

HALOGENOVANÉ POLYMERY JAKO PROBLEMATICKÁ SLOŽKA PŘI PYROLÝZE ODPADNÍCH PLASTŮ

Marek Staf, Gleb Petrenko

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice,
e-mail: marek.staf@vscht.cz

Studie se věnuje komplikacím spojeným s pyrolýzou polymeru uvolňujícího vysoce korozivní sloučeniny a další produkty obtížně využitelné v praxi. Jako vzorový materiál byl zvolen poly(vinylchlorid-vinylacetát). Uvedený kopolymer byl podroben pomalé pyrolýze do teploty 650 °C, která byla dosažena s teplotní rampou 10 °C·min⁻¹. Termická dekompozice probíhala ve vsádkové aparatuře v atmosféře dusíku. Vyhodnocení experimentů zahrnovalo hmotnostní bilanci využívající online záznam tvorby plynu a kondenzátu, na kterou navazovala analýza získaných produktů. Testy ukázaly velmi malou výtěžnost kondenzátu (pyrolýzního dehtu) v rozmezí 3,0–5,5 % v porovnání s produkcí plynu dosahující 71,1–72,1 % vůči navážce suroviny. V rámci diskuze byl zdůrazněn problém s produkcí nehořlavého plynu tvořeného převážně HCl v počátečních fázích pyrolýzy. Až do cca 400 °C pokračovalo za daných podmínek uvolňování kyselých plynů, v nichž byl postupně HCl nahrazován rovněž nehořlavým CO₂. Za energeticky využitelné lze považovat až plyny jímány od této teploty výše a mající výhřevnost 33,5 MJ·m⁻³ (20 °C / 101,32 kPa). Jako problematické pro případné využití byly hodnoceny i kondenzáty představované převážně směsí aromatických uhlovodíků, kyseliny octové a chlorbenzenu. U tuhých zbytků byly testovány možnosti fyzikální aktivace parou při teplotách 850 a 900 °C. Všechny pokusy vedly k získání produktů s velmi malými hodnotami specifického povrchu v řádu jednotek m²·g⁻¹. Procesní ztráta v průběhu aktivace dosahovala v závislosti na teplotě a kontaktním čase s parou 25–33 % navážky pyrolýzního zbytku. Z těchto hodnot vyplývá, že reakce aktivčního média se vzorkem probíhala víceméně pouze na vnějším povrchu částic a nevedla k rozvoji vnitřní porézní struktury. Dosažené výsledky byly porovnány se stejně zpracovanými vzorky z odpadních pneumatik, které byly při testech prováděných v minulosti hodnoceny jako perspektivní. Kontrast mezi oběma materiály jasně hovořil v neprospěch diskutovaného kopolymeru. Výsledky experimentů lze interpretovat mimo jiné jako určité varování před pokusy o průmyslové pyrolýzní zpracování tohoto druhu plastu.

Klíčová slova: pyrolýza, polyvinylchlorid, polyvinylacetát, hmotnostní bilance, fyzikální aktivace, specifický povrch

Došlo 10. 07. 2023, přijato 21. 08 2023

1. Úvod

Zde publikovaná práce vznikla v návaznosti na silící snahy průmyslových podniků materiálově a energeticky využívat širokou škálu odpadních plastů. Jejím smyslem bylo demonstrovat na pyrolýze kopolymeru poly(vinylchlorid-vinylacetátu), dále v textu uváděném jako PVC/PVAC, často malou využitelnost získaných produktů. Kopolymery s různými poměry PVC/PVAC jsou v praxi aplikovány mimo jiné tehdy, když je vyžadováno zpracování při nižších teplotách než u homopolymeru PVC. Namátkově lze zmínit výrobky jako gramofonové desky, podlahové krytiny, nebo syntetická lepidla s 5–20 % PVAC [1]. PVC/PVAC je z hlediska možné recyklace problematický i proto, že v některých výrobcích se vyskytuje v kompozitních materiálech. Příkladem mohou být desky tištěných spojů, jejichž mechanickou úpravou před recyklací se zabývali Nekouei a kol. [2].

V desetiletí 2011–2021 vzrostla celosvětová produkce plastů z 279,0 na 390,7·10⁶ t [3]. Kumulativně bylo mezi roky 1950 a 2017 vyprodukováno 9,2·10⁹ t plastů, přičemž Geyer předpokládá, že do roku 2050 se tento údaj zvýší až na 34·10⁹ t [4].

Dle statistik OECD bylo v roce 2019 v celosvětovém měřítku skládkováno 49 % všech odpadních plastů,

19 % jich bylo spalováno, 9 % recyklováno a s 22 % bylo nakládáno neřízeným způsobem (tj. bez zpětného odběru). Ve členských státech EU, které jsou zároveň členy OECD, byl tento poměr následující: skládkováno bylo 37 %, spalováno 44 %, recyklováno 14 % a bez zpětného odběru zůstalo 5 % plastů. Ve státech mimo OECD je situace ohledně neřízeného vyhazování odpadních plastů ještě podstatně horší [5]. Zjevně jsou ve většině zemí značné rezervy v nakládání s odpadními plasty, které jsou příležitostí mimo jiné pro nasazení pyrolýzy. Především halogenované plasty jsou ale pro pyrolýzu značně problematické, a to jak environmentálně, tak i pro provoz vlastního zařízení. Proto je jejich pyrolýza studována z analytických i technologických důvodů.

Pyrolýzu čistého PVC nebo jeho kopyrolýzu s jinými materiály popisuje řada starších i novějších publikací. Z těch recentních je možné zmínit studii věnující se čistému PVC, kterou publikovali Ma, Lu a Gao [6]. Popsali distribuci Cl do plynné a kapalně fáze, kdy většina HCl se odštěpila v intervalu 220–240 °C. Až při teplotě cca 340 °C se ve větší míře uvolňovaly i lehčí uhlovodíky a jejich halogenderiváty. Nízkoteplotní pyrolýzu čistého PVC do 340 °C prováděli také Lu a kol. a ve své publikaci uvedli, že cca 90 % chloru přechází za daných podmínek do plynného HCl [7]. Na rozdíl od obou

předchozích studií nepoužili Yuan a kol. vsádkovou, ale fluidní pyrolýzní aparaturu [8]. Při teplotě 320 °C v ní dosáhli téměř kompletního odštěpení HCl. Yao a Ma připravovali z PVC pevné zbytky bohaté na uhlík a kapalné produkty obsahující alifatické a aromatické uhlovodíky. Jejich přístup ale na rozdíl od výše citovaných prací spočíval v kombinaci hydrotermální karbonizace a rychlé pyrolýzy až do 900 °C [9].

Kopyrolýzu PVC s jinými plasty (PE, PP, PS) mapovali např. Bhaskar a kol. a upřesnili interval přednostního odštěpování HCl (300 – 330 °C) [10]. Czegeny a kol. pomocí kopyrolýz PVC s PET a ABS (obohaceným bromovaným zpomalovačem hoření) prokázali silné vzájemné ovlivňování složek pyrolýzované směsi [11]. U pyrolýzy směsi PVC s PS a PE ověřili Bockhorn a kol. teplotu dehydrochlorace 330 °C [12]. Honus a kol. se zabývali složením a vlastnostmi plynů generovaných pyrolýzou čistých plastů (PE, PP, PS, PVC, PET) a jejich vzájemnou kopyrolýzou [13, 14]. Účelem bylo posoudit jejich energetickou využitelnost. Autoři energetické využití pyrolýzního plynu z PVC nezavrhovali a diskutovali i jeho možné spalování v plynových motorech. Kopyrolýzu PET a PVC prováděli Li a kol. Cílem testů ovšem v tomto případě nebylo získat využitelné produkty, ale ověřit možnosti odstraňování polymerních izolací při recyklaci měděných kabelů [15]. V pyrolýzních produktech byly identifikovány průmyslově i energeticky diskutabilní halogenderiváty jako chlorované estery kyseliny tereftalové apod. Pyrolýzu směsných plastů při recyklaci odpadu z elektroniky řešili též Vouvoudi a kol. Zaměřili se na typickou směs polymerů, která obsahovala: ABS, HIPS, PC, PP a PVC. Cílem bylo maximalizovat výtěžky kapalné frakce a pomocí katalyzátoru též upravovat její složení ve smyslu poměru mezi alifatickými a aromatickými sloučeninami. Pro dvě různá složení testovaných směsí doporučili katalýzu CaO nebo silikalitem [16]. Jsou publikovány také práce o výrobě alternativních paliv pro pístové motory prostřednictvím pyrolýzy odpadních plastů. Např. Oni a kol. se věnovali zpracování HDPE, LDPE, PS, PET, PP, PVC a pneumatik [17]. Získané jednodruhové a směsné pyrolýzní oleje poté mimo jiné testovali při provozu reálného vznětového motoru. Ke zmíněné studii je ovšem třeba dodat, že vliv korozivních ani toxických složek z pyrolýzních olejů na životnost motoru ani na životní prostředí zkoumán nebyl.

Z uvedené rešerše je mimo jiné patrné, že pyrolýze kopolymeru PVC/PVAC nebyla dosud věnována pozornost. Zde prezentovaná studie tedy má význam nejen pro demonstraci komplikované použitelnosti pyrolýzních produktů z tohoto materiálu, ale také pro doplnění stavu poznání v oblasti pyrolýzy odpadních plastů.

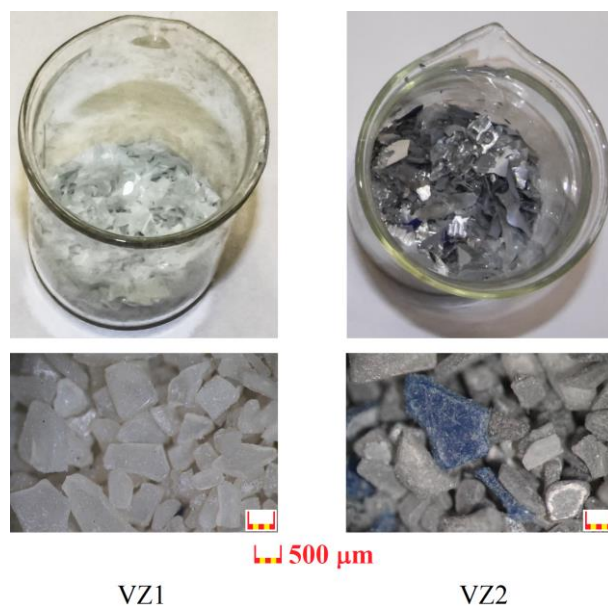
2. Experimentální část

2.1. Testované vzorky

V rámci experimentů byly pyrolýzovány dva vzorky (VZ1 a VZ2), jejichž dominantní složkou byl kopolymer PVC/PVAC. První vzorek VZ1 představoval odřezky a brusy ze strojního opracování nového plastu, zatímco

vzorek VZ2 reprezentoval drť odpadního recyklátu téhož plastu. Žádný ze vzorků nevykazoval měřitelné obsahy vlhkosti. Oba vzorky v jejich výchozí podobě zachycují fotografie na obr. 1 nahoře. Na tomtéž obrázku dole jsou pak snímky suroviny rozemleté na frakci < 1 mm pořízené optickým mikroskopem.

Volba kopolymeru byla zcela záměrná. Jak je patrné z úvodu, o čistém PVC je k dispozici řada studií a jejich problematičnost při pyrolýze je často diskutována. Testy poukázaly na skutečnost, že i odpadní plasty s nižším zastoupením atomů halogenů v makromolekule představují pro pyrolýzu málo perspektivní surovinu.



Obr. 1 Vzorky kopolymeru PVC/PVAC
Fig. 1 The samples of PVC/PVAC copolymer

2.2. Analytické a experimentální metody

Rozbor vstupní suroviny spočíval ve dvou nezávislých analytických metodách, a to FTIR spektrometrii a termogravimetrické analýze. První jmenovaná metoda využívala FTIR spektrometr Nicolet 6700 (výrobce Thermo Fisher Scientific Inc., USA) s mikroskopem Continuum a sloužila k identifikaci molekulárního složení vzorků. Druhá z uvedených metod pak zajistila před zahájením vlastních pyrolýzních zkoušek předběžné údaje o chování vzorků při ohřevu. Termogravimetrická analýza byla realizována přístrojem TGA-2000 (výrobce Navas Instruments, USA). Karuselový analyzátor s paralelním měřením více vzorků ověřil opakovatelnost analýzy v rámci jednoho měření. Měření probíhalo s návažkou 1,5 g nejdříve v atmosféře dusíku s lineárním nárůstem teploty 10 °C·min⁻¹ a po dosažení teploty 800 °C za izotermních podmínek za průtoku vzduchu. Tímto způsobem byl v rámci jedné analýzy zjištěn teplotní rozsah pyrolýzy, výtěžek tuhého pyrolýzního zbytku a hmotnostní zlomek popela.

Po vstupní analýze následovaly pyrolýzní zkoušky ve vsádkové aparatuře se svislou válcovou retortou. Aparatura a její použití byly opakovaně popisovány

v publikacích [18, 19]. Navážka vzorku v rozmezí 29,8 – 30,2 g byla vždy po inertizaci aparatury dusíkem ohřívána za atmosférického tlaku rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do dosažení teploty pece $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ohřev poté pokračoval za izotermních podmínek až do skončení vývinu plynu.

Analýza produktů zahrnovala následující metody. Vzorky tuhých pyrolýzních zbytků se podrobily organické elementární analýze (OEA). Analýza zahrnovala stanovení C, H, N a S prostřednictvím přístroje Elementar Vario EL Cube (výrobce Elementar Analysensysteme GmbH, SRN) pracujícím na principu totálního spálení vzorku v proudu kyslíku s následným stanovením příslušných plynných oxidů. Přesnost metody je výrobcem stanovena pro souběžnou analýzu 5 mg standardu (4-amino-benzen sulfonové kyseliny) na $<0,1\%$ (hmotnostně) pro každý prvek. Výsledky analýzy zahrnují veškerou spalitelnou síru, tj. jak organickou tak i anorganickou (S^{2-} , SO_4^{2-} aj.), a též veškerý spalitelný uhlík, tj. organicky i anorganicky vázaný.

Pyrolýzní plyny bylo nutné analyzovat kombinací více technik. Silné kyseliny byly nejdříve odděleny absorpcí plynu v demineralizované vodě. Roztok byl poté analyzován pomocí iontového chromatografu. Ostatní plyny byly analyzovány dvoufázově pomocí plynové chromatografie. První chromatograf Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies, Inc., USA) užíval tříkolonový systém (Pora Plot Q $0,32\text{ mm} \times 30\text{ m} / 20\text{ }\mu\text{m}$, Pora Plot Q $0,53\text{ mm} \times 30\text{ m} / 40\text{ }\mu\text{m}$ a MolSieves 5A $0,53\text{ mm} \times 30\text{ m} / 50\text{ }\mu\text{m}$) s následnou detekcí komponent pomocí plamenově-ionizačního detektoru (FID) a tepelně-vodivostního detektoru (TCD). Minoritní komponenty byly identifikovány stejným typem chromatografu, ale vybaveným hmotnostním detektorem (MS), Agilent 5973 Mass Selective Detector a kolonou Restek MTX 1.

Tuhé pyrolýzní zbytky byly podrobeny testům aktivace. Smyslem těchto testů bylo posoudit, zda daný meziprodukt lze přepracovat na použitelný uhlíkatý adsorbent. Aktivace probíhala fyzikálním způsobem v samostatné vsádkové aparatuře. Její konstrukce a parametry byly publikovány v rámci studie věnující se témuž zpracování odpadních pneumatik [19] a studie zabývající se pyrolýzou odpadního konopného pazdeří [20]. Do vrstvy pyrolýzního zbytku předem vytemperovaného na požadovanou teplotu aktivace byl přiváděn dusík řízeně obohacený o vodní páru. Pára vznikala injektáží destilované vody do proudu N_2 pomocí čerpadla DeltaChrom SDS020 (výrobce Watrex Praha, s.r.o., ČR) a následným ohřevem. Objemový průtok N_2 byl zvolen $1,0\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ (T, p normální), zatímco voda byla dávkována průtokem $1,0\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

S využitím předchozích zkušeností probíhaly aktivace buď při teplotě 850 , nebo $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž pára byla dávkována po dobu 45 nebo 60 minut. To odpovídá celkovému dávkovanému objemu vody (l) vůči vsázce pyrolýzního zbytku $1,5$ a $2,0\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

Kromě destilované vody byl otestován i roztok získaný absorpcí kyselých složek pyrolýzního plynu v destilované vodě tak, že získaný hmotnostní zlomek

kyseliny octové činil 3% . Kyselý roztok byl aplikován při aktivaci stejně jako voda. Smyslem této skupiny testů bylo především ověřit, zda je možné popsaným způsobem zužitkovat jinak nepotřebnou kyselou složku pyrolýzního plynu. Kromě toho bylo zamýšleno zlepšit účinnost aktivace přidávkou reaktivní oxidující složky – kyseliny octové.

U pyrolýzních zbytků proběhlo před a po aktivaci měření specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce velikosti pórů. Stanovení zmíněných parametrů bylo zajištěno automatickým analyzátozem Coulter SA 3100 (výrobce: Beckman Coulter, Inc., USA). Systém užívá reverzibilní adsorpci par N_2 za teploty varu kapalného dusíku za atmosférického tlaku ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Specifický povrch je po vytvoření molekulární monovrstvy vypočítán pomocí rovnice BET (Brunauer, Emmett a Teller) a distribuce velikosti pórů je kalkulována po následném vzniku multivrstev metodou BJH (Barrett, Joyner a Halenda).

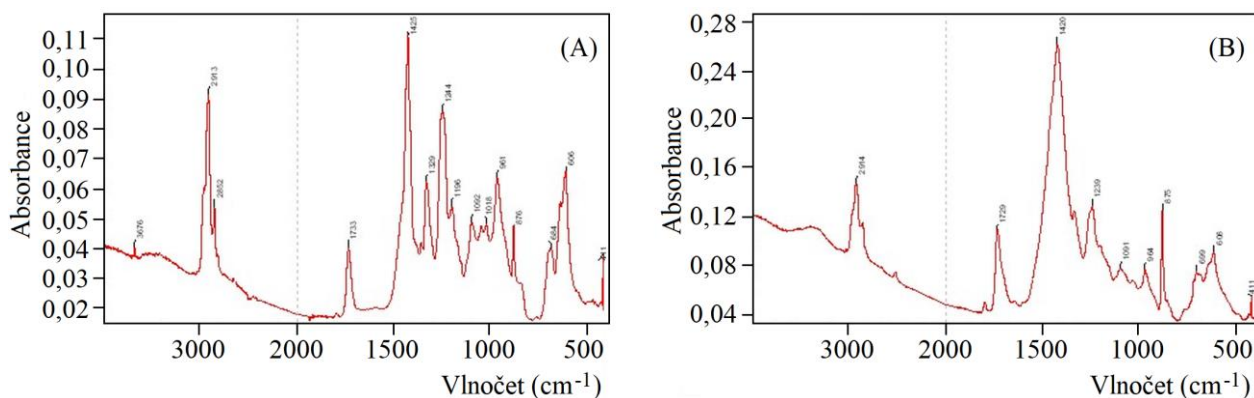
Důležitými parametry, které nezávisle ověřily a doplnily údaje poskytnuté uvedeným automatickým analyzátozem, byla skutečná a zdánlivá hustota. Skutečná hustota vztažená na objem pevného skeletu částic vzorku (bez započtení pórů) byla stanovena heliovým pyknometrem Ultrapyc 5000 (výrobce Anton Paar QuantaTec Inc., USA). Zdánlivá hustota vztažená naopak na celkový objem částic včetně pórů byla stanovena rtuťovým porozimetrem PoreMaster 60 (výrobce tentýž).

Analýzu kapalných pyrolýzních kondenzátů zajišťovala metoda GC-MS reprezentovaná plynovým chromatografem Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies, USA) s hmotnostním spektrometrem HP 5973 Mass Selective Detector (výrobce Hewlett Packard, Spojené státy). Separace složek probíhala na kapilární koloně Restek MTX 1 s nepolární stacionární fází o délce 30 m a vnitřním průměru $0,25\text{ mm}$.

3. Výsledky a diskuse

FTIR analýza obou vzorků potvrdila, že jejich základní složkou je kopolymer poly(vinylchlorid-vinylacetát). Přestože vzorek VZ1 představoval novou nepoužitou surovinu, obsahoval kromě zmíněného kopolymeru (tj. pásy $1\ 425$, $2\ 913$, $1\ 729$, $1\ 329$, $1\ 229$ a $1\ 010\text{ cm}^{-1}$) ještě malá množství anorganických příměsí, přidávaných výrobcem ke zlepšení mechanických či antiadhezních vlastností pro mechanické opracování, jako je mastek $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ a CaCO_3 (pásy v rozsahu $990 - 1\ 055$ a též 699 , 875 a $1\ 400\text{ cm}^{-1}$).

Ve vzorku VZ2 byl základní kopolymer nevýznamně doprovázený jinými organickými skupinami, které ukazovaly na přítomnost zbytků rozpouštědel a poživ, především aromatických (pás $3\ 028\text{ cm}^{-1}$ aj.). Z anorganických komponent byly detekovány elementární kovy a jejich oxidy, a to nejvýrazněji CuO_2 (pásy 535 , 669 , $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ aj.). Naopak mastek a CaCO_3 byly přítomné podstatně méně než u vzorku VZ1. Získaná spektra jsou porovnána na obr. 2.



Obr. 2 FTIR spektra suroviny: A – vzorek VZ1, B – vzorek VZ2

Fig. 2 FTIR spectra of the raw material: A – the sample VZ1, B – the sample VZ2

Termogravimetrická analýza, jejíž výsledky jsou ukázány na obr. 3, doplnila údaje FTIR ohledně hmotnostních zlomků anorganických příměsí. Především ale poskytla předběžnou informaci o očekávaných výtěžcích navazujících pyrolýzních testů. Graf na obr. 3A porovnává průběh TGA křivek obou vzorků a obr. 3B ukazuje čtyři vyhodnocované úseky dekompozice vzorku VZ1. Vzorek VZ2 poskytl křivku poněkud komplikovanější (vlivem organických příměsí), ale hlavní identifikované stupně rozkladu zůstaly zachovány.

Teploty, při nichž docházelo ke změně chování vzorku VZ1 byly chronologicky označeny *a* – *d*. Až do bodu *d* probíhala analýza v inertní atmosféře N₂, od tohoto bodu do konce měření pak za průtoku vzduchu. V teplotním úseku až do bodu *a* nebyly detekovány žádné hmotnostní změny. Následovala fáze velmi rychlé hmotnostní změny ihned po překročení meze termické stability materiálu. Tato fáze končila v bodě *b*, kdy se rozkladný proces výrazně zpomalil, což se na křivce projeví změnou směrnice tečny. Následovala dlouhá fáze postupného doznívání pyrolýzy, která končila v bodě *c*, kdy bylo dosaženo kompletního odchodu prchavé hořlaviny. V bodě *d* následovalo přepnutí systému z dusíku na

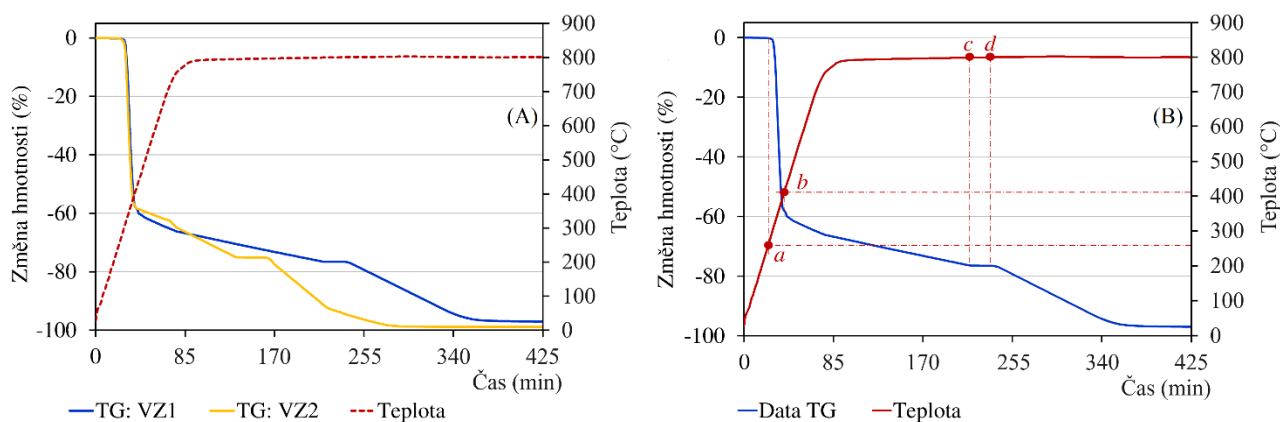
vzduch a dopálení fixního uhlíku. Po ustálení hmotnosti byla zaznamenána konečná hmotnost odpovídající obsahu popela.

Celkový úbytek hmotnosti ve fázích *a* – *c* činil u vzorku VZ1 76,5 % a u vzorku VZ2 75,1 %. Počátek rozkladu byl zaznamenán shodně při 260 °C, k jeho zpomalení při 410 resp. 390 °C a proces zcela ustal opět shodně při 790 °C. Ve shodě s FTIR obsahoval VZ1 více popela (2,9 %) než VZ2 (1,1 %).

Při retortových testech se následně ukázalo, že omezení teploty na 650 °C nevedlo ke snížení konverze oproti výsledkům TGA, ale od bodu *b* dále bylo uvolňování primárního pyrolýzního plynu velmi pomalé.

3.1. Teplotní průběh pyrolýzy

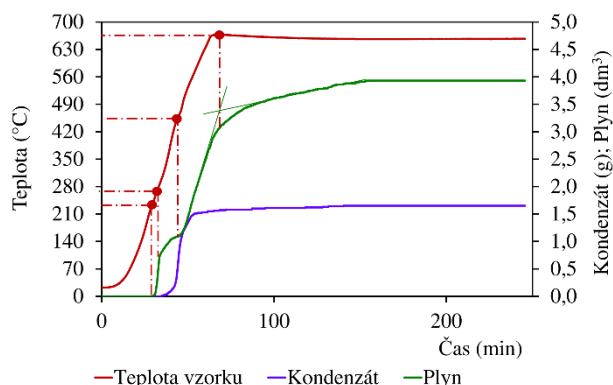
Pyrolýzní testy poskytly tři druhy výstupů, a to: podklady pro hmotnostní bilanci procesu, vzorky plyných a kapalných produktů pro následné analýzy a dostatečné množství tuhých pyrolýzních zbytků pro navazující experimenty s jejich fyzikální aktivací (přepřacování na uhlíkaté adsorbenty).



Obr. 3 TGA křivky vstupních vzorků: A – porovnání materiálů, B – identifikace fází dekompozice vzorku VZ1

Fig. 3 TGA curves of the input samples: A – comparison of materials, B – identification of decomposition phases of the sample VZ1

Online záznam produkce pyrolýzního plynu a kondenzátu, jehož příklad pro navážku 30 g vzorku VZ1 je ukázán na obr. 4, poskytl velmi důležité údaje o průběhu pyrolýzního děje. Záznam vzorku VZ2 se velmi podobal záznamu pro VZ1, a proto dále uváděné údaje platí pro oba vzorky. Na křivce vývinu plynu byly identifikovány teplotní úseky, které mají pro praktickou využitelnost pyrolýzy daného typu materiálu velký význam. Byly identifikovány čtyři různé fáze uvolňování plynu.



Obr. 4 Online záznam průběhu pyrolýzy vzorku VZ1
Fig. 4 Online record of pyrolysis of the sample VZ1

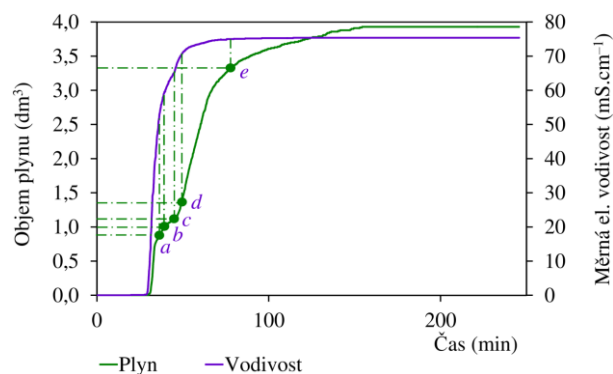
Plyn začal u obou vzorků vznikat při cca 230 °C. V tomto případě nepanovala shoda s křivkou TGA, což bylo způsobeno pomalejším prostupem tepla do středu retorty, kde se nacházel teplotní snímač. Vývin plynu byl zpočátku velmi rapidní. Obr. 4 ukazuje, že po dosažení cca 270 °C se rychlost uvolňování plynu přechodně snížila, aby po překročení 440 – 450 °C opět vzrostla. Po dosažení konečné teploty pyrolýzy ještě produkce plynu pokračovala a ustávala zvolna.

Plyn byl zpočátku nehořlavý a sestával jen z HCl a kyseliny octové postupně doplňovanými CO a CO₂. Jak se ukázalo kombinací iontové chromatografie (po absorpci plynu v demineralizované vodě) a plynové chromatografie, jednalo se o vysoce kyselý plyn bez praktického energetického využití. Až při vyšších teplotách začaly být kromě kyselých složek detekovány ve větší míře i uhlovodíky. Počátek této fáze se kryl s bodem *b* na křivce TGA (viz obr. 3B). Podrobnější informaci o teplotní závislosti tvorby kyselých složek poskytla až dále diskutovaná kombinace metod. Testy potvrdily platnost publikovaných studií o možnosti odseparování významné části kyselých složek teplotně programovanou vícestupňovou pyrolýzou [6-8, 10, 12].

Výtěžky dosažené v retortové aparatuře shrnuje tabulka 1. Za povšimnutí stojí velmi malé výtěžky kapalných produktů ve srovnání s (problematickým) plynem. Při pyrolýze jiných odpadních plastů představují zájmový vysoce výhřevný produkt nabízející možnost dalšího materiálového využití [16, 17]. V tomto případě lze ale o podobném využití pochybovat nejen z důvodu nízkých výtěžků, ale i dále diskutovaného chemického složení.

Teplotní rozmezí uvolňování nehořlavého a vysoce kyselého plynu tvořeného prakticky výhradně HCl a kyselinou octovou bylo možné sledovat online, a to následujícím způsobem. Anorganické složky pyrolýzního plynu byly absorbovány demineralizovanou vodou. Rostoucí koncentrace iontů v roztoku se projevila odpovídajícím zvyšováním jeho měrné elektrické vodivosti, která byla zaznamenávána konduktometrem Greisinger GMH 3451 (výrobce GHM Messtechnik GmbH, SRN). I přes kalibraci konduktometru pomocí roztoků CH₃COOH + HCl není možné metodu považovat za přesnou. Kombinace online záznamu z konduktometru s plynovou a iontovou chromatografií však umožnila relativně podrobně zmapovat teplotní závislost uvolňování významných složek pyrolýzního plynu.

Na obr. 5 se nachází graf společného online záznamu uvolněného objemu plynu a měrné elektrické vodivosti roztoku vzniklého jeho absorpcí v demineralizované vodě. Do grafu bylo zaneseno pět bodů, v nichž podle výše zmíněné kombinace metod docházelo k významným změnám ve složení uvolňovaného plynu. Graf byl vytvořen pro navážku 30 g vzorku VZ1, nicméně tyto body *a* – *e* byly identifikovány i pro VZ2.



Obr. 5 Projekce tvorby plynu ze vzorku VZ1 a měrné elektrické vodivosti vody absorbující kyselé složky z tohoto plynu

Fig. 5 Projection of gas formation from sample VZ1 and specific electrical conductivity of water absorbing acidic components from this gas

Od počátku vývinu plynu do 270 °C (Obr. 5, bod *a*) byla detekována pouze HCl s minoritním podílem CH₃COOH. V intervalu 270 – 330 °C (bod *b*) se uvolňovala v podstatě ekvimolární směs těchto dvou sloučenin. S rostoucí teplotou nastalo v rozmezí 330 – 450 °C (bod *c*) ve směsi rapidní zvyšování obsahu CO₂. Uvolňovalo se ale jen malé množství uhlovodíků. Jejich vývin se začal zvyšovat od cca 400 °C. Do této teploty vzniklo plynu 35 dm³·kg⁻¹ z celkových 131 dm³·kg⁻¹. Až následně v intervalu 450 – 550 °C (bod *d*) prakticky zcela vymizela HCl a nastalo postupné snižování produkce CH₃COOH, což se dělo částečně na úkor tvorby CO₂ a hlavně díky růstu obsahu uhlovodíků. S dalším nárůstem teploty mezi 550 – 650 °C (bod *e*) již přestala unikat kyselina octová, pomalu ustávalo uvolňování CO₂ a plyn se díky sílící emisi uhlovodíků stal energeticky

využitelným. Při udržování konstantní teploty 650 °C bylo doznívání pyrolýzního procesu spojené se vznikem většího množství vodíku. Uvedená zjištění jsou v souladu se studiemi citovanými v úvodu [6-8, 10, 12] a doplňují je o další informace.

Plyn zbavený HCl + CH₃COOH absorpcí v demineralizované vodě byl jímán do dvou vzorkovacích vaků v intervalech <400 °C a >400 °C do konce pyrolýzy a poté podroben chromatografické analýze. Ta vedla k následujícím výsledkům shrnutým pro vzorek VZ1 v tabulce 2. V plynu jímáném do 400 °C zcela dominoval CO₂ následovaný o řád nižšími objemovými zlomky CO, CH₄ a ethylenem. Ostatní uhlovodíky byly zastoupené o další řád méně. V případě plynu produkovaného od 400 °C výše by již bylo možné uvažovat o jeho energetickém využití. Hmotnostně byly v tomto plynu hlavními složkami kromě CO₂ uhlovodíky C₁ – C₃, což vedlo ke zvýšení spalného tepla na 36,8 MJ·m⁻³ a výhřevnosti 33,5 MJ·m⁻³ (20 °C / 101,32 kPa).

Tab. 1 Shrnutí výtěžků produktů pyrolýzy v retortové aparatuře

Tab. 1 Summary of pyrolysis products yields in the retort apparatus

Parametr	Hmotnostní výtěžky (%)	
	VZ1	VZ2
Pyrolýzní plyn	71,1	72,1
Pyrolýzní kondenzát	5,5	3,0
Plyn + kondenzát	76,6	75,1
Tuhý zbytek	23,4	24,9

Tab. 2 Hlavní složky pyrolýzního plynu z VZ1 zbaveného HCl a kyseliny octové (φ – objemový zlomek, w – hmotnostní zlomek)

Tab. 2 Major components of the VZ1 pyrolysis gas free of HCl and acetic acid (φ – volume fraction, w – weight fraction)

Složka	< 400 °C		400 – 650 °C	
	φ (%)	w (%)	φ (%)	w (%)
CO ₂	87,23	88,34	19,38	33,10
CO	4,08	2,63	3,60	3,91
methan	2,54	0,94	31,05	19,33
ethen	2,26	1,46	5,16	5,62
butany	0,28	0,37	1,48	3,34
propyn	0,23	0,21	0,09	0,14
but-1-en-3-yn	0,25	0,30	0,26	0,53
toluen	0,21	0,45	0,01	0,04
suma C ₆ H ₁₂	2,36	4,57	2,55	8,31

3.2. Vlastnosti kapalných a tuhých produktů

Dle výsledků OEA byly získané tuhé zbytky relativně bohaté na uhlík. Vzorky VZ1 a VZ2 obsahovaly 82,6 a 82,4 % uhlíku, což vedlo k domněnce, že by jejich fyzikální aktivace mohla vést k pozitivním výsledkům.

Použitá metoda dále stanovila ve vzorcích hmotnostní zlomky H (2,7 a 2,5 %), N (shodně 0,1 %) a S (shodně 0,4 %). Síra pocházela zjevně z anorganických příměsí přidávaných výrobcem do vstupní suroviny (viz výše). S anorganickými příměsemi souvisí i provedené porovnání obsahů popela ve výchozí surovině s výtěžky pyrolýzních zbytků a následně stanovenými obsahy popela v těchto zbytcích. Zjistilo se, že hmotnostní zlomky popela v tuhých zbytcích se pyrolýzou proporcčně zvýšily oproti výchozímu materiálu. Žádná z anorganických komponent se tudíž nepředvedla do plynných či kapalných pyrolýzních produktů.

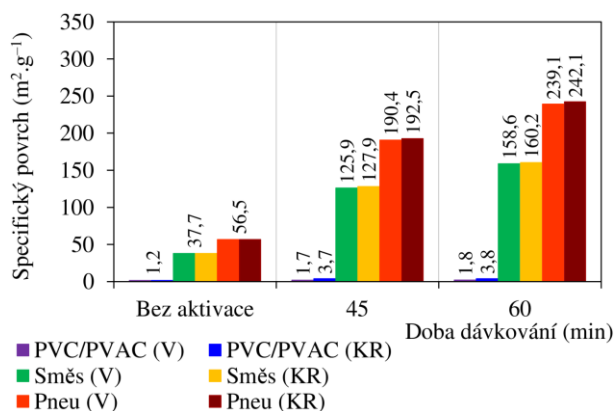
Na semikvantitativní úrovni provedená GC-MS analýza kapalných produktů z obou testovaných vzorků ukázala, že nejvýznamnější podíl v nich zaujímají aromatické uhlovodíky. Téměř 90 % hmotnosti kondenzátu tvořilo jen 8 sloučenin: benzen, toluen, xyleny, naftalen, kyselina octová, acetaldehyd, indan a jako jediný zástupce halogenderivátů chlorbenzen. Dále byly identifikovány ještě minoritní složky jako 1-methylnaftalen a anthracen. Protože uvedené výsledky v podstatě odpovídaly údajům z literatury [16, 17] a výtěžky kapalných kondenzátů byly malé, nebylo přikročeno k jejich podrobnější (příp. kvantitativní) analýze.

3.3. Výsledky aktivačních testů

Praktická využitelnost kapalně a plynně frakce produktů byla zjevně omezená. Jak se uvádí výše, byla ověřována ještě možnost smysluplného využití tuhého zbytku jako adsorbentu. Jak bylo rovněž zmíněno, aktivace probíhala fyzikálním postupem vodní parou. Testován byl pouze pyrolýzní zbytek ze vzorku VZ1, u kterého se předpokládaly lepší výsledky. Výsledky aktivace bylo možné porovnat s experimenty, které na stejném zařízení a za stejných podmínek probíhaly v roce 2022 s odpadními pneumatikami [19]. S ohledem na předchozí zkušenosti se aktivační teploty omezily pouze na 850 a 900 °C, pro které byly zpracovány i všechny následující grafy shrnující dosažené specifické povrchy, distribuci pórů a procesní ztráty.

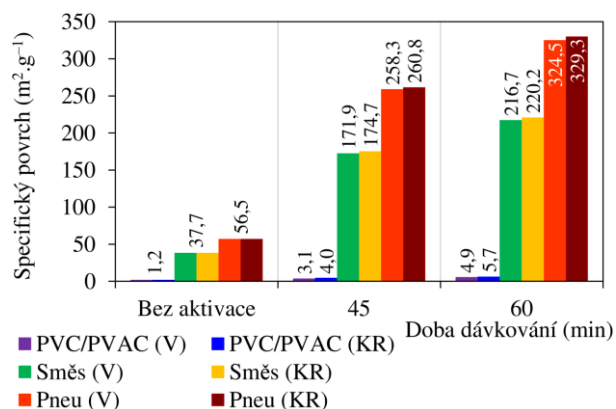
Ze sloupcových grafů na obr. 6 a 7 je zřejmé, že aktivace tuhého zbytku pocházejícího z kopolymeru PVC/PVAC vedla pouze k minimálnímu nárůstu specifického povrchu. Pyrolýzní zbytek z odpadních pneumatik naproti tomu poskytl produkt, jehož specifický povrch byl o dva řády vyšší. Byl proto učiněn pokus intenzifikovat aktivační proces tím, že se místo destilované vody použil kyselý roztok získaný výše popsaným rozpuštěním pyrolýzního plynu ve vodě. Produkty získané s použitím vody a kyselého roztoku jsou v obr. 6 a 7 odlišené zkratkami "V" a "KR".

Použití kyselého roztoku vedlo ve všech případech k měřitelnému, ale prakticky nevýznamnému zlepšení specifického povrchu. Tento efekt byl ověřen ještě aktivací zbytku připraveného kopyrolýzou směsi PVC/PVAC a pneumatik o hmotnostním poměru 1:1. Získané produkty měly specifické povrchy vždy o cca 4 až 6 % vyšší, než by odpovídalo prostému smísení tuhých zbytků až po pyrolýze.



Obr. 6 Specifické povrchy pyrolýzních zbytků aktivovaných při 850 °C

Fig. 6 Specific surface areas of the pyrolysis residues activated at 850 °C



Obr. 7 Specifické povrchy pyrolýzních zbytků aktivovaných při 900 °C

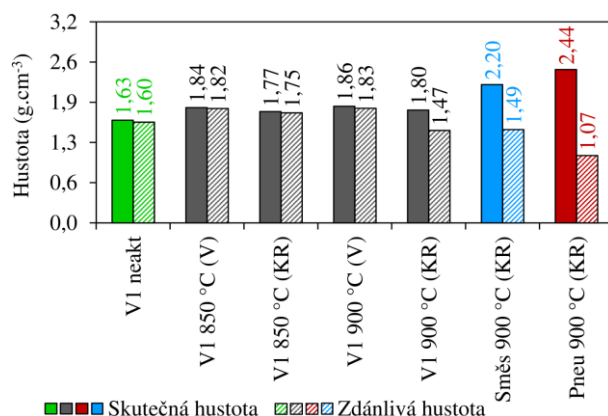
Fig. 7 Specific surface areas of the pyrolysis residues activated at 900 °C

Přestože se PVC/PVAC nechoval jako čistě balastní složka, nebylo zvětšení povrchu tak signifikantní, aby jej šlo považovat za úspěch.

Vše, co bylo dosud uvedeno o specifickém povrchu a jeho závislosti na aktivačních podmínkách, platí v podstatě doslovně i pro celkový objem pórů. Z tohoto důvodu není třeba uvádět zde i grafy pro tento parametr. Kupříkladu pyrolýzní zbytek z PVC/PVAC dosáhl při aktivaci vodní parou za teploty 900 °C po dobu 60 minut celkový objem pórů pouze 0,01 cm³·g⁻¹, zatímco zbytek z pneumatik za stejných podmínek ukázal 0,52 cm³·g⁻¹ atd.

Pokud má v případě PVC/PVAC vůbec význam hodnotit distribuci velikosti pórů, lze konstatovat, že se (před i po aktivaci) jednalo o výrazně mezopórní materiál s převládajícími póry o průměru 20 – 80 nm. Příspěvek těchto pórů k celkovému objemu pórů činil 40 – 60 %. Druhá nejvíce zastoupená skupina pórů měla průměr větší než 80 nm.

Sloupcový graf na obr. 8 porovnává skutečnou (heliovou) a zdánlivou hustotu pyrolýzních zbytků ze vzorku VZ1, z jeho směsi s pneumatikami a z čistých pneumatik.

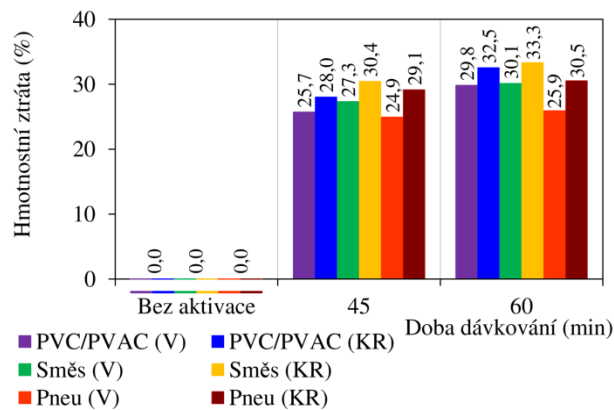


Obr. 8 Skutečné a zdánlivé hustoty pyrolýzních zbytků aktivovaných po dobu 60 min

Fig. 8 True and apparent densities of the pyrolysis residues activated for 60 min

V případě vzorků, které podstoupily aktivaci, ukazuje obr. 8 pro názornost pouze aktivační čas 60 minut. Objemy pórů vypočtené z dvojice hustot plně korespondovaly s hodnotami poskytnutými adsorpční metodou analyzátozem Coulter. Jinými slovy: zbytky ze zde popisovaného kopolymeru téměř žádným objemem pórů nedisponovaly. Jak vyplývá z grafu na obr. 8, pouze ve vzorku aktivovaném při 900 °C s dobou působení kyselého roztoku 60 minut se vytvořily póry významnějšího objemu. Ve srovnání s referenčním vzorkem stejné zpracovaného zbytku z pneumatik se však stále jedná o zcela nedostatečný výsledek.

Ztráty hmotnosti tuhých zbytků v důsledku aktivace jsou ukázány na obr. 9.



Obr. 9 Procesní ztráty pyrolýzních zbytků způsobené aktivací při 900 °C

Fig. 9 Process losses of the pyrolysis residues caused by activation at 900 °C

Hodnoty byly vztaženy na stav před zahájením aktivace. Z grafu je patrné, že náhrada vody (V) kyselým roztokem (KR) vyvolala mírné, leč reprodukovatelné, zvýšení ztrát, které se odrazilo i ve výše popsaném nárůstu specifického povrchu. Za povšimnutí stojí, že působení páry způsobilo u tuhého zbytku z PVC/PVAC srovnatelný úbytek hmotnosti jako u pneumatik. Při době

dávkování aktivačního média 45 minut se ztráty všech zde prezentovaných vzorků pohybovaly v intervalu 25 – 29 % a při době 60 minut se zvětšily na 26 – 33 %. Tato skutečnost ukazuje na zcela odlišný průběh zplyňování hmoty obou materiálů. Zatímco u pneumatik pronikala pára do nitra částic vzorku a rozvíjela porézní strukturu, u PVC/PVAC probíhalo zplyňování převážně pouze plošně na vnějším povrchu částic. Úbytek hmotnosti se proto téměř nepromítl do zvětšování specifického povrchu ani objemu pórů.

Každý z číselných údajů zahrnutých do grafů na obr. 6 – 9 byl aritmetickým průměrem tří nezávislých aktivačních experimentů. Chybové úsečky nicméně nebyly do grafů zakresleny proto, že variační koeficienty se vždy pohybovaly v rozmezí pouze 3 – 6 % a chybové úsečky by tudíž nebyly v grafech dobře viditelné.

Výsledky aktivačních experimentů lze shrnout v podstatě jednoznačně. Dosažené povrchy a celkové velikosti pórů nesevďečí o perspektivnosti pyrolýzních zbytků z PVC/PVAC v roli adsorbentů.

4. Závěr

Pomalá pyrolýza do 650 °C vedla ke konverzi navážky kopolymeru PVC/PVAC z více než dvou třetin na plyn. Z jeho celkového získaného objemu však podíl uvolněný do cca 400 °C neměl díky zanedbatelné výhřevnosti a velmi vysokému zastoupení kyselých složek žádné energetické využití. Kapalné kondenzáty byly za daných experimentálních podmínek minoritním produktem, který se vlivem vysoké aromaticity spojené s obsahem chlorovaných uhlovodíků také nejeví jako vhodná chemická surovina či palivo. Stejně tak nebyly nalezeny podmínky umožňující aktivovat pyrolýzní zbytky na adsorpční materiál s přijatelnými vlastnostmi.

Po provedení všech testů hodnotí autoři pyrolýzu kopolymeru PVC/PVAC negativně a vyslovují názor, že průmyslové využití obdržených produktů by nebylo perspektivní. Výjimkami by teoreticky mohl být plyn jímáný od 400 °C výše a kyselý roztok získaný z produkované kyseliny octové a následně použitelný k intenzifikaci parní aktivace jiných pyrolýzních zbytků (např. z biomasy). Tento předpoklad ale zatím nebyl experimentálně ověřen.

Všechny uvedené poznatky vedou k doporučení, aby kopolymer PVC/PVAC nebyl přítomen ve významných množstvích ve vstupní vsázce nejen v rámci záměrné kopyrolýzy, ale ani v roli příměsí. Jako nejvhodnější způsob nakládání s tímto druhem odpadu se autorům jeví jeho spálení za podmínek stanovených zákonem č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší a především vyhláškou č. 415/2012 Sb. v platném znění.

Poděkování

Publikovaná 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 petrochemickém průmyslu v ČR“.

Seznam zkratk

ABS	akrylonitrilbutadienstyren
BET	Brunauer-Emmett-Tellerova izoterma
BJH	Barrett-Joyner-Halendova metoda
FID	plamenově-ionizační detektor (flame ionization detector)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier transform infrared spectroscopy)
GC	plynová chromatografie (gas chromatography)
HDPE	vysokohustotní polyethylen (high density polyethylene)
HIPS	houževnatý polystyren (high impact polystyrene)
LDPE	nízkohustotní polyethylen (low density polyethylene)
MS	hmotnostní spektrometr (mass spectrometer)
OEA	organická elementární analýza
OECD	Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj (Organisation for Economic Co-operation and Development)
PC	polykarbonát (polycarbonate)
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
PVAC	polyvinylacetát
TCD	tepelně-vodivostní detektor (thermal conductivity detector)
TGA	termogravimetrická analýza

Literatura

- Gilbert, M. (ed.). *Brydson's Plastics Materials*, 8th ed.; Elsevier Ltd., 2017.
- Nekouei, R., K.; Pahlevani, F.; Rajarao, R.; Golmohammadzadeh, R.; Sahajwalla, V. Two-step pre-processing enrichment of waste printed circuit boards: Mechanical milling and physical separation. *Journal of Cleaner Production* 2018, 184, 1113–1124, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.250.
- Statista Research Department. Global plastic production 1950–2021. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950> (accessed Jul 01, 2023).
- Geyer, R. Chapter 2 - *Production, use, and fate of synthetic polymers*. In: Letcher T. M. (ed.). *Plastic Waste and Recycling, Environmental Impact, Social Issues, Prevention, and Solutions*, 1st ed.; Academic Press, 2020.
- OECD. Global Plastics Outlook Database. <https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution->

- is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm (accessed Jul 01, 2023).
6. Ma, S., B.; Lu, J.; Gao, J., S. Study on the pyrolysis dechlorination of PVC waste. *Energy Sources* 2004, 26 (4), 387–396, doi: 10.1080/00908310390197352.
 7. Lu, J. a kol. Study on characterization of pyrolysis and hydrolysis products of poly(vinyl chloride) waste. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 90 (12), 3252–3259, doi: 10.1002/app.12984.
 8. Yuan, G. a kol. High efficiency chlorine removal from polyvinyl chloride (PVC) pyrolysis with a gas-liquid fluidized bed reactor. *Waste Management* 2014, 34 (6), 1045–1050, doi: 10.1016/j.wasman.2013.08.021.
 9. Yao, Z.; Ma, X. A new approach to transforming PVC waste into energy via combined hydrothermal carbonization and fast pyrolysis. *Energy* 2017, 141, 1156–1165, doi: 10.1016/j.energy.2017.10.008.
 10. Bhaskar, T. a kol. Prevention of chlorinated hydrocarbons formation during pyrolysis of PVC or PVDC mixed plastics. *Green Chemistry* 2006, 8 (8), 697–700, doi: 10.1039/B603037H.
 11. Czegeny, Z. a kol. Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012, 96, 69–77, doi: 10.1016/j.jaap.2012.03.006.
 12. Bockhorn, H.; Hornung, A.; Hornung, U. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1998, 46 (1), 1–13, doi: 10.1016/S0165-2370(98)00066-7.
 13. Honus, S.; Kumagai, S.; Molnár, V.; Fedorko, G.; Yoshioka, T. Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET – Part I: Fuel characteristics. *Fuel* 2018, 221, 346–360, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.074.
 14. Honus, S.; Kumagai, S.; Molnár, V.; Fedorko, G.; Yoshioka, T. Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET – Part II: Fuel characteristics. *Fuel* 2018, 221, 361–373, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.075.
 15. Li, B.; Wang, X.; Xia, Z.; Zhou, W.; Wu, Y.; Zhu, G. Co-pyrolysis of waste polyester enameled wires and polyvinyl chloride: Evolved products and pyrolysis mechanism analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2023, 169, 105816, doi: 10.1016/j.jaap.2022.105816.
 16. Vouvoudi, E., C.; Rousi, A., T.; Achilias, D., S. Effect of the catalyst type on pyrolysis products distribution of polymer blends simulating plastics contained in waste electric and electronic equipment. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2023, 34, 101145, doi: 10.1016/j.scp.2023.101145.
 17. Oni, B., A.; Sanni, S., E.; Olabode, O., S. Production of fuel-blends from waste tyre and plastic by catalytic and integrated pyrolysis for use in compression ignition (CI) engines. *Fuel* 2021, 297, 120801, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120801.
 18. 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.
 19. Staf, M.; Ondrová, B.; Šrámek, V. Aktivace tuhých zbytků ze vsádkové pyrolýzy odpadních pneumatik. *Paliva* 2022, 14 (3), 105–117, doi: 10.35933/paliva.2022.03.01.
 20. Staf, M.; Šrámek, V.; Pohořelý, M. The Preparation of a Carbonaceous Adsorbent via Batch Pyrolysis of Waste Hemp Shives. *Energies* 2023, 16, 1202, doi: 10.3390/en16031202.

Summary

Halogenated polymers as a problematic component in the pyrolysis of waste plastics

Marek Staf, Gleb Petrenko

The study deals with the complications associated with the pyrolysis of a polymer releasing highly corrosive compounds and other products that are difficult to be utilized in practice. Poly(vinyl chloride-vinyl acetate) was chosen as a sample material. This copolymer was subjected to slow pyrolysis up to a temperature of 650 °C, which was achieved with a temperature ramp of 10 °C min⁻¹. Thermal decomposition took place in a batch apparatus in nitrogen atmosphere. The evaluation of the experiments included a mass balance using an online recording of gas and condensate formation, which was followed by an analysis of the obtained products. The tests showed very small yields of condensates (pyrolysis tar) in the range of 3.0 – 5.5% compared to gas production reaching 71.1 – 72.1% of the raw material weight. Within the discussion, the problem with the production of non-flammable gas consisting mainly of HCl in the initial stages of pyrolysis was highlighted. Under the given conditions, the release of acid gases, in which HCl was gradually replaced by also non-flammable CO₂, continued up to about 400 °C. Only gases collected from this temperature above and having a calorific value of 33.5 MJ m⁻³ (20 °C / 101.32 kPa) can be considered energetically usable. Condensates mainly represented by a mixture of aromatic hydrocarbons, acetic acid and chlorobenzene were also evaluated as problematic for possible use. The possibilities of physical activation of solid pyrolysis residues by steam at temperatures of 850 and 900 °C were also tested. All experiments led to obtaining products with very small specific surface areas in the range of 1 – 6 m² g⁻¹. The process loss during activation reached 25 – 33% of the pyrolysis residue weight, depending on the applied temperature and contact time with steam. These values show that the reaction of the activation medium with the sample took place more or less only on the outer surface of the particles and did not lead to the development of an internal porous structure. The achieved results

were compared with the identically processed samples of waste tires, which were evaluated as promising in tests carried out in the past. The contrast between the two materials clearly spoke against the discussed copolymer. The results of the experiments can be interpreted, among other things, as a certain warning against attempts at industrial pyrolysis processing of this type of plastic.