mm. Granule forsanu měly tvar válečků o průměru cca 2 mm a délky mezi 2,5 až 3 mm. Dodaný vzorek čisté celulózy byl ve formě mikrokystalického prášku. Fyzikálně-chemické vlastnosti použitého uhlí a aditiv jsou uvedeny v Tab. 1. Nalezené hodnoty dokládají zcela odlišný charakter vybraných aditiv. Zcela markantní je rozdíl v zastoupení uhlíku, vodíku, ale především kyslíku v použitých vstupních materiálech. Jedním z dílčích cílů experimentů bylo sledovat vlastnosti plynu vzniklého pyrolýzou samotného hnědého uhlí a jeho směsmi s vybranými aditivami.

Tabulka 1 Fyzikálně-chemické parametry uhlí a aditiv

	Technická analýza (% hm.)			Elementární analýza (% daf)					O _s (MJ/kg)
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	N	S _o	O _d	
uhlí Jiří	29,6	7,04	52,28	75,03	4,81	1,22	0,43	18,50	30,56
pneu-pryž	1,20	5,11	68,85	87,70	7,87	0,62	1,37	2,44	40,02
Forsan (ABS)	0,62	1,00	98,29	85,48	8,02	6,18	0,09	0,22	39,69
celulóza	4,38	0,00	94,67	44,44 ^{a)}	6,22 ^{a)}	0,00	0,00	49,34	17,59 ^{a)}

^{a)} vypočteno

3. Výsledky a diskuse

Kontinuální pyrolýza v rotační peci je technologie, která poskytuje pyrolyzní plyn a tuhý zbytek – karbonizát. Složení plynu z pyrolýzy uhlí, resp. směsných vzorků uhlí s 30 % aditiva uvádí Tab. 2. Obsah vyšších uhlovodíků (propanu, propenu a butanu) není v tabulce uveden, jelikož tyto stanovované složky byly v pyrolyzních plynech pod hranici detekce použité chromatografické metody. Analýzy všech získaných plynů byly provedeny na plynovém chromatografu Agilent 6890N s plameno-ionizační detekcí (FID) pro stanovení obsahu uhlovodíků a s tepelně vodivostní detekcí (TCD) pro stanovení vodíku, oxidů uhlíku a dusíku. V době prováděných experimentů chromatografická metoda neumožňovala stanovení sírných sloučenin v pyrolyzním plynu. V současné době již byl chromato-

graf rozšířen o kolonu GS-Gaspro umožňující stanovení obsahu sulfanu v plynu pomocí tepelně vodivostní detekce (TCD).

Vzniklé dehty v retortě při teplotě 900 °C téměř kvantitativně podlely termickému rozkladu na převážně plynné uhlovodíky s kratšími řetězci, které byly stanoveny plynovou chromatografií. Při této teplotě též vzniklá voda zreagovala s přítomnými produkty karbonizace za vzniku plynných produktů (především oxidů uhlíku a vodíku [13]). BTX nebyly sledovány, a vzhledem k tomu, že při pyrolýze nebyly separovány kapalné produkty, lze předpokládat jejich termický rozklad v retortě společně s ostatními kapalnými uhlovodíky obsaženými v dehtu.

Tabulka 2 Složení pyrolyzního plynu z uhlí Jiří a pyrolýzy směsných vzorků uhlí s 30 % aditiva

Složení vzorku	Složka plynu (% obj.)							Q _s (MJ/m ³)
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	N _{2,r}	CO	CO ₂	
uhlí Jiří	41,54	16,10	1,21	0,18	7,37	24,52	7,77	15,71
uhlí Jiří/pryž	38,89	22,10	1,38	0,21	7,36	19,19	6,56	17,22
uhlí Jiří/ABS	36,01	21,15	1,99	0,28	14,06	16,99	7,24	16,64
uhlí Jiří/celulóza	34,54	14,16	1,48	0,15	7,19	29,32	11,10	14,81

Odlíšné složení pyrolyzního plynu u jednotlivých experimentů je způsobeno především variabilitou chemického složení aditiv, které je uvedeno v Tab. 1. Zřejmě je úměra mezi obsahem kyslíku (O^{daf}) ve vzorku a oxidy uhlíku v pyrolyzním plynu. Obdobně vyšší obsah dusíku (N^{daf}), který je vázán ve struktuře ABS, konvertoval do dusíku (N_{2,r}) obsaženém v pyrolyzním plynu. Poněkud odlišná je redistribuce vodíku. Přestože aditiva charakteru polymerů (ABS, pryž) obsahují výrazně větší množství vodíku (H^{daf} = 7,87 a 8,02 %) než hořlavina uhlí (H^{daf} = 4,81 %), tak v pyrolyzním plynu se obsah vodíku naopak snížil. Logické vysvětlení nacházíme v jeho konverzi na metan stanovený v pyrolyzním plynu (21,15 a 22,10 % obj.). V retortě, při teplotě 900 °C, dochází k termickému rozkladu kapalných i vyšších plynných uhlovodíků na uhlovodíky s kratšími řetězci, což dokládá absence uhlovodíků se třemi a čtyřmi atomy uhlíku v molekule v pyrolyzním plynu. Teplota 900 °C je však příliš nízká pro dokonalý rozklad veškerých uhlovodíků přítomných v paroplynové směsi na vodík a pyrolytický uhlík. Červinka [17] uvádí, že pyrolýza methanu na saze a vodík vyžaduje teplotu elektrického oblouku (1200 až 1500 °C). Nedostatečné množství energie potřebné pro štěpení C-H vazeb v molekule methanu při teplotě 900 °C je tedy příčinou nárůstu obsahu methanu v pyrolyzním plynu při zpracování směsných vzorků uhlí/ABS a uhlí/pryž. Vyšší obsah methanu má pozitivní vliv na hodnotu spalného tepla plynu. Pyrolýzou vzorků polymerního charakteru (tj. s přidávkou ABS, resp. pryže) získáme v obou případech podobný, energeticky dobře využitelný plyn. Hodnota

spalného tepla je dokonce vyšší než spalné teplo plynu z pyrolýzy samotného uhlí. Naopak pyrolyzní plyn ze směsného vzorku uhlí/celulóza má spalné teplo nižší než plyn vzniklý pyrolýzou samotného uhlí. Jeho složení jej předurčuje pro otopné účely.

Vedle pyrolyzního plynu získáváme tuhý produkt – karbonizát. Tab. 3 dokládá stupeň odplynění pyrolyzovaného vzorku a obsah popela v tuhém produktu. Stupeň odplynění je charakteristický pro karbonizát z rotační pece a dobře koresponduje s hodnotami prchavé hořlaviny v produktech již dříve získaných pyrolýzou směsného vzorku hnědého uhlí z dolu ČSA s odpadní pryží [18].

Tabulka 3 Prchavá hořlavina a obsah popela v karbonizátu (%)

karbonizát ze vzorku	V ^{daf}	A ^d
uhlí Jiří	4,22	14,6
uhlí Jiří/pryž	3,79	13,9
uhlí Jiří/ABS	4,10	14,4
uhlí Jiří/celulóza	3,74	14,5

Lze konstatovat, že ve všech případech získáváme tuhý produkt se zbytkovou hodnotou prchavé hořlaviny kolem 4 % a obsahem popela cca 14 %, nezávisle na druhu použitého aditiva.

U všech karbonizátů byla dále zjišťována jejich reaktivita s vodní parou a oxidem uhličitým. Vzorky byly zplyňovány na modifikované aparatuře pro termickou

analýzu. Rychlost zplynění vzorku je charakterizována relativním úbytkem hmotnosti za minutu. Při teplotě 900 °C byla separátně stanovena rychlost zplynění vodní parou a oxidem uhličitým. Výsledky jsou přehledně uspořádány v Tab. 4.

Tabulka 4 Rychlosti zplynění vodní parou a oxidem uhličitým

karbonizát ze vzorku	rychlost zplynění (min ⁻¹)	
	H ₂ O	CO ₂
uhlí Jiří	0,151	0,053
uhlí Jiří/pryž	0,089	0,037
uhlí Jiří/ABS	0,122	0,037
uhlí Jiří/celulóza	0,130	0,051

Naměřené hodnoty dokládají, že použitá aditiva mají ve všech případech negativní vliv na rychlost zplynění tuhého produktu. Aditiva charakteru polymerů (pneu-pryž, ABS) zpomalují reaktivitu karbonizátu výrazněji než celulóza. Snížení reaktivity se nejvíce projevilo u vzorku vzniklého ze směsi uhlí/pryž při zplynění vodní parou. Porovnáním reaktivit tuhých produktů k oběma zplyňovacím mediím je evidentní, že rychlost zplynění vodní parou je cca 3krát vyšší, než rychlost zplynění oxidem uhličitým. Uplatněním technologie zplynění karbonizátu vodní parou získáme plyn se značným obsahem vodíku, dobře využitelný v chemickém průmyslu i energetice.

4. Závěr

Kontinuální pyrolýza v laboratorní rotační peci je technologie, kterou získáváme tuhý produkt (karbonizát) a pyrolyzní plyn.

Aditiva polymerního charakteru zvyšují hodnotu spalného tepla pyrolyzního plynu.

Reaktivita tuhého produktu je výrazně vyšší při zplynění vodní parou než při zplyňování oxidem uhličitým.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury ČR při řešení projektu č. 105/07/1407 a Výzkumného záměru AVOZ 30460519.

Literatura

1. Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2010, kapitola Odpady, p.89 - 124 (2011).
[http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/\\$pid/CENMJG45KYBJ/\\$FILE/final_pdf_10.pdf](http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/$pid/CENMJG45KYBJ/$FILE/final_pdf_10.pdf)
2. Gemrich J.: Komplexní pohled na Solid Recovered Fuels normalizace, legislativa, emise skleníkových plynů,
http://svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/sd2006-prednaska-ing_gemrich-solid_recovered_fuels.pdf (2006), staženo 23.února 2011

3. Současná paliva v cementářském průmyslu, Mimořádná příloha časopisu Odpadové fórum, České ekologické manažerské centrum, Praha 2009, Vydavatel a sídlo redakce: České ekologické manažerské centrum, Jevanská 12, 100 31 Praha 10 (2009).
4. Dufour A., Girods P., Masson E., Rogaume Y., Zoulalian A.: Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. *Int. J. Hydrogen Energy*, *34*, 1726 (2009).
5. Zhang L., Xu S., Zhao W., Liu S.: Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor. *Fuel*, *86*, 353 (2007).
6. Siddiqui M., Redhwi H.: Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Proces. Tech.*, *90*, 545 (2009).
7. Buchtele J., Roubíček V., Burdová O.: Co-processing – Co-pyrolysis of coal with organic wastes. *Acta Montana IRSM AS CR, Ser. B, No.8 (110)*, 29 (1998).
8. Bičáková O.: Kopyrolýza uhlí s tuhými organickými odpadními látkami. *Doktorská disertační práce, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, FTOP, VŠCHT Praha (2001)*.
9. Walendziewski J.: Continuous flow cracking of waste plastics. *Fuel Proces. Tech.* *86*, 1265 (2005).
10. Kříž V., Brožová Z.: Co-pyrolysis of coal/waste polymers mixtures; *Acta Geodyn. Geomater.*, *Vol.4 (146)*, 39 (2007).
11. Kříž V.: Dynamic model of coal/organic wastes pyrolysis; *Acta Research Reports, No.16*, 39 (2007).
12. Kříž V., Brožová Z., Příbyl O., Sýkorová I.: Possibility of obtaining hydrogen from coal/waste-tyre mixture. *Fuel Proces. Tech.* *89*, 1069 (2008).
13. Straka P., Kříž V.: Hydrogen production by two-stage co-pyrolysis of bituminous coal-polymers mixtures. *Acta Geodyn. Geomater.*, *Vol.5 (149)*, 77 (2008).
14. Kříž V., Bičáková O.: Hydrogen from the Two-Stage Pyrolysis of Bituminous Coal/Waste Plastics Mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy*, Accepted, In print, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.136
15. Bičáková O., Straka P.: The resources and methods of hydrogen production. *Acta Geodyn. Geomater.*, *Vol.7 (158)*, 175 (2010).
16. Bouška V.: *Geochemie uhlí. Academia, Praha (1977)*.
17. Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Organická chemie. SNTL Praha (1980)*.
18. Holcová, P.: *Karbonizát ze směsi hnědého uhlí a odpadní pryže. Degree thesis, FMMI VŠB-TU Ostrava, Ostrava pp.59 (2004)*.

Summary***Bičáková O., Kříž V., Náhunková J.****Institute of Rock Structure and Mechanics v.v.i., AS
CR, Prague**Continuous pyrolysis of carbonaceous materials with
model gasification of the solid product*

Samples of lignite from Jiří Mine in Sokolov Basin, alone and mixed samples of coal with a 30 % addition of variantly waste tire-rubber, Forsan (ABS) and

cellulose were pyrolyzed at a temperature of 900 °C on a laboratory model rotary kiln, with the throughput being 100 gph. The influence of the additive on the composition of the pyrolytic gas was observed. By means of thermal analysis, the rate of gasification of the solid product by steam and carbon dioxide was studied, both at a temperature of 900 °C.

Keywords: rotary kiln, pyrolysis, coal, waste rubber, ABS, cellulose, gasification