

AKTIVACE TUHÝCH ZBYTKŮ ZE VSÁDKOVÉ PYROLÝZY PNEUMATIK

Marek Staf^a, Běla Ondrová^a, Vít Šrámek^{a, b}

^aÚstav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

^bÚstav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6
e-mail: marek.staf@vscht.cz

Príspevek se věnuje dvoustupňovému procesu termického zpracování drti z odpadních pneumatik za účelem získání uhlíkatého adsorbentu. V prvním stupni probíhala pyrolýza v retortové aparatuře, která při teplotách 600 a 800 °C poskytovala vůči navážce cca 43 % tuhého zbytku, 41 % kondenzátu a 16 % plynu. Hmotnostní bilance byla nezávisle na retortové aparatuře potvrzena metodou TGA. V kapalném produktu byly metodou GC-MS identifikovány: n-alkany, mono- až trialkylované benzeny, cykloalkeny, vyšší alkoholy, ethery, acetáty a alifatické i aromatické thioly. Hlavními složkami kondenzátů byly z 50 % n-alkany a z více než 25 % alkylované benzeny. Oddělené pyrolýzní plyny obsahovaly dle GC-TCD-FID devět hlavních složek s objemovým zlomkem > 1 %. Z těchto majoritních složek byl nejvíce zastoupen methan, jehož objemové zlomky se blížily 30 %. Dalšími významnými složkami byly v sestupném pořadí: vodík (20,2 a 20,8 %), oxid uhlíčitý (8,9 %), ethan (8,5 %) a ethen (7,0 %). Plyn může být díky spalnému teplu 44 – 45 MJ.m⁻³ s výhodou využíván energeticky, avšak se zřetelem na vysoký obsah síry. Tuhé zbytky byly v samostatné aparatuře podrobeny aktivaci za použití vodní páry. Aktivací se podařilo zvýšit specifický povrch (BET) pyrolýzních zbytků z velmi malé výchozí hodnoty < 59 m².g⁻¹ až na maximálních 337 m².g⁻¹. Tento výsledek ale na rozdíl od referenčního vzorku připraveného z tvrdého dřeva vyžadoval ostřejší podmínky, konkrétně 900 °C kombinovaných s dobou působení páry 60 min. Kombinace nižší ze zvolených teplot pyrolýzy a vyšší teploty aktivace vedla k lepším výsledkům než opačné nastavení. Jak surové pyrolýzní zbytky, tak i získané aktivované produkty byly výrazně mezoporézní a v jejich struktuře převládaly póry o průměru 20 – 80 nm. Pyrolýzní zbytky měly před aktivací podíl těchto pórů vždy alespoň 60 %, přičemž aktivace jejich zastoupení dále zvýšila až na 81 %. Takto výrazné zastoupení mezopórů 20–80 nm napovídá, že by materiál mohl být vhodný pro další zušlechťovací krok v podobě mokré impregnace.

Klíčová slova: vsádkový pyrolýzér, pneumatiky, hmotnostní bilance, pára, specifický povrch

Došlo 17. 05. 2022, přijato 09. 08. 2022

1. Úvod

Pneumatiky představují z hlediska materiálové recyklace výzvu, neboť jsou tvořené kromě elastomeru, který reprezentuje 60 – 65 % jejich hmotnosti, větším počtem přísad. Z nich je třeba zmínit saze mající funkci plnidla, fenoly a vosky fungující jako antidegradanty, dále změkčovadla, vulkanizační činidla představovaná sírou či organickými peroxidy a v neposlední řadě akcelerátory síťování v podobě ZnO a kyseliny stearové [1].

Pyrolýza je více autory zmiňována jako nejvhodnější přístup, jak problémy se zpracováním odpadních pneumatik řešit [1-3]. Kupříkladu některé studie uvádějí, že síra pouze omezeně přechází do pyrolýzního kondenzátu a plynu a převážně zůstává fixována v tuhém zbytku, což je zejména pro využití kapalin výhodné [4]. V praxi bývají nejčastěji užívány teploty 400 – 700 °C, které jsou dostatečné pro přerušování křížových vazeb mezi uhlíkovými atomy ve struktuře [5]. Rozšíření pyrolýzy pneumatik však dosud brání několik faktorů, zejména absence širšího trhu pro kapalně a plynné produkty [1, 6].

Obecně platný model průběhu pyrolýzy pneumatik a vlastností jejich produktů neexistuje z důvodu proměnlivých vlastností vstupní suroviny a z důvodu závislosti průběhu pyrolýzy na jejich podmínkách. Složení odpadních pneumatik a tím i pyrolýzních produktů je závislé na jejich typu (pro osobní nebo nákladní automobily a pro

motocykly), značce i stáří [1,7,8]. Kyari a kol. poukázali na velké rozdíly ve výhřevnosti plynů v rozmezí 29,9 - 42,1 MJ.m⁻³ produkovaných pyrolýzou sedmi různých značek pneumatik. Ucar a kol. uvádějí kromě různých výtěžků produktů též výrazné rozdíly v obsahu aromatických a síry v kondenzátech získaných z pneumatik osobních a nákladních automobilů [9].

Z procesních podmínek hraje zásadní roli teplota. Dle publikovaných studií je minimální teplota zajišťující úplnou konverzi na produkty 500 °C při atmosférickém tlaku [9-11]. Rodríguez a kol. uvádějí, že při teplotách pod 500 °C setrvávají významná rezidua elastomerů v tuhém zbytku [12]. Výrazně vyšší teplota zase vede k navýšení výtěžku zbytku na úkor kondenzátu [1]. Li a kol. ve svých studiích zmiňují vliv vyšší teploty na růst aromatických kondenzátů na úkor sloučenin alifatických, a to již při zvýšení teploty ze 450 na 600 °C [13]. Rostoucí teplota v rozsahu 450 – 900 °C podle některých studií negativní vliv na výhřevnost tuhého zbytku, ale v podstatě žádný na specifický povrch (stanovený metodou BET), který se pohybuje v rozmezí 61 – 89 m².g⁻¹ [6,13].

Volba procesního tlaku má rovněž vliv na parametry produktů. Dle Buekense způsobuje zvýšení tlaku vyšší viskozitu kondenzátu [14]. Naproti tomu vakuová pyrolýza jednak zvyšuje výtěžek kapalně fáze a též zvyšuje specifický povrch zbytku tím, že brání zauhlikování pórů [13,15,16].

Dalším významným faktorem ovlivňujícím produkty je rychlost ohřevu, která mimo jiné posouvá teplotu začátku a konce uvolňování volatilních látek. Zvýšení rychlosti ohřevu dále působí jejich kumulativní uvolňování, které v případě, že nedojde zároveň ke zkrácení doby zdržení, vede k vyšší tvorbě plynu na úkor kondenzátu [17]. Z tohoto důvodu někteří autoři doporučují užívat regulovaný průtok inertního plynu. Se zvyšováním průtoku dosahovali vyšších výtěžků kondenzátu a naopak snižováním upřednostňovali plynné produkty [8].

Zatímco kapalné produkty lze podrobit rafinaci a plyn využít energeticky, problematickým produktem zůstávají tuhé zbytky. Byly snahy vrátit je zpět do výrobního cyklu pneumatik jako zdroj sazí. Obsah popela v nich však zhoršuje zpevňující vlastnosti nových pneumatik [1]. Je proto nutné hledat pro zbytky i jiné využití.

Kromě diskutabilního užití pyrolýzních zbytků při výrobě nových pneumatik se řada autorů přiklání k jejich využití k výrobě sorbentů. V publikovaných studiích převažuje aktivace parou nebo CO₂. Výsledky procesu vždy silně závisely na parametrech tuhých zbytků, teplotě aktivace, aktivačním médiu a době zdržení. Např. již v historii Ogasawara a kol. dosáhli aktivací parou v He při 900 °C a době zdržení 1 h specifického povrchu 1 260 m².g⁻¹, ovšem se ztrátou 91 % vůči výchozí pneumatice [18]. Murillo a kol. popisují, že lze docílit při kratším čase aktivace ztrátu 40 % a výsledný povrch 607 m².g⁻¹ [19]. Jiná studie popisuje vznik aktivního uhlí s povrchem 1 031 m².g⁻¹ při velmi dlouhé aktivační době 3 h [5] atd.

Z literárních pramenů je zřejmé, že jedinou možností, jak získat relevantní informace o produktech pyrolýzy a následné aktivace dané konkrétní suroviny, je jejich experimentální stanovení.

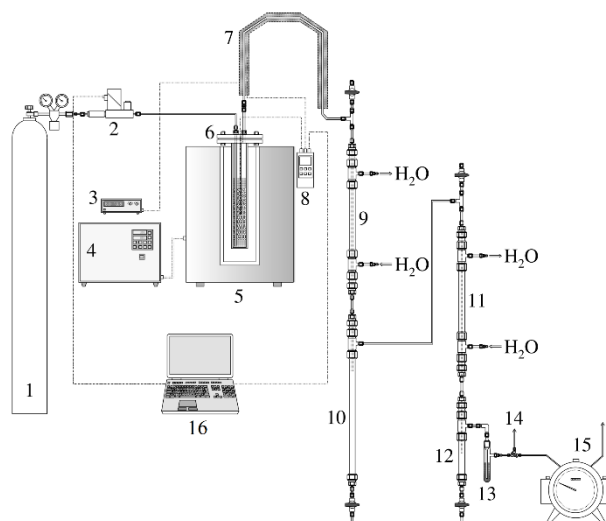
Cílem experimentů bylo ověřit, jaké velikosti a skladby pórů lze dosáhnout u pyrolýzních zbytků z pneumatik dodávaných průmyslovému partnerovi projektu v ČR, pokud se k aktivaci použije vodní pára za podmínek podobných těmž zpracování dřevní biomasy. Především z environmentálních důvodů nebyla uvažována aktivace chemickou cestou.

2. Experimentální část

2.1. Použité přístroje a metody

Cíle experimentů bylo dosaženo pomocí dvou nezávislých laboratorních aparatur, konkrétně vsádkové pyrolýzní aparatury a rovněž vsádkové aparatury aktivační. Přes rozdílný účel použití měla obě zařízení velmi podobný design a některé jejich klíčové prvky byly zcela identické. Aparatury využívaly stejně konstruované ocelové retorty, resp. reaktory o vnitřním průměru 30 mm a celkové délce 310 mm, zhotovené z nerezové oceli AISI 316Ti, a rovněž koncepčně totožné pece.

Uspořádání pyrolýzní aparatury je ukázáno na obr. 1 a obr. 2. Propojení, uzavírací a regulační armatury byly realizované pomocí rozebíratelných spojů A-LOK (výrobce Parker-Hannifin Corp., USA).

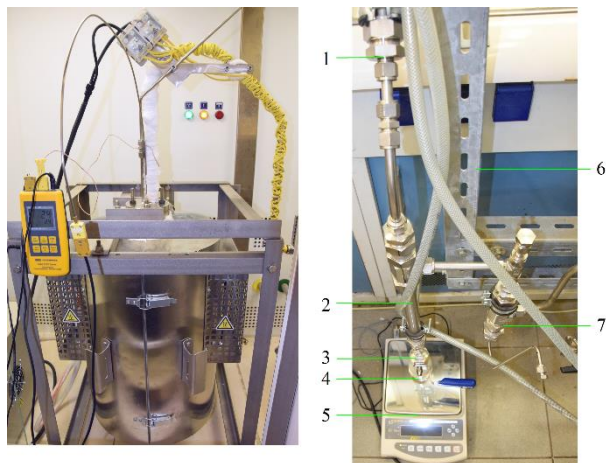


Obr. 1 Laboratorní pyrolýzní aparatura (1 – tlaková láhev s N₂, 2 – průtokoměr/regulátor plynu, 3 – regulátor ohřevu výstupu z retorty, 4 – regulátor ohřevu pece, 5 – válcová pec, 6 – retorta se vzorkem, 7 – vyhřívané potrubí primárního pyrolýzního plynu, 8 – teploměr, 9 – první chladič, 10 – jímka prvního kondenzátu, 11 – druhý chladič, 12 – jímka druhého kondenzátu, 13 – filtr aerosolu, 14 – trojcestný kohout pro vzorkování plynu, 15 – bubnový plynoměr, 16 – PC pro sběr dat)

Fig. 1 Laboratory pyrolysis apparatus (1 – pressure cylinder with N₂, 2 – gas flow meter/controller, 3 – retort outlet heating controller, 4 – oven heating controller, 5 – cylindrical oven, 6 – retort with a sample, 7 – primary pyrolysis gas heating, 8 – thermometer, 9 – primary cooler, 10 – first condensate collector, 11 – secondary cooler, 12 – second condensate collector, 13 – filter capsule, 14 – gas sampling, 15 – gas meter, 16 – PC for data acquisition)

Vrchní plicí příruba retorty se vždy nacházela vně pece a vstup plynu do ní byl realizován v podobě kapiláry o vnitřním průměru 4 mm zavedené těsně nad dno. Výstup plynu měl své ústí v plicí přírubě a měl podstatně větší vnitřní průměr 10 mm. V ose retorty byla umístěna uzavřená jímka termočlánu Ni-NiCr (typ K) připojeného k teploměru/dataloggeru Greisinger GMH 3250 (výrobce GHM Messtechnik GmbH, Německo).

Za účelem inertizace vnitřního prostoru aparatury k ní byla připojena tlaková láhev s dusíkem čistoty 4.0. Průtok plynu byl regulován termickým hmotnostním průtokoměrem EL-FLOW Prestige FG-111BP s elektromagnetickým regulátorem (výrobce Bronkhorst High-Tech B.V., Nizozemsko). Primární pyrolýzní plyn opouštějící retortu byl veden do kondenzátoru prostřednictvím temperovaného potrubí. Ke kondenzaci docházelo dvoustupňově, a to v ocelových kapalinových chladičích provedení „trubka v trubce“. V nich cirkulovala voda chlazená laboratorním termostatem Julabo F34 (výrobce JULABO GmbH, Německo) na 15 °C. Druhý z chladičů hrál ve většině případů pouze roli pojistnou, protože kondenzace nastávala prakticky kvantitativně již v prvním stupni.



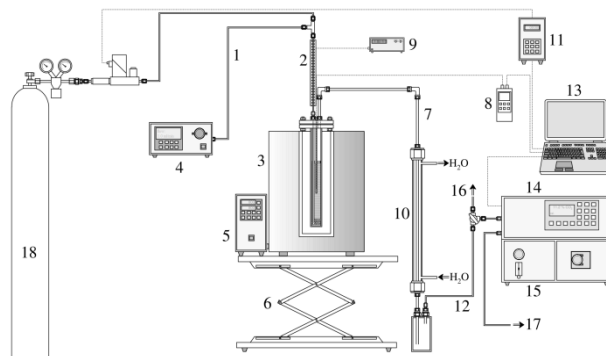
Obr. 2 Detail vyhřívání výstupu z retorty a vyvedení chladiče do jímky pro kontinuální záznam hmotnosti kondenzátu (1 – výstup z prvního chladiče, 2 – ocelový kolektor kondenzátu, 3 – vypouštěcí kulový kohout, 4 – utěsněná nádoba na kondenzát, 5 – váha s možností kontinuálního záznamu hmotnosti, 6 – nosný rám chladičového systému, 7 – výstup na druhý chladič)

Fig. 2 Detail of the heated retort outlet and the condensate drain into the collector for the continuous weighing (1 – primary cooler outlet, 2 – steel condensate collector, 3 – drain ball valve, 4 – sealed condensate container, 5 – balance enabling continuous weight recording, 6 – supporting frame of the cooling system, 7 – output to the secondary cooler)

Kapalně pyrolýzní produkty byly buď shromažďovány ve válcových jímkách umístěných pod chladiči, nebo byly průběžně váženy, jak je ukázáno na fotografii na obr. 2. Permanentní plyny bylo možné buď odebrat do vzorkovacích vaků, nebo byl jejich objem odečítán z bubnového plynoměru představujícího koncový prvek aparatury.

Aktivační aparatura vznikla mírnou přestavbou staršího zařízení užívaného i k jiným účelům, které autoři dříve publikovali [20]. Vzorek aktivovaného materiálu se umísťoval do svislého reaktoru shodného provedení i dimenzí, jako pyrolýzní retorta. Reaktor byl uchycen ve válcové odporové peci o vnitřním průměru 80 mm a příkonu 3,0 kW, rozebíratelné podél vertikální osy (výrobce Clasic CZ s.r.o., ČR). Uspořádání aparatury je patrné z obr. 3, její celkový vzhled je zachycen na dvojici fotografií na obr. 4 a detail reaktoru na obr. 5.

Aktivace probíhala v atmosféře dusíku čistoty 4.0 přiváděného z tlakové láhve přes termický hmotnostní průtokoměr s elektromagnetickým regulátorem stejného typu jako v případě pyrolýzéry. Před vstupem do reaktoru byla do proudu plynu injektována destilovaná voda pomocí vysokotlakého dávkovacího čerpadla Delta-Chrom SDS020 (výrobce Watrex Praha, s.r.o., ČR). Směs postupovala kapilárou externě ohřívanou pomocí odporové spirály na 200 °C, přičemž docházelo k tvorbě víceméně syté páry. V této formě bylo aktivací médium přivedeno přírubou do prostoru reaktoru vytemperovaného na teplotu aktivace.



Obr. 3 Aktivační aparatura (1 – vstupní kapilára vody, 2 – předehřev vstupu, 3 – pec, 4 – dávkovací čerpadlo vody, 5 – regulátor pece, 6 – nůžkový zvedák pece, 7 – výstupní potrubí z reaktoru, 8 – teploměr/datalogger, 9 – regulátor předehřevu, 10 – vodní chladič, 11 – řídicí jednotka průtokoměru/regulátoru plynu, 12 – výstup plynu do analyzátoru, 13 – PC pro záznam dat, 14 – analyzátor plynu, 15 – vymražovací a filtrační jednotka analyzátoru, 16 – odfuk přetlaku, 17 – výstup plynu do digestoře, 18 – tlaková láhev s dusíkem)

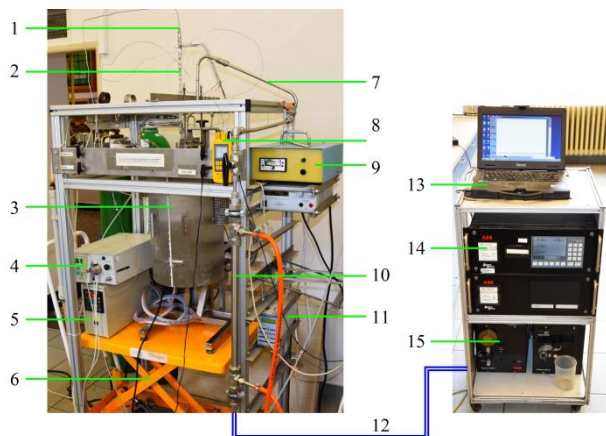
Fig. 3 Activation apparatus (1 – water inlet capillary, 2 – inlet preheating, 3 – oven, 4 – dosing pump, 5 – oven controller, 6 – scissor lift, 7 – reactor outlet pipe, 8 – thermometer/datalogger, 9 – preheat controller, 10 – water cooler, 11 – gas flow meter controlling unit, 12 – gas outlet to the analyser, 13 – PC for data acquisition, 14 – gas analyser, 15 – chilling and filtering unit of the analyser, 16 – overpressure exhaust, 17 – gas outlet to the fume hood, 18 – pressure cylinder with nitrogen)

K přehřátí páry docházelo průchodem kapilárou o vnitřním průměru 4,0 mm vedenou vnitřkem reaktoru na jeho patu, kde byla pára rozváděna perforací ve stěně kapiláry do vrstvy vzorku.

Teplota v geometrickém středu vrstvy vzorku byla spolu s teplotou vstupní kapiláry dopravující páru kontinuálně měřena termočlánky Ni-NiCr (typ K) zapojenými do dvoukanalového teploměru/dataloggeru opět shodného typu jako v případě pyrolýzéry. Zplodiny aktivacího procesu byly vyváděny otvorem v plnicí přírubě a dále potrubím o vnitřním průměru 10,0 mm. V průběhu aktivace byl vzorek chráněn proti nežádoucímu úletu vrstvou křemenné vaty umístěvané pod ocelový perforovaný terčík (viz obr. 5 vpravo).

Z plynu opouštějícího reaktor byla kondenzací odstraňována vodní pára, a to průchodem přes trubkový protiproudý chladič užívající kohoutkovou vodu. Poté plyn směřoval do analyzátoru Advance Optima Uras 14/Caldos 17 (výrobce ABB Ltd., Švýcarsko) zobrazujícího objemové zlomky CO, CO₂, CH₄ a H₂. Kontinuální sledování vývinu uvedených komponent sloužilo ke kontrole aktivacího procesu.

Experimentální podmínky byly voleny na základě zkušeností z předchozího výzkumu zaměřeného na biomasu. To platilo pro pyrolýzu i následnou aktivaci [21]. Nejdůležitější podmínky používané při obou procesech jsou shrnuté v tab. 1.



Obr. 4 Aktivační aparatura v chodu (1 – vstupní kapilára vody, 2 – přehřev vstupu, 3 – pec, 4 – dávkovací čerpadlo vody, 5 – regulátor pece, 6 – nůžkový zvedák pece, 7 – výstupní potrubí z reaktoru, 8 – teploměr/datalogger, 9 – regulátor přehřevu, 10 – vodní chladič, 11 – řídicí jednotka průtokoměru/regulátoru plynu, 12 – výstup plynu do analyzátoru, 13 – PC pro záznam dat, 14 – analyzátor plynu, 15 – vymrazovací a filtrační jednotka analyzátoru)

Fig. 4 Activation apparatus in operation (1 – water inlet capillary, 2 – inlet preheating, 3 – oven, 4 – dosing pump, 5 – oven controller, 6 – scissor lift, 7 – reactor outlet pipe, 8 – thermometer/datalogger, 9 – preheat controller, 10 – water cooler, 11 – gas flow meter controlling unit, 12 – gas outlet to the analyser, 13 – PC for data acquisition, 14 – gas analyser, 15 – chilling and filtering unit of the analyser)



Obr. 5 Detail aktivačního reaktoru (vlevo – umístění v peci, vpravo – průřez)

Fig. 5 Detail of the activation reactor (left – mounting in the oven, right – cross section)

Při pyrolýze byla navážka vzorku volně vsypána na dno retorty a po její montáži a zkoušce plynůstnosti proběhla 15 minut trvající inertizace dusíkem. Poté byl přívod dusíku uzavřen a následoval ohřev na jednu z konečných teplot, jejichž rozmezí je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1 Přehled experimentálních podmínek

Tab. 1 Overview of the experimental conditions

Parametr	Jednotka	Hodnota
Vnitřní průměr retorty / reaktoru	mm	30,0
Navážka pro pyrolýzu	g	30,0
Rychlost ohřevu pyrolýzéry	°C·min ⁻¹	10
Konečná teplota pyrolýzy	°C	400 - 800
Průtok inertu při pyrolýze	dm ³ ·min ⁻¹	0
Teplota aktivace	°C	850 a 900
Průtok inertu (N ₂) při aktivaci (293 K, 101,3 kPa)	dm ³ ·min ⁻¹	1,0
Navážka pro aktivaci	g	10,0
Rychlost injektáže vody	cm ³ ·min ⁻¹	1,0
Kontaktní čas vzorku s párou	min	5, 15, 30, 45, 60

Teplotní rozdíl mezi jednotlivými experimenty činil 50 °C. Po dosažení cílové teploty pokračovala pyrolýza za izotermních podmínek, dokud trval vývin plynu nebo kondenzátu. Samovolné chlazení aparatury na laboratorní teplotu bylo opět provázáno průtokem dusíku.

Z důvodu technického řešení aparatury vyžadovala hmotnostní bilance procesu minimálně tři nezávislé testy při každé teplotě. Při prvním probíhal kontinuální záznam hmotnosti kondenzátu s frekvencí 10 s, ovšem bez možnosti sledování vývinu plynu. Při druhém byl kontinuálně zaznamenáván objem plynu a konečně při třetím testu probíhal odběr plynu do vzorkovacích vaků pro následnou analýzu. Při druhém a třetím testu byla rovněž stanovována celková hmotnost získaného kondenzátu. Dále diskutované výsledky hmotnostní bilance jsou aritmetickými průměry vždy šesti opakování za stejných podmínek (2 × 3 testy).

Aktivace sestávala z následujících chronologických kroků. Navážka pyrolýzního zbytku byla umístěna do reaktoru a po jeho instalaci do aparatury a nezbytné zkoušce plynůstnosti byl nastaven průtok dusíku. Na rozdíl od pyrolýzy vyžadovala aktivace trvalý tok inertu po celou dobu testu. Reaktor byl vytemperován na cílovou teplotu. Po jejím dosažení byl zahájen ohřev přívodního potrubí pro páru a poté bylo spuštěno dávkování destilované vody. Proces byl monitorován jednak sledováním a kontinuálním záznamem teploty v reaktoru a jednak sledováním a záznamem uvolňování plynných zplodin reakce s vodní parou. Kromě toho byl trvale sledován odchod vodního kondenzátu do jímky pod chladičem (viz obr. 3, bod 10). Vzhledem k tomu, že kondenzát vznikal téměř po celou dobu aktivace, bylo zřejmé, že řídicím dějem není rychlost dávkování, ale reakce páry se vzorkem.

Po uplynutí požadovaného času bylo zastaveno dávkování vody, ale ohřev pece trval dál až do skončení vývinu plynů. Následovalo ochlazení reaktoru na laboratorní teplotu za stálého průtoku dusíku.

2.2. Analýza suroviny a produktů

Plynné, kapalné a tuhé produkty pyrolýzy a následné aktivace byly podrobovány několika kvalitativním a kvantitativním analýzám.

Před zahájením pyrolýzních testů v retortové aparatuře proběhl screening chování materiálu při ohřevu na vzduchu a v inertní atmosféře N₂. K tomuto účelu sloužil termogravimetrický analyzátor TGA-2000 (výrobce Navas Instruments, USA). Karuselový systém analyzátoru s paralelním měřením více vzorků zajistil opakovatelnost analýzy v rámci jednoho měření.

Produkované kondenzáty byly analyzovány dvěma různými postupy. Identifikace jednotlivých složek probíhala na plynovém chromatografu Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies, USA), vybaveném hmotnostním spektrometrem HP 5973 Mass Selective Detector (výrobce Hewlett Packard, USA). Komponenty byly děleny na kapilární koloně Restek MTX 1, o délce 30 m a vnitřním průměru 0,25 mm s nepolární stacionární fází. Prezentované výsledky je třeba interpretovat jako semikvantitativní.

Destilační rozmezí kondenzátů bylo určeno metodou simulované destilace „Agilent Simulated Distillation“ (SimDis) nahrazující standardní destilační zkoušku s větším objemem vzorku. Simulovaná destilace založená na použití plynové chromatografie s aplikací vnějších uhlovodíkových standardů probíhala dle normy ASTM D2887.

Pyrolýzní plyny jímáné za kondenzátorem do vzorkovacích vaků byly analyzovány plynovým chromatografem Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies, USA) vybaveným náplňovou předkolonkou, trojicí kapilárních kolon a kombinací tepelně-vodivostního (TCD) a plamenového ionizačního detektoru (FID). Celkový obsah síry přítomné v plynu byl stanoven plynovým chromatografem Agilent 7890A s chemiluminiscenčním sirným detektorem (SCD) Agilent 355. K dělení sloužila kapilární kolona Agilent DB-1 délky 30 m a průměru 320 μm.

Organické elementární analýze (OEA) byly podrobeny všechny tuhé materiály vstupní surovinou počínaje a aktivovanými tuhými zbytky konče. Byl používán automatický CHNS-O analyzátor Flash EA1112 (výrobce Thermo Electron Corporation, Nizozemsko) pracující s modifikovanou Dumasovou metodou bleskového spálení vzorku ve spalovací komoře předeřáté na 900 – 1000 °C s následnou injektáží kyslíku. Plynné produkty spálení jsou analyzovány chromatograficky s použitím TCD.

Prvkové složení popela zajistil na semikvantitativní úrovni rentgenový fluorescenční spektrometr ARL 9400 XP+ (výrobce: Thermo Fisher Scientific, USA).

Zcela zásadní pro tuto studii bylo ovšem stanovení porézních vlastností tuhých zbytků před a po aktivaci. Specifický povrch, celkový objem pórů a distribuce velikosti pórů byly měřeny automatickým volumetrickým analyzátozem Coulter SA 3100 (výrobce: Beckman Coulter, Inc., USA) s vyhodnocením metodami BET a BJH. Před měřením byly vzorky vždy odplyňovány při teplotě 150 °C.

2.3. Testovaný materiál

Do experimentů byl zahrnut jediný materiál reprezentovaný průmyslově zpracovaným granulátem odpadních pneumatik s deklarovaným obsahem pouze přírodního kaučuku. Surovina nebyla zvolena náhodně, ale pocházela od prověřeného dodavatele vzešlého z výběrového řízení organizovaného průmyslovým partnerem projektu. Dodavatel zajišťuje stabilní fyzikálně-chemické vlastnosti granulátu (mimo jiné absenci halogenovaných elastomerů). Základní parametry suroviny shrnuté v tab. 2 se zakládají na vlastních analýzách provedených VŠCHT Praha.

Tab. 2 Základní vlastnosti vstupní suroviny
Tab. 2 Basic properties of the input raw material

Parametr	Jednotka	Hodnota
Frakce částic	mm	0,4 – 0,8
Sypná hmotnost	g·cm ⁻³	0,39
Hmotnostní zlomek vlhkosti	%	0,15
Hmotnostní zlomek popela	%	5,10
Prvkové složení suroviny (hmotnostně dle OEA):		
C	%	73,6
H	%	6,7
N	%	0,3
S	%	1,9
Prvkové složení popela (hmotnostně dle XRF):		
Al	%	1,90
Ca	%	4,37
Co	%	0,73
Fe	%	0,77
K	%	1,37
Mg	%	1,16
P	%	0,61
S	%	4,08
Si	%	21,93
Zn	%	62,70

Obsah C zjištěný dle OEA byl relativně vysoký a obsah popela naproti tomu nízký. Vzorek proto představoval zajímavý materiál pro možnou přípravu uhlíkatých adsorbentů. Tab. 2 ukazuje mj. i výsledky XRF analýzy popela. Výsledky analýzy byly normalizovány na 100 %, přičemž nezahrnovaly kyslík. Z XRF plyne, že více než 99,6 % hmotnosti popela bylo tvořeno deseti prvky. Z nich dominantní byl Zn pocházející z výroby polymeru. V pořadí druhým majoritním prvkem byl Si, následovaný s odstupem Ca. Rovněž síra byla přítomna relativně výrazně.

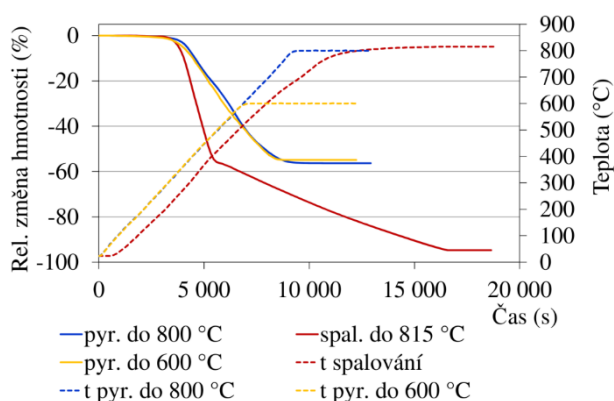
3. Výsledky a diskuse

3.1. Termogravimetrie

Měření TGA probíhalo za atmosférického tlaku v prostředí vzduchu nebo dusíku čistoty 4.0, a to vždy

s lineárním růstem teploty $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Po dosažení jedné ze tří nastavovaných cílových teplot pokračovalo měření za izotermních podmínek do zaznamenání konstantní hmotnosti vzorku. Při spalování byla aplikována cílová teplota $815\text{ }^{\circ}\text{C}$ užívaná při stanovování popela tuhých alternativních paliv dle postupu B uvedeného v normě ČSN EN ISO 21656. Pro testy v atmosféře dusíku byly používány teploty 600 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, které posléze v retortové aparatuře sloužily k přípravě materiálu pro aktivace.

Průběhy křivek hmotnostních změn byly zpracovány do jediného srovnávacího grafu na obr. 6, kde jsou vyneseny proti časové ose. Pro každý ze tří výše uvedených testů je graf doplněn též křivkami okamžité teploty v peci TGA přístroje. Každý z testů byl proveden čtyřikrát, přičemž byla dosažena prakticky úplná shoda. Z tohoto důvodu nejsou křivky z opakovaných měření v grafu zakreslené.



Obr. 6 Průběh rozkladu vzorku při termogravimetrické analýze

Fig. 6 Course of the sample decomposition during thermogravimetric analysis

Vyhodnocením křivek hmotnostních změn vznikly jednak číselné údaje o obsahu vlhkosti a popela zahrnuté v tab. 2 a též údaje o průběhu pyrolýzy.

Počátek termické dekompozice při testech v dusíku byl určen z derivovaných křivek hmotnostní změny (DTG), které citlivěji reagují na změnu rychlosti trendu. Je třeba zmínit, že výsledky TGA a pyrolýzy v retortě se velmi dobře shodovaly a byly vzájemně kompatibilní. Počátek pyrolýzy spojený se signifikantní hmotnostní změnou byl detekovatelný v rozsahu $289 - 312\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při pyrolýze pneumatik probíhala hmotnostní změna pomalu a končila až po dosažení cílové teploty.

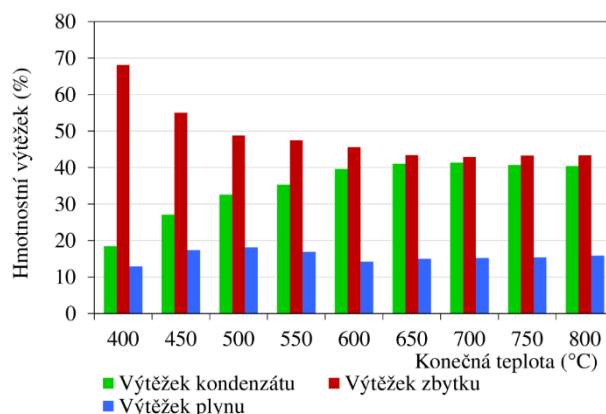
Výtěžky pyrolýzního zbytku ve výši $45,1\%$, resp. $43,7\%$ pro každou z testovaných teplot byly též ve shodě s retortovou aparaturou.

Na obr. 6 je patrné, že při měření se vzduchem byl pokles hmotnosti v počáteční fázi strmější, než při měření v dusíku. Při dosažení teploty cca $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ se změnila směrnice křivky úbytku hmotnosti. Lze předpokládat, že v dané chvíli končilo dominantní vyhořívání prchavé hořlaviny a začalo spalování fixního uhlíku. V případě oxidující atmosféry probíhaly pravděpodobně společně pyrolýzní, zplyňovací a spalovací procesy. Přístroj

TGA-2000 však neumožňuje provádět diferenční termickou analýzu (DTA), která by předpoklad potvrdila.

3.2. Bilance pyrolýzy

Výsledky pyrolýzních testů prováděných v rozmezí nastavených teplot $400 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou shrnuté formou sloupcového grafu na obr. 7. Hodnoty v něm zobrazené reprezentují hmotnosti příslušných produktů vztažené na navážku suroviny. Z odstavců věnovaných technickému řešení aparatury je zřejmé, že hmotnostní výtěžky tuhého zbytku a kondenzátu byly určovány přímo, zatímco u pyrolýzního plynu byl zaznamenáván jeho objem. Z tohoto důvodu byly před konstrukcí grafu výtěžky plynu přepočítány na základě jeho chromatografické analýzy. Ta je nicméně diskutována níže v samostatné kapitole, stejně jako rozbor kapalné fáze. Směrodatné odchylky se v případě hmotnostních výtěžků tuhého zbytku pohybovaly v rozmezí $0,18 - 0,37\%$ a kondenzátu v intervalu $0,14 - 0,26\%$. U plynu byly z důvodu nepřímého postupu stanovení hmotnostního výtěžku mírně vyšší, a to $0,25 - 0,54\%$. S ohledem na malé hodnoty směrodatných odchylek nejsou chybové úsečky na obr. 7 uváděny.



Obr. 7 Výtěžky pyrolýzních testů
Fig. 7 Yields of the pyrolysis tests

Na grafu na obr. 7 jsou patrné určité trendy. Při libovolné teplotě pyrolýzy byl hlavním produktem tuhý zbytek následovaný kondenzátem a až s velkým odstupem pyrolýzním plynem. S ohledem na zamýšlené přetvoření zbytků na adsorbenty však tato vlastnost suroviny nebyla překážkou.

Výtěžek zbytku se postupně snižoval na úkor kondenzátu, a to v rozmezí konečných teplot $400 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Od této teploty výše se pohyboval na víceméně stabilní úrovni $42,9 - 43,4\%$. Hmotnostní výtěžek kondenzátu kulminoval při testu do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ na hodnotě $41,3\%$. Poté se mírně snižoval ve prospěch těkavějších složek zůstávajících v plynné fázi.

Maximální hmotnostní výtěžek plynu byl dosažen při testu do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a činil $18,1\%$. Změny objemového výtěžku plynu ovšem nekorelovaly se změnami výtěžku hmotnostního. Důvodem je, že při nižších teplotách pyrolýzy poněkud více vznikaly těžší složky, zatímco při vyšších teplotách se prosazovala tvorba vodíku.

U všech provedených experimentů byly při bilancích zaznamenávány jisté ztráty. Pohybovaly se v rozmezí 0,4 – 0,6 % a spadaly na vrub dehtových úsad v potrubí, úsad aerosolu ve filtru (viz obr. 1, bod 13) atd.

3.3. Parametry kondenzátů

GC-MS analýze byly podrobeny pouze dva celkové kondenzáty jímány při pyrolýze do 600 °C a 800 °C. V nich bylo identifikováno cca 50 různých složek, které však náležely pouze do sedmi skupin organických látek. Těmito skupinami byly n-alkany, mono- až trialkylované benzeny, cykloalkeny, vyšší alkoholy, ethery, acetáty a thioly (alifatické i aromatické). Přibližně polovinu hmotnosti obou pyrolýzních kondenzátů reprezentovaly n-alkany a více než čtvrtinu alkylované benzeny. Obsah aromatických uhlovodíků při vyšší konečné teplotě pyrolýzy mírně narostl, ale nikoli výrazně. Stalo se tak převážně na úkor n-alkanů. Polycyklické aromatické uhlovodíky ani jejich deriváty však nebyly téměř zjištěny ani při jedné ze zmíněných teplot.

Kromě GC-MS analýzy a HP SimDis byl rozbor rozšířen ještě o prvkové složení s tím, že obsah kyslíku nebyl stanovován, ale pouze dopočítáván. Z elementární analýzy byla vypočtena přibližná hodnota spalného tepla s využitím Mendělejevovy rovnice. Výše komentované základní parametry kondenzátů shrnuje tab. 3.

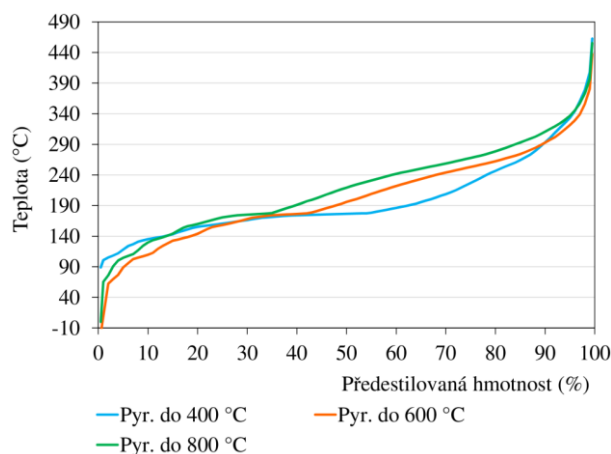
Tab. 3 Shrnutí parametrů kondenzátů pro konečné teploty pyrolýzy 600 a 800 °C

Tab. 3 Summary of the condensates parameters for the final pyrolysis temperatures of 600 and 800 °C

Parametr	Jednotka	Hodnota	
		600 °C	800 °C
Výsledky GC-MS:			
n-alkany (C9 - C27)	%	51,55	47,69
alkylované benzeny	%	24,22	28,56
cykloalkeny	%	7,36	7,46
alkoholy (>C10)	%	1,55	1,41
ethery (>C10)	%	10,84	10,73
acetáty (>C12)	%	1,36	1,23
thioly	%	3,12	2,92
Prvkové složení (hmotnostně dle OEA):			
C	%	76,97	77,54
H	%	14,05	13,81
N	%	0,84	0,72
S	%	0,99	0,85
O (dopočetem)	%	7,15	7,08
Spalné teplo	MJ.kg ⁻¹	44,4	44,3

Z výsledků je patrné, že konečná teplota pyrolýzy v rozsahu 600 – 800 °C měla na spalné teplo kondenzátu jen minimální vliv. Lze konstatovat, že se jednalo o produkt dobře energeticky využitelný, avšak problematický z hlediska zvýšeného obsahu síry.

Výsledky simulované destilace pyrolýzních kondenzátů vyjádřené graficky na obr. 8 lze slovně shrnout takto. Kondenzáty měly velmi široké destilační rozmezí. Jejich tvar svědčí o víceméně rovnoměrném zastoupení organických sloučenin níževroucích i vysokovroucích. Konečná teplota pyrolýzy vyšší než 400 °C působila štěpení některých uhlovodíků a jejich derivátů na kratší řetězce, což se projevilo poklesem teploty počátku destilace. Proti tomuto jevu ale působily jiné rekombinace, které za vysoké pyrolýzní teploty vedly k tvorbě naopak výševroucích složek. To je na destilačních křivkách patrné zejména v jejich střední oblasti, kdy je předestilováno 50 % objemu kondenzátu. Konec destilace nemá jednoznačnou závislost na maximální teplotě pyrolýzy. Pohyboval se v rozmezí cca 440 – 460 °C. Více vypovídající je 90% kvantil, nicméně i ten byl dosahován při relativně vysokých teplotách, neboť ležel v intervalu cca 290 – 310 °C.



Obr. 8 Výsledky simulované destilace pyrolýzních kondenzátů (HP SimDis)

Fig. 8 Results of the pyrolysis condensates simulated distillation (HP SimDis)

Z hlediska dopravy, skladování, či možného energetického i jiného využití kondenzátů je důležitá i znalost hustoty. Hustota pyrolýzních kondenzátů byla stanovována pomocí uzavřeného kapilárního pyknometru v souladu s normou ČSN EN ISO 3838:2004 s tím, že jako referenční teplota bylo zvoleno 20 °C. V rozsahu konečných teplot pyrolýzy 400 – 800 °C byl zjištěn růst hustoty kondenzátů z 856 na 899 kg.m⁻³. Závislost na teplotě pyrolýzy nebyla ovšem lineární. Do teploty 600 °C se hustota zvyšovala jen mírně, a to celkem o 8 kg.m⁻³. Následoval strmější růst a od 750 °C opět stagnace.

3.4. Parametry plynu

Pyrolýzní plyny vznikající při experimentech do 600 °C a do 800 °C byly vždy jímány do jediného vzorkovacího vaku. Dále uvedené parametry se vždy vztahují k celkovému objemu plynu od počátku jeho uvolňování až do konce experimentu.

V plynech bylo metodou GC-TCD-FID kvantifikováno devět hlavních složek, jejichž objemový zlomek

překročil 1 %. Nejvíce zastoupenou sloučeninou v obou plynných směsích byl methan, dosahující objemové zlomky 29,6 a 29,8 %. Následoval vodík (20,2 a 20,8 %), oxid uhličitý (8,9 %), ethan (8,5 %) a ethen (7,0 %).

Spalné teplo vypočtené na základě GC analýzy pro normální tlak a teplotu 20 °C činilo 45,2, resp. 44,4 MJ.m⁻³. Z uvedených údajů vyplývá, že pyrolýza do 800 °C vedla k získání plynu o poněkud menším spalném teple, než proces ukončený při 600 °C. Celkový hmotnostní zlomek síry přítomné v plynu stanovený pomocí GC-SCD činil bez ohledu na konečnou teplotu pyrolýzy 1,4 %. Při případném energetickém využití daného produktu je třeba tuto skutečnost zohlednit.

3.5. Parametry tuhého zbytku

Tuhé zbytky byly v této studii považovány za zájmový produkt. Byla na nich aplikována aktivace parou, jejíž průběh a výsledky jsou diskutovány dále. V tuhých zbytcích nastalo oproti surovině zvýšení hmotnostního zlomku C až na 84,7 % při 800 °C za současného poklesu obsahu H až na 0,5 %. Přes použití vysokých teplot pyrolýzy setrvalo ve zbytcích množství síry. I po pyrolýze do 800 °C činil její hmotnostní zlomek 2,5 %. Pyrolýzou vzrostl obsah popela na max. 11,7 %.

3.6. Průběh aktivace tuhého zbytku

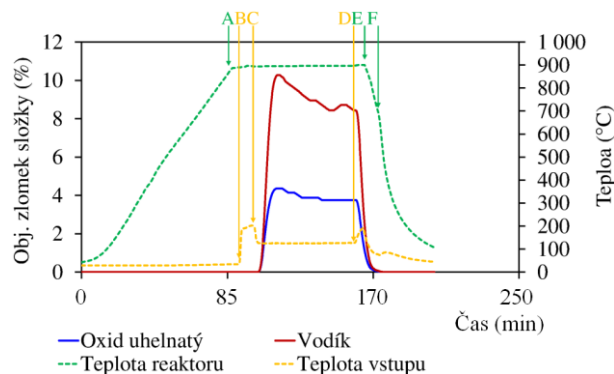
S ohledem na předcházející zkušenosti s aktivací pyrolýzních zbytků pocházejících z různých druhů biomasy podstoupily aktivaci zkoušky pouze vzorky produkované pyrolýzou do 600 a 800 °C. Důvodem byly především obavy z možných zbytkových obsahů dehtu ve vzorcích připravených při nižších teplotách. Dehet by se následně uvolňoval a hrozilo by poškození analyzátoru plynů.

Z hlediska sledování aktivčního děje byly nejvíce relevantní průběhy uvolňování oxidu uhelnatého a vodíku jakožto hlavních produktů zplyňovacích reakcí. Kvůli přehlednosti byly do grafu na obr. 9 demonstrovány průběhy experimentu zaneseny pouze tyto dvě složky.

V průběhu ohřevu vzorku v atmosféře dusíku, tedy před zahájením dávkování páry, nebyl detekován vývin žádného z analyzovaných plynů. Je proto možné se domnívat, že pyrolýzní zbytky byly před aktivací zcela prosté těkavých složek, či složek schopných termického rozkladu. Těmito složkami je míněn především dehet, jehož přítomnost by zejména z toxikologického hlediska byla při manipulaci a skladování materiálu nežádoucí.

V plynu opouštějícím reaktor dominoval vodík, jehož objemové zlomky byly vždy více než dvojnásobné než oxidu uhelnatého a uhličitého. Vzhledem k chemické podstatě aktivčního děje nebyl v plynu prakticky detekován methan.

Při všech testech s dobou dávkování 15 a více minut byl pozorovatelný následující jev projevující se na objemovém zlomku vodíku. Po rychlém nastartování zplyňovacích reakcí došlo ke zvýšení obsahu vodíku na maximální hodnoty. Posléze však jeho obsah v plynu začal pomalu, ale víceméně lineárně klesat.



Obr. 9 Identifikace fází aktivčního procesu vzorku pyrolýzovaného do 600 °C a aktivovaného při 900 °C s dobou dávkování páry 60 min (A – dosažení cílové teploty reaktoru, B – zahájení ohřevu vstupní kapiláry, C – spuštění dávkování vody, D – ukončení dávkování, E – vypnutí pece, F – otevření pláště pece)

Fig. 9 Identification of the activation process phases of the sample pyrolyzed up to 600 °C and activated at 900 °C with a steam dosing time of 60 min (A – reaching the target reactor temperature, B – starting the inlet capillary heating, C – starting the water dosing, D – ending the dosing E – turning off the furnace, F – opening the furnace shell)

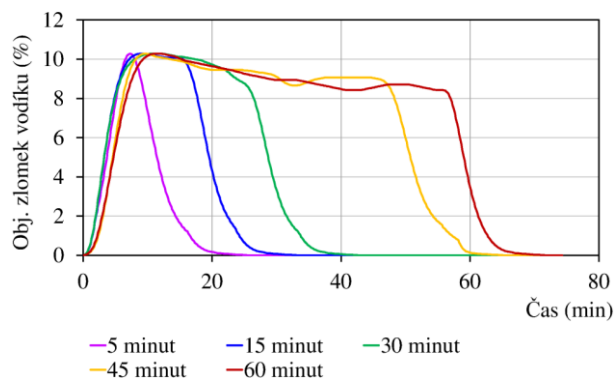
Lze usoudit, že hlavní příčinou tohoto jevu byl postupný růst aromaticity tuhého zbytku a s tím spojený úbytek vodíku schopného se odštěpovat. Obdobný efekt ovšem nastával i v případě CO a CO₂, ale vlivem jejich menších obsahů byl méně výrazný. Toto chování lze na rozdíl od H₂ vysvětlit zhoršující se difúzí páry do nitra částic vzorku. Vyplývá z něj určitý zdroj problémů při snaze docílit lepších výsledků aktivace prodloužením času. Popsaný jev je dobře patrný z grafu na obr. 10 ukazujícího trendy vývinu H₂ při aktivacích vedených za stejných podmínek, aplikovaných na stejný vzorek, ale s různými aktivními časy v rozsahu 5 – 60 min.

3.7. Porézní vlastnosti aktivovaných vzorků

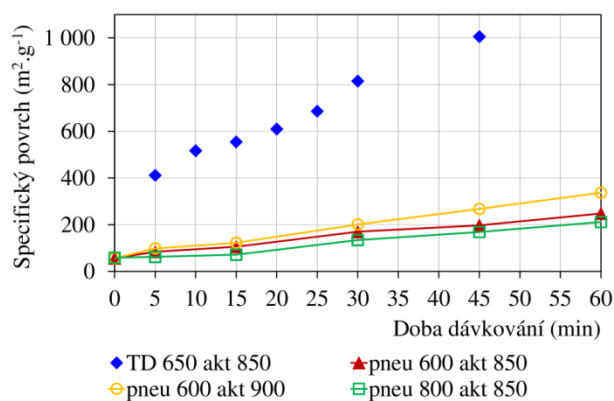
Porézní vlastnosti produktů pyrolýzy a následné aktivace byly zpracovány do čtyř grafů na obr. 11 – 14. V grafech ukazujících závislost specifického povrchu, resp. celkového objemu pórů na době dávkování páry jsou hodnoty uvedené s nulovou dobou dávkování pro neaktivované pyrolýzní zbytky.

Aktivční testy vedly k několika zjištěním vztahujícím se ke specifickému povrchu. S dobou aktivace (resp. s dobou dávkování páry) rostl specifický povrch u všech vzorků víceméně lineárně. Neaktivované pyrolýzní zbytky disponovaly jen malým povrchem, který se od teploty pyrolýzy 550 °C do teploty 800 °C téměř neměnil a setrval v rozmezí 56,5 – 58,6 m².g⁻¹.

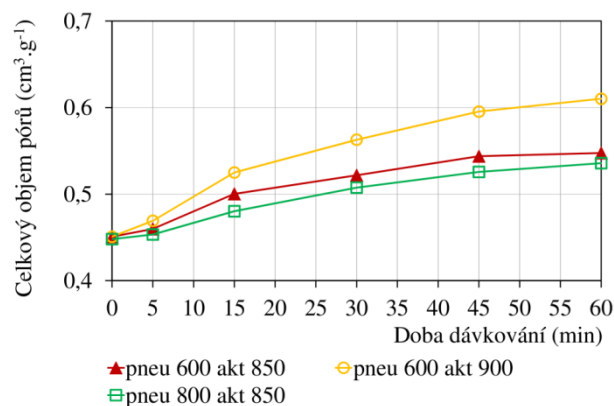
Aktivace s dobou působení páry 5 a 15 min se ukázala být nepřilíš účinná. Nejlepší výsledky byly dosaženy při nejdelším aktivčním čase 60 min, kdy měly produkty povrch v rozsahu 211,6 – 336,9 m².g⁻¹. Kombinace nižší teploty pyrolýzy a vyšší teploty aktivace ale vždy vedla k lepším výsledkům.



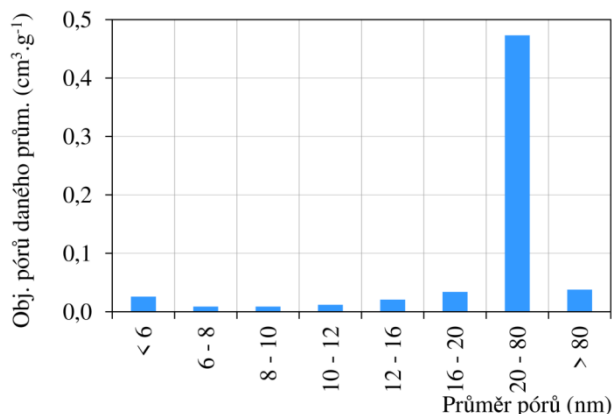
Obr. 10 Pokles vzniku vodíku v průběhu aktivace vzorku při 900 °C předtím pyrolýzovaného do 600 °C
Fig. 10 Decrease in hydrogen formation during activation at 900 °C applied on the sample previously pyrolyzed to 600 °C



Obr. 11 Změny specifického povrchu v závislosti na podmínkách aktivace
Fig. 11 Changes in the specific surface depending on the activation conditions

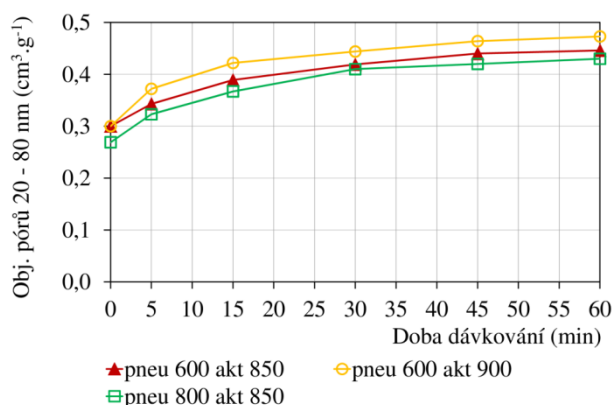


Obr. 12 Změny celkového objemu pórů v závislosti na podmínkách aktivace
Fig. 12 Changes in the specific surface depending on the activation conditions



Obr. 13 Distribuce velikosti pórů vzorku pyrolýzovaného do 600 °C a aktivovaného při 900 °C po dobu 60 min

Fig. 13 Pore size distribution of the sample pyrolyzed up to 600 °C and then activated at 900 °C during 60 min



Obr. 14 Změny objemu pórů o průměru 20 – 80 nm v závislosti na podmínkách aktivace

Fig. 14 Changes in the volume of the pores with the diameter of 20 – 80 nm depending on the activation conditions

Pyrolýza do 800 °C poskytovala zbytky, které vykazovaly zhoršenou reaktivitu vůči vodní páře.

Obecně aktivace pyrolýzních zbytků z pneumatik vedla k podstatně nižším specifickým povrchům, než je běžné za stejných podmínek u biomasy. Toto tvrzení lze doložit na obr. 11 porovnáním s referenčním materiálem, za který byla zvolena směs dubového a bukového dřeva o hmotnostním poměru složek 1:1 (viz vzorek „TD 650 akt 850“). Aktivace pyrolýzního zbytku z tohoto materiálu provedená stejným způsobem za teploty 850 °C a dobou injektáže páry 45 min vedla k produktu s povrchem přes 1 000 m²·g⁻¹. Pneumatiky za stejných podmínek dosáhly v nejlepším případě 268 m²·g⁻¹.

Na základě testů se lze domnívat, že další prodloužení aktivačního času nebo zvýšení aktivační teploty by mohly vést k produktům s větším povrchem. Zda by takové opatření bylo pro praxi efektivní, je předmětem pro další diskusi. Především teplota nad 900 °C je již problematická z hlediska konstrukce aktivačního reaktoru.

Stejně jako u specifického povrchu i celkový objem pórů vykazoval s dobou aktivace rostoucí trendy. Protože se v porovnání se specifickým povrchem nejedná o tak významný parametr, nebylo do grafu na obr. 12 vkládáno srovnání s tvrdým dřevem.

Neaktivované pyrolýzní zbytky vykazovaly celkový objem pórů ve výši $0,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bez ohledu na to, zda vznikly pyrolýzou do 600 nebo 800 °C. Aktivace s kontaktním časem 5 min nevedla k výraznému zvýšení tohoto parametru.

Při všech kontaktních časech u vzorku pyrolyzovaného do 600 °C vedla aktivace k vyšším hodnotám celkového objemu pórů než u vzorku pyrolyzovaného do 800 °C. Vyskytl se tedy stejný efekt jako v případě specifického povrchu. Pozitivní vliv na celkový objem pórů měla i vyšší teplota aktivace. Rozdíl byl výrazný zejména u dlouhých kontaktních časů. Kupříkladu při aktivacím čase 60 min dosáhl vzorek aktivovaný při 850 °C hodnotu $0,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, zatímco vzorek aktivovaný při 900 °C měl celkový objem pórů $0,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Při konstrukci grafů distribuce velikosti pórů nebyly zakreslovány procentuální hodnoty zastoupení pórů, ale objem, který zaujímaly póry daného průměru. Jako příklad je na obr. 13 ukázán sloupcový graf distribuce pórů vzorku s nejvyšším dosaženým povrchem. Jednalo se o vzorek pyrolyzovaný do teploty 600 °C a poté aktivovaný při 900 °C po dobu 60 minut.

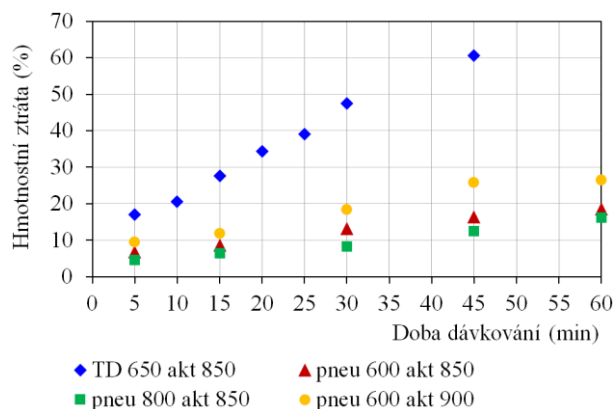
O pyrolýzních zbytcích z pneumatik, stejně jako o produktech jejich aktivace lze konstatovat, že byly výrazně mezoporézní s dominancí pórů o průměru 20 – 80 nm. Jestliže měly pyrolýzní zbytky před aktivací podíl těchto pórů 66,6 a 59,9 %, aktivací se jejich zastoupení ještě zvýšilo na 71 – 81 %. Úsečkový graf na obr. 14 ukazuje, jak se v závislosti na podmínkách aktivace mírně zvyšoval objem zaujímaný póry tohoto rozmezí průměrů. Důvodem trendu byl již diskutovaný růst celkového objemu pórů s prodlužujícím se časem aktivace, který se proporcčně promítl i do pórů 20 – 80 nm.

Naproti tomu póry o průměru < 6 nm, které např. u některých aluminosilikátových sorbentů převažují [22], nebyly u neaktivovaných zbytků detekovány vůbec. Provedením aktivace se jejich zastoupení sice zvýšilo, ale dosažené hodnoty 1 – 4 % nejsou významné. Na základě tohoto zjištění lze vyslovit předpoklad, že získané produkty pravděpodobně nebudou vynikat při fyzikální adsorpci. Na druhou stranu výrazné zastoupení větších pórů by mohlo z produktů činit dobrou platformu pro následnou impregnaci vhodným činidlem.

Tímto postupem by mohl být získán adsorbent podstatně lepších vlastností. Ověření domněnky si však vyžádá řadu dalších experimentů.

3.8. Procesní ztráty při aktivaci

Aktivací docházelo ke zplynění části vzorku, což vyvolalo nejen ztrátu hmotnosti, ale též změnu poměru mezi C, H, N, spalitelnou S a anorganickými složkami tvořícími popel. Závislost hmotnostní ztráty vzorku na kontaktním čase s párou je ukázána pomocí bodového grafu na obr. 15.



Obr. 15 Hmotnostní ztráta vzorků způsobená aktivací pyrolýzních zbytků z pneumatik porovnaná se zbytkem z tvrdého dřeva

Fig. 15 Weight loss induced by the activation of the tires pyrolysis residues compared with the hard wood pyrolysis residue

V souvislosti se specifickým povrchem již bylo zmíněno, že pyrolýzní zbytky z pneumatik byly při aktivaci výrazně méně reaktivní než kupříkladu biomasa. Tvrzení nejlépe demonstruje porovnání opět se vzorkem pyrolýzního zbytku z tvrdého dřeva aktivovaného při 850 °C.

V přímé návaznosti na hmotnostní ztrátu rostl stanovený obsah popela. Kupříkladu ve vzorku pyrolyzovaném do 600 °C a následně aktivovaném při 900 °C se obsah popela zvýšil z 12,4 % při kontaktním čase 5 min až na 15,3 % při 60 min.

Neaktivované pyrolýzní zbytky a rovněž produkty aktivacích experimentů byly dále podrobeny OEA. Výsledky je možné komentovat následovně.

Ohledně obsahu dusíku nelze stanovit žádný trend, protože jeho hmotnostní zlomky byly při všech experimentech malé a pohybovaly se v intervalu 0,0 – 0,3 %. To samé je možné konstatovat i o vodíku, jehož hmotnostní zlomky bez ohledu na teplotu aktivace či době dávkování páry nabývaly hodnoty 0,3 – 0,8 %. Ani hmotnostní zlomek uhlíku neměl jednoznačný trend. Pohyboval se ve všech případech v intervalu 83 – 85 %. Jediným prvkem, kde bylo možné trend identifikovat, byla síra. V materiálu pyrolyzovaném do 600 °C a poté aktivovaném při 850 °C klesl v rozmezí dob dávkování 5 – 60 minut obsah síry z 2,8 % na 0,4 %. Velmi podobně tomu bylo i u ostatních experimentálních podmínek.

4. Závěr

Pyrolýzní experimenty i spalování provedené v TGA ukázaly, že při termickém zpracování odpadních pneumatik došlo k distribuci síry do plynné, kapalné i tuhé fáze, což komplikuje energetické využití produktů. Nepotvrdil se tak předpoklad vycházející z literatury, že S setrvává převážně v tuhém zbytku.

Aktivací získaných tuhých zbytků byly získány produkty s převažujícími póry o průměru 20 – 80 nm. Porovnání s aktivací pyrolýzních zbytků z tvrdého dřeva

ukázalo, že odpadní pneumatiky vyžadují podstatně razantnější podmínky, aby se vzniklý produkt svými texturními vlastnostmi přiblížil týmž produktům z biomasy. Problém s nízkou reaktivitou je umocněn tím, že s prodlužujícím se časem aktivace byl u vzorků pozorován pokles tvorby zplodin zplyňovacích reakcí svědčící o rostoucí rezistenci materiálu.

Pro možnou další modifikaci produktu mokrou impregnací se jako pozitivní jeví kombinace uspokojivého specifického povrchu (až $337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) s výrazně mezopórním charakterem. Otvírá se tím prostor pro navazující výzkum.

Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovanému Technologickou agenturou České republiky (TAČR) FW01010158 „Projekt výzkumu a vývoje technologie materiálového využití odpadních plastů a pneumatik v rafinérském a petrochemické průmyslu v ČR“.

Seznam zkratk

BET	Brunauer, Emmett and Teller (surface area)
BJH	Barrett, Joyner, and Halenda (method)
DTA	Diferenční termická analýza
DTG	derivative thermogravimetry (diferenční termogravimetrie)
FID	flame ionisation detector (plamenový ionizační detektor)
GC	gas chromatography (plynová chromatografie)
HP SimDis	Hewlett Packard Simulated Distillation
MS	mass spectrometry (hmotnostní spektrometrie)
OEA	organická elementární analýza
SCD	sulfur chemiluminescence detector (chemiluminiscenční sirný detektor)
TCD	thermal conductivity detector (tepelněvodivostní detektor)
TGA	thermogravimetric analysis (termogravimetrická analýza)
XRF	X-ray fluorescence spectrometry (rentgenová fluorescenční spektrometrie)

Literatura

- Martínez, J., D. a kol. Waste tyre pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, 23, 179–213, doi: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
- Aylón, E. a kol. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste management* 2010, 30 (7), 1220–1224, doi: 10.1016/j.wasman.2009.10.001.
- Murillo, R. a kol. The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel processing technology* 2006, 87 (2), 143–147, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.07.005.
- Unapumnu, K. a kol. Investigation into the removal of sulfur from tire derived fuel by pyrolysis. *Fuel* 2008, 87 (6), 951–956, doi: 10.1016/j.fuel.2007.05.036.
- Mui, E., L., K. a kol. Production of active carbons from waste tyres - a review. *Carbon* 2004, 42 (14), 2789–2805, doi: 10.1016/j.carbon.2004.06.023.
- Fernández, A., M. a kol. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. *Journal of Hazardous Materials* 2012, 203-204, 236–243, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.014.
- Kyari, M. a kol. Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires. *Energy & Fuels* 2005, 19 (3), 1165–1173, doi: 10.1021/ef049686x.
- Islam, M., R. a kol. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties. *Fuel* 2008, 87 (13-14), 3112–3122, doi: 10.1016/j.fuel.2008.04.036.
- Ucar, S. a kol. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. *Fuel* 2005, 84 (14-15), 1884–1892, doi: 10.1016/j.fuel.2005.04.002.
- Murillo, R. a kol. Process for the separation of gas products from waste tire pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45 (5), 1734–1738, doi: 10.1021/ie0506421.
- Berruoco, C. a kol. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005, 74 (1-2), 245–253, doi: 10.1016/j.jaap.2004.10.007.
- De Marco Rodriguez, I. a kol. Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel processing technology* 2001, 72 (1), 9–22, doi: 10.1016/S0378-3820(01)00174-6.
- Li, S., Q. a kol. Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004, 43 (17), 5133–5145, doi: 10.1021/ie030115m.
- Buekens, A.: Introduction to feedstock recycling of plastics, in: *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, New Jersey 2006, doi: 10.1002/0470021543.ch1.
- Zhang, X. a kol. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste management* 2008, 28 (11), 2301–2310, doi: 10.1016/j.wasman.2007.10.009.
- Lopez, G. a kol. Vacuum Pyrolysis of Waste Tires by Continuously Feeding into a Conical Spouted Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49 (19), 8990–8997, doi: 10.1021/ie1000604.
- Cheung, K., Y. a kol. Operation strategy for multi-stage pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011, 91 (1), 165–182, doi: 10.1016/j.jaap.2011.02.004.

18. Ogasawara, S. a kol. Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1987, 26 (12), 2552–2556, doi: 10.1021/ie00072a030.
19. Murillo, R. a kol. Production and Application of Activated Carbons Made from Waste Tire. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, 44 (18), 7228–7233, doi: 10.1021/ie050506w.
20. Staf M., Pohořelý M., Skoblia S., Beňo Z., Šrámek, V. Stabilita pyrolýzních kondenzátů při jejich vysokoteplotním zpracování. *Paliva* 2021, 13 (4), 131–140, doi: 10.35933/paliva.2021.04.04.
21. Staf, M., Zalešáková, K., Kyselová, V., Miklová, B., Skoblia, S. Zařízení na přípravu a aktivaci biocharu. *Chemické listy* 2019, 113 (1), 48–52.
Staf M., Votavová B. Nízkonákladové přírodní sorbenty oxidu uhličitého dostupné v ČR. *Paliva* 2021, 13 (3), 87–96, doi: 10.35933/paliva.2021.03.02.

Summary

Activation of solid residues from batch pyrolysis of waste tires

Marek Staf, Běla Ondrová, Vít Šrámek

The paper deals with a two-stage process of thermal treatment of waste tires in order to obtain a carbonaceous adsorbent. A fraction of 0.4 – 0.8 mm of the ground material was involved in the experiments. In the first stage, pyrolysis took place in a retort apparatus, which provided about 43 % of solid residues, 41 % of condensates and 16 % of gas at temperatures of 600 and 800 °C.

The mass balance was confirmed by the TGA method independently of the retort apparatus. N-alkanes, mono- to trialkylated benzenes, cycloalkenes, higher alcohols, ethers, acetates and aliphatic and aromatic thiols were identified in the liquid product by GC-MS. The main components of the condensates were: 50% n-alkanes and more than 25 % alkylated benzenes. According to GC-TCD-FID, the separated pyrolysis gases contained nine main components with a volume fraction >1 %. Of these majority compounds, methane with volume fractions approaching 30 % was the most represented. Other important compounds were in descending order: hydrogen (20.2 and 20.8 %), carbon dioxide (8.9 %), ethane (8.5 %) and ethene (7.0 %). Due to the upper calorific value of 44 – 45 MJ m⁻³, the gas can be advantageously used energetically, but the high sulfur content must be considered anyway.

The solid residues were subjected to steam activation in a separate apparatus. The activation apparatus operated with a batch reactor of similar design as the pyrolysis retort. By activation, the specific surface area of the pyrolysis residues was increased from a very small initial value <59 m² g⁻¹ to a maximum of 337 m² g⁻¹. However, this result, in contrast to the reference sample prepared from hardwood, required aggressive conditions, namely 900 °C combined with a steam exposure time of 60 min. The combination of the lower of the selected pyrolysis temperatures and the higher activation temperature led to better results than the opposite setting.

Both the crude pyrolysis residues and the obtained activated products were significantly mesoporous and pores with a diameter of 20 – 80 nm predominated in their structure. Prior to activation, the pyrolysis residues always had a pore content of at least 60 %, while the activation further increased their proportion to 81 %. Such a significant proportion of mesopores 20 - 80 nm suggests that the material could be suitable for the next modification/improving step in the form of wet impregnation.