

Ryszard WASIELEWSKI, Grzegorz TOMASZEWICZ
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze
e-mail: rwasielewski@ichpw.pl

Badania termochemicznej konwersji odpadów tekstylnych zawierających włókna syntetyczne

Streszczenie: Przedstawiono wyniki badań pirolizy w złożu stałym odpadów tekstylnych zawierających włókna syntetyczne, głównie poliestrowe. Ustalono optymalną temperaturę procesu (600°C) i scharakteryzowano jakość produktów stałych, ciekłych i gazowych. Wszystkie produkty charakteryzują się korzystnymi parametrami energetycznymi. Karbonizat poddano procesowi aktywacji dwutlenkiem węgla i parą wodną w temperaturze 900°C. Uzyskano sorbenty węglowe o powierzchni BET równej 487 i 974 m²/g. Stwierdzono, że podczas pirolizy odpadów tekstylnych zawierających włókna syntetyczne można uzyskać interesujące prekursorzy adsorbentów węglowych.

Słowa kluczowe: odpady tekstylne, włókna syntetyczne, piroliza, aktywacja, adsorbenty węglowe.

STUDIES ON THERMOCHEMICAL CONVERSION OF TEXTILE WASTE CONTAINING SYNTHETIC FIBERS

Abstract: The results of investigations on fixed bed pyrolysis of textile waste containing synthetic fibers, especially polyester, have been presented. The optimum process temperature was found (600 °C) and quality of solid, liquid and gas products has been determined. All products are characterized by favorable energetic parameters. The char has been activated by carbon dioxide and steam at 900 °C. There have been obtained carbon sorbents of BET surface area equal to 487 and 974 m²/g. It has been found that during the pyrolysis of waste textiles containing synthetic fibers one can obtain interesting precursors of carbon adsorbents.

Keywords: textile waste, synthetic fibers, pyrolysis, activation, carbon adsorbents.

1. WPROWADZENIE

W Polsce, każdego roku, wytwarzane jest ponad 140 mln Mg odpadów. Ponad 2% tych odpadów stanowią tekstylia [1]. Odpady tekstylne dzieli się na trzy grupy: odpady tekstylne czyste, odpady tekstylne brudne oraz odpady tekstylne pochodzenia medycznego. Ilość odpadowych, czystych materiałów tekstylnych stale rośnie. Jest to spowodowane stale zwiększającym się importem używanej odzieży z Europy Zachodniej, Azji oraz Bliskiego Wschodu. Powiększanie się rynku materiałów tekstylnych skutkuje poszukiwaniem nowych metod zagospodarowania tekstyliów [2–5].

Najbardziej popularną metodą recyklingu materiałów tekstylnych jest obróbka mechaniczna, do której zalicza się rozczesywanie, rozwarstwianie oraz rozdrabnianie materiału.

Metoda mechaniczna umożliwia otrzymywanie jednorodnych włókien wtórnych, aczkolwiek włókna te charakteryzują się pogorszonymi parametrami fizycznymi. Inną metodą zagospodarowania odpadów tekstylnych jest recykling chemiczny. Wykorzystując procesy hydrolizy, alkoholizy oraz transestryfikacji możliwa jest degradacja, w zależności od rodzaju tekstyliów, wiązań celulozowych lub polimerowych. Metoda chemiczna umożliwia otrzymywanie czystych monomerów, które mogą być ponownie wykorzystywane w produkcji. Wadą tej metody jest jej opłacalność. Materiały tekstylne mogą być również przetworzone na drodze termicznej. Najczęściej wykorzystuje się proces pirolizy, gdzie w atmosferze pozbawionej tlenu dochodzi do rozkładu materiału na produkty ciekłe, stałe oraz gazowe. Zaletą przeróbki termicznej w at-

mosferze beztlenowej jest otrzymanie dużych ilości produktów ciekłych oraz uwęglonych produktów stałych w postaci karbonizatu.

Badania pirolizy odpadowych materiałów polimerowych wykazują, że można z nich otrzymać interesujące karbonizaty, które mogą stanowić prekursorzy tanich adsorbentów węglowych [6–9].

We współczesnych materiałach tekstylnych, ze względu na ich specyficzne właściwości, często wykorzystywane są organiczne włókna syntetyczne, zarówno samodzielnie jednak najczęściej w mieszankach z włóknami naturalnymi [10]. Podstawowe grupy włókien syntetycznych to: włókna poliestrowe (m.in. elana, torlen czy diolen), poliamidowe (m.in. nylon, stilon czy polana), poliakrylonitrylowe (m.in. anilana), i włókna poliuretanowe (m.in. lycra, elastan i doralstan). Znaczny i wciąż rosnący udział polimerów syntetycznych w wielu dziedzinach życia przyczynia się do wzrostu ich udziału w odpadach, również odpadach tekstylnych [11].

Poniżej przedstawiono wyniki badań prowadzonych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla nad możliwością zastosowania procesu pirolizy dla termochemicznej konwersji odpadów tekstylnych zawierających włókna syntetyczne w kierunku uzyskania prekursorów adsorbentów węglowych.

2. OPIS BADAŃ

Prace badawcze obejmowały przebieg rozkładu termicznego odpadów tekstylnych w warunkach pirolizy oraz testy aktywacji uzyskanego karbonizatu.

2.1. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO

Przedmiotem badań były odpady tekstylne z przemysłowej krajowej sortowni odzieży używanej, pochodzące z krajów Unii Europejskiej. Surowiec, po rozdrobnieniu w młynie typu shredder do postaci ścinek tekstylnych, zawierał tkaniny wykonane z włókien synte-

tycznych, w tym głównie włókien poliestrowych. Ścinki te były materiałem odpadowym, niemożliwym do zagospodarowania np. jako czystościwo przemysłowe.

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę właściwości fizykochemicznych badanych odpadów.

Tab. 1. Charakterystyka odpadów tekstylnych zawierających włókna poliestrowe

Tab. 1. Characteristics of waste textiles containing polyester fibers

Parametr	Jednostka	Wartość
Zawartość wilgoci całkowitej, W_t^r	%	1,5
Zawartość wilgoci, W^a	%	1,2
Zawartość popiołu, A^a	%	1,3
Zawartość części lotnych, V^a	%	82,95
Zawartość części lotnych, V^{daf}	%	82,70
Ciepło spalania, Q_s^a	J/g	22304
Wartość opałowa, Q_i^r	J/g	21079
Zawartość siarki całkowitej, S_t^a	%	0,13
Zawartość węgla, C_t^a	%	58,4
Zawartość wodoru, H_t^a	%	5,21
Zawartość azotu, N^a	%	1,75
Zawartość chloru, Cl^a	%	0,446

Badana próbka odpadów tekstylnych była sucha, pozbawiona widocznych zanieczyszczeń i nie zawierała materiałów innych niż tkaniny. Cechowała się bardzo niską zawartością popiołu oraz wysoką zawartością części lotnych, co przekłada się na wysoką wartość opałową. Ponadto materiał ten zawierał stosunkowo nieduże ilości siarki, co może być korzystne dla jego potencjalnego wykorzystania jako surowca w procesach termochemicznej konwersji, takich jak piroliza, ponieważ wpływa na zagrożenia emisyjne podczas energetycznego wykorzystania produktów ciekłych i gazowych. Należy zauważyć, że badane odpady zawierają znaczącą ilość chloru. Chlor wpływa niszcząco na reaktor, w którym następuje proces termicznej przeróbki materiału.

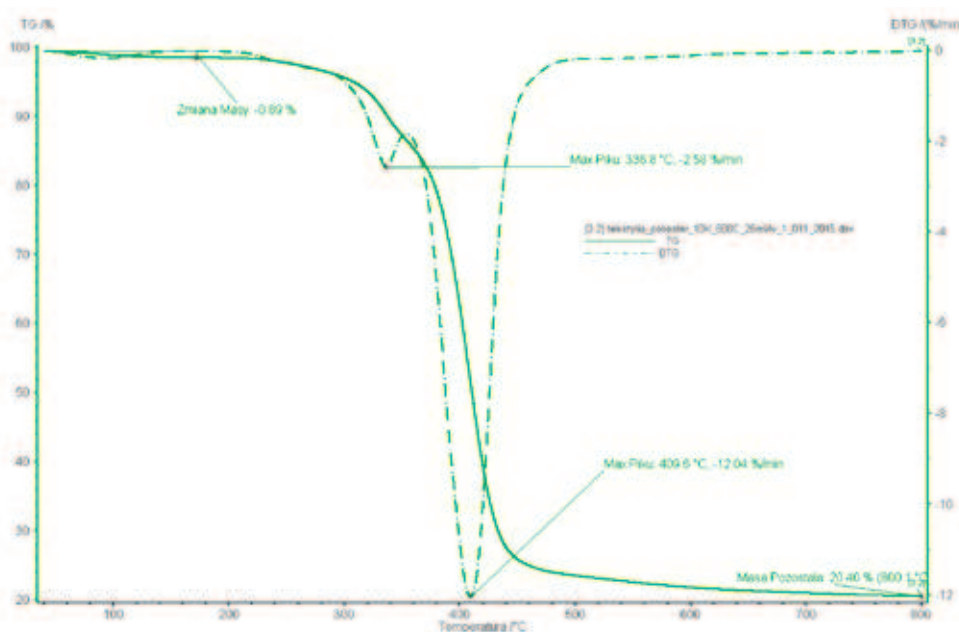
2.2. BADANIA ROZKŁADU TERMICZNEGO ODPADÓW TEKSTYLNÝCH W WARUNKACH PIROLIZY

Próbkę odpadów tekstylnych poddano wstępnym badaniom rozkładu termicznego za pomocą analizatora termogravimetrycznego. Rejestrację zmiany masy, zachodzącą podczas ogrzewania próbki przeprowadzono za pomocą analizatora STA 409 PG Luxx firmy Netzsch.

Wyniki tych badań w postaci przebiegu krzywych ubytku masy (TG) oraz szybkości ubytku masy (DTG) przedstawiono na rysunku 1.

Je stopniowa karbonizacja materiału. W wyniku rozkładu termicznego w warunkach pirolizy powyżej 500 °C możliwe jest uzyskanie z próbki wyjściowej ok. 24–20% wag. karbonizatu. Jak pokazują wyniki badań [12] maksimum szybkości pirolizy obserwowane dla temperatury 336 °C jest typowe dla bawełny. Co za tym idzie surowiec zawierał niewielką ilość bawełny. Maksimum szybkości rozkładu w temperaturze około 410 °C jest typowe dla tekstyliów poliestrowych.

Dla określenia optymalnych warunków technologicznych wytwarzania karbonizatu, mogącego stanowić prekursor adsorbentów węgl-



Rys. 1. Przebieg rozkładu termicznego odpadów tekstylnych w warunkach beztlenowych (w atmosferze azotu), ogrzewanie 0–800 °C ze stałą szybkością 10 K/min

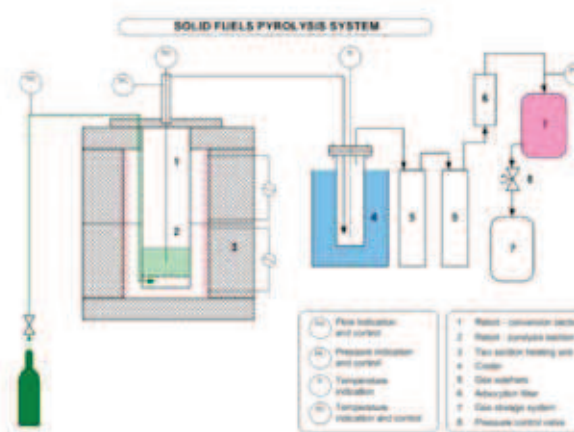
Fig. 1. Thermal degradation of waste textiles under anaerobic conditions (nitrogen) at 0–800 °C, constant heating rate of 10 K/min

Przebieg krzywych TG i DTG wykazuje dwustopniowy charakter rozkładu termicznego badanego materiału, który ma miejsce w zakresie temperaturowym 300–450 °C i charakteryzuje się dwoma maksimum szybkości rozkładu dla $T = 336,8$ °C oraz 409,6 °C. Ostateczna dekompozycja materiału z obserwowalnym znaczącym ubytkiem masy kończy się przy temperaturze około 500 °C. Powyżej tej temperatury postępu-

wych wykonano serię badań procesu pirolizy odpadów tekstylnych w różnych warunkach temperaturowych (przekraczających zakres ustalony w oparciu o wyniki analizy termogravimetrycznej). Wykorzystano stanowisko do badań pirolizy w złożu stałym znajdujące się w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla. Fotografii stanowiska badawczego oraz schemat instalacji przedstawiono na rysunku nr 2.



Instalacja do badań pirolizy paliw w złożu stałym



Schemat instalacji do badań pirolizy paliw w złożu stałym

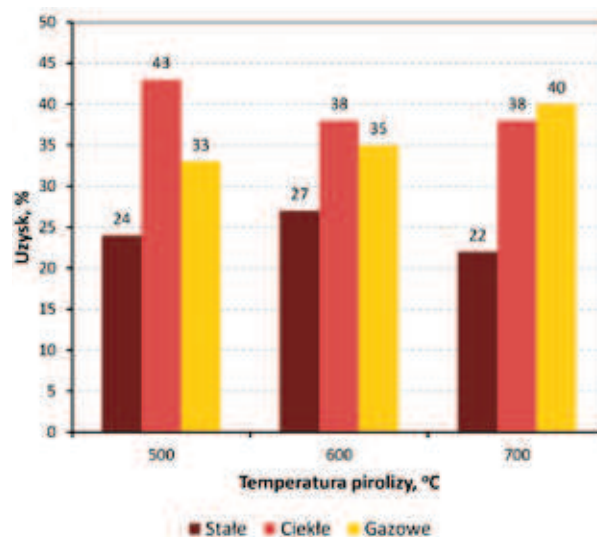
Rys. 2. Stanowisko do badań procesu pirolizy w złożu stałym

Fig. 2. The test stand for investigation of pyrolysis process in a fixed bed

W przedmiotowej instalacji badawczej retorta (1) z próbką badanego materiału umieszczona jest w piecu elektrycznym (3) posiadającym dwie strefy ogrzewania z niezależnym sterowaniem temperatury. Surowy gaz pirolityczny przechodzi przez układ kondensacji złożony z chłodzińców wodnych (4), w których następuje kondensacja produktów ciekłych termicznego rozkładu surowca. W celu oczyszczenia gazu od niewykondensowanych resztek produktów ciekłych (olejów, wody) przepuszcza się go przez kolumnę adsorpcyjną (6) wypełnioną selektywną żywicą (o symbolu XAD2), stosowaną w poborach próbek surowych gazów przemysłowych. Następnie, oczyszczony gaz pirolityczny zbierany jest w butli (7) wypełnionej solanką. Układ odbioru gazu umożliwia zebranie całego wytwarzanego podczas testu gazu, co zapewnia uzyskanie uśrednionej dla całego testu próbki gazu pirolitycznego, oczyszczonego z produktów ciekłych.

Odważoną próbkę odpadów o masie 40 g wsypany do retorty, którą umieszczano w piecu i następnie łączono z układem dozowania azotu oraz odbioru gazu pirolitycznego. Próbkę w retorcie przedmuchiwało wstępnie azotem w celu usunięcia powietrza. Następnie rozpoczynano ogrzewanie retorty ze stałą szybkością nagrzewania 20 K/min do założonej końcowej temperatury pirolizy przy stałym przepływie strumienia azotu 0,01 dm³/min, zapewniającym

utrzymanie atmosfery inertnej w układzie oraz ułatwiającą ewakuację gazu pirolitycznego z retorty. Po osiągnięciu założonej temperatury końcowej retortę w piecu przetrzymywano przez 60 minut. Po zakończeniu testu wyłączano ogrzewanie retorty, a produkty stałe i ciekłe ważono dla sporządzenia bilansu masowego. Przeprowadzono 3 testy w odmiennych warunkach temperaturowych (500, 600 i 700 °C). Próbki uzyskanych karbonizatów poddano analizie zawartości części lotnych. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 3 i w tabeli 2.



Rys. 3. Wpływ temperatury pirolizy odpadów tekstylnych na uzysk produktów

Fig. 3. The impact of temperature of waste textiles pyrolysis on products yield

Przedstawione dane wskazują na rosnący udział produktów gazowych wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, przy czym wzrost ich udziału w temperaturze powyżej 600 °C jest wynikiem dekompozycji karbonizatu, którego uzysk osiągnął maksimum dla pirolizy w temperaturze 600 °C. Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy obserwuje się coraz większy stopień odgazowania karbonizatu (tabela 2).

Tab. 2. Charakterystyka karbonizatów uzyskanych podczas pirolizy odpadów tekstylnych

Tab. 2. Characteristics of chars obtained during pyrolysis of waste textiles

Parametr	Jednostka	Temperatura pirolizy, °C		
		500	600	700
Zawartość wilgoci, W ^a	%	2,05	1,92	2,64
Zawartość części lotnych w karbonizacie, V ^a	%	10,06	6,52	2,44

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że optymalną temperaturą procesu pirolizy badanych odpadów jest 600 °C, ze względu na wielkość uzysku i stopień odgazowania karbonizatu.

Następnie powtórzono test pirolizy badanych odpadów w identycznych warunkach temperaturowych (600 °C, szybkość ogrzewania 20 K/min, czas przetrzymania w temp. 600 °C – 1 godz.) i procesowych (przepływ azotu dla utrzymywania atmosfery inertyjnej, w ilości 0,01 dm³/min.) dla próbki odpadów o masie 700 g. Celem testu była weryfikacja wyników bilansu masowego i uzyskanie większej ilości poszczególnych produktów do dalszych analiz. Gazy procesowe opuszczające reaktor analizowano „on-line” w zakresie zawartości podstawowych składników (CO₂, CO i H₂) z wykorzystaniem analizatorów gazu marki SICK. Pobrano również próbki gazu procesowego do worków probierczych w odstępach ok. 20, 40 i 60 minut od rozpoczęcia testu, dla wykonania analizy ich składu chemicznego oraz określenia wartości opałowej. Oznaczenia przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego firmy Varian model CP-3800 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny FID i TCD oraz kolum-

nę kapilarną CP Sil 5 60 m x 0,25 mm i kolumnę upakowaną Molecular Sieve 5A CP o wymiarach 1,5 m x 2 mm. Analizę zawartości związków siarki wykonano przy wykorzystaniu chromatografu gazowego w detektor PFPD CP Sil 5 for sulfur o wymiarach 30 m x 0,32 mm.

Przeprowadzony bilans masowy produktów (karbonizat 26%, produkty ciekłe 38%, gazowe 36%) wykazał stosunkowo wysoką zgodność z bilansem masowym procesu pirolizy dla mniejszej próbki odpadów tekstylnych. Poniżej przedstawiono charakterystykę poszczególnych produktów pirolizy odpadów tekstylnych opartą o wyniki przeprowadzonych analiz.

2.2.1. GAZ PROCESOWY

W tabeli 3 przedstawiono wyniki oznaczeń składu chemicznego gazu pirolitycznego pobranego przed zbiornikiem magazynowym gazu po 20, 40 oraz 60 minutach od rozpoczęcia grzania.

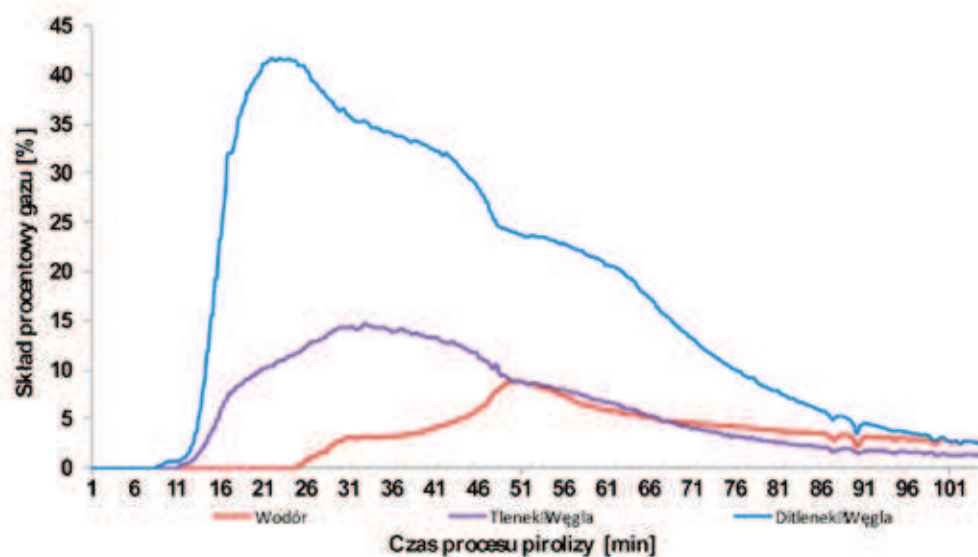
Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 3 – głównymi składnikami gazu procesowego z pirolizy odpadów tekstylnych zawierających włókna poliestrowe są: ditlenek i tlenek węgla (które razem stanowią od 55 do ponad 70%), metan i lekkie węglowodory oraz wodór. W składzie gazu procesowego praktycznie nie zaobserwowano związków siarki, co eliminuje problem emisji związków siarki podczas jego spalania. Gaz procesowy cechuje się wartością opałową w zakresie 11–15,5 MJ/m³, która jest nieco niższa w stosunku do gazu koksowniczego (ok. 17 MJ/m³) oraz gazu ziemnego zaazotowanego (ok. 20 MJ/kg). Wynika to z dużej zawartości tlenu węgla. Gaz pirolityczny cechuje stosunkowo wysoka gęstość w porównaniu do innych wykorzystywanych gospodarczo gazów palnych (gaz koksowniczy – ok. 0,405 kg/m³, gaz ziemny zaazotowany – ok. 0,780 kg/m³). Właściwości fizykochemiczne gazu pirolitycznego pozwalają na jego energetyczne wykorzystanie.

Przebieg zmian składu chemicznego gazu procesowego (zawierającego azot) przedstawiono na rysunku 4.

Tab. 3. Charakterystyka gazu (bez azotu) z pirolizy odpadów tekstylnych w 600 °C

Tab. 3. Characteristics of gas (excluding nitrogen) from pyrolysis of waste textiles at 600 °C

	Parametr	Jednostka	Gaz po 20 min.	Gaz po 40 min.	Gaz po 60 min.
Skład chemiczny gazu	H ₂	%	3,6	12,0	21,6
	O ₂	%	1,6	1,5	2,8
	CO	%	14,9	16,3	13,0
	CH ₄	%	5,1	12,3	14,5
	CO ₂	%	65,0	47,7	40,7
	C ₂ H ₄	%	6,9	5,8	3,6
	C ₂ H ₆	%	1,7	2,3	2,2
	C ₃ H ₈	%	0,2	0,2	0,2
	C ₃ H ₆	%	0,8	1,5	1,1
	C ₄ H ₁₀	%	0,1	0,1	0,1
	C ₅ H ₁₂	%	0,1	0,1	0,1
	H ₂ S	%	0,0	0,0	0,0
	COS	%	0,1	0,0	0,0
	CH ₃ SH	%	0,0	0,0	0,0
	CS ₂	%	0,0	0,0	0,0
	SO ₂	%	0,0	0,0	0,0
	C ₄ H ₄ S	%	0,0	0,0	0,0
	Ciepło spalania, Q	J/m ³	11990000	16880000	16180000
	Wartość opałowa, Q _i ^r	J/m ³	11200000	15540000	14710000
	Gęstość, d	kg/m ³	2,48	1,86	2,14

Rys. 4. Przebieg zmian zawartości podstawowych składników: CO₂, CO i H₂ w gazie podczas pirolitycznego rozkładu odpadów tekstylnych w 600 °CFig. 4. The course changes of basic components content: CO₂, CO and H₂ in gas during the pyrolytic decomposition of waste textiles at 600 °C

Wyniki badań wykazały, że w pierwszym etapie pirolizy odpadów tekstylnych w gazie procesowym dominuje ditlenek i tlenek węgla, a następnie wraz ze wzrostem temperatury zaczyna wydzielać się wodór. Wydzielanie wodoru jest końcowym etapem dekompozycji matrycy polimerowej badanych odpadów.

2.2.2. PRODUKTY CIEKŁE

Produkty ciekłe procesu pirolizy odpadów tekstylnych zawierały dwie frakcje – wodną oraz smołową. Frakcje te rozdzielono w szklanym rozdzielaczu. Badaniom poddano głównie frakcję smołową (dolną) ponieważ frakcja

wodna (górna) stanowi niepożądany element produktów ciekłych. Zawartość wody we frakcji wodnej wynosiła ponad 80%, co po zsumowaniu z frakcją smołową daje wynik ok. 40% zawartości wody w ciekłym produkcie popirolitycznym. Wysoka zawartość wody w produkcie ciekłym wskazuje na obecność włókien naturalnych w pirolizowanych odpadach tekstylnych, które są mieszkanką różnych tkanin. Z doniesień literaturowych wynika, że w wyniku degradacji termicznej włókien naturalnych (np. celulozy) powstają duże ilości wody pirogenetycznej [13]. Wyniki badań produktów ciekłych (frakcji smołowej) przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4 Charakterystyka produktów ciekłych (frakcja smołowa) pirolizy odpadów tekstylnych w 600 °C
Tab. 4 Characteristics of liquid products (tar fraction) from pyrolysis of waste textiles at 600 °C

Parametr		Jednostka	Wartość
Zawartość wody, W		%	11,13
Zawartość popiołu, A ^d		%	0,78
Ciepło spalania, Q		J/g	23463
Wartość opałowa, Q _i ^f		J/g	21811
Analiza elementarna	Zawartość węgla, C	%	66,40
	Zawartość wodoru, H	%	1,90
	Zawartość azotu, N	%	6,30
	Zawartość siarki, S	%	0,25
	Zawartość tlenu, O	%	25,15
Lepkość		Pas	w 25 °C = 0,0126 w 40 °C = 0,0079
Temperatura zapłonu, met. Marcussona		°C	78
Przebieg destylacji			
początek destylacji		°C	68
0–235 °C		%	38,00
235–270 °C		%	20,30
270–300 °C		%	12,10
Pozostałość		%	24,30
Straty		%	5,30

Przedstawione w tabeli 4 dane wskazują na możliwość energetycznego wykorzystania frakcji smołowej. Frakcję tę cechuje niska zawartość popiołu i siarki, oraz korzystna wartość opałowa, która jest jednak dwukrotnie niższa od wartości opałowej handlowego lekkiego oleju opałowego. Frakcja smołowa posiada niską lepkość, co ułatwia jej podawanie w układzie hydraulicznym. Ponadto prawie 60% tej frakcji destyluje poniżej 270 °C.

2.2.3. KARBONIZAT

Karbonizat uzyskany podczas pirolizy odpadów tekstylnych zawierających włókna poliestrowe ma charakter sypki i jest podatny na rozcieranie. Dla pobranej próbki karbonizatu przeprowadzono analizę techniczną i elementarną, oznaczono ciepło spalania i wartość opałową, powierzchnię BET oraz gęstość rzeczywistą. Oznaczenia te wykonano w oparciu o wytyczne zawarte w normie ISO 9277:2010. Oznaczenie powierzchni BET przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora struktury porowatej 3Flex™ firmy Micromeritics. W tabeli 5 przedstawiono charakterystykę właściwości fizykochemicznych karbonizatu.

Tab. 5. Charakterystyka karbonizatu z pirolizy odpadów tekstylnych w 600 °C

Tab. 5. Characteristics of char from pyrolysis of waste textiles at 600 °C

Parametr	Jednostka	Wartość
Zawartość wilgoci, W^a	%	2,2
Zawartość popiołu, A^a	%	6,7
Ciepło spalania, Q_s^r	J/g	31429
Wartość opałowa, Q_f^a	J/g	30928
Zawartość siarki całkowitej, S_t^a	%	0,10
Zawartość węgla, C^a	%	83,9
Zawartość wodoru, H_t^a	%	1,90
Zawartość azotu, N^a	%	4,20

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały bardzo korzystne parametry energetyczne karbonizatu, szczególnie w zakresie niskiej zawartości popiołu oraz wysokiej wartości opałowej.

Zwraca również uwagę niska zawartość siarki, wpływająca na emisję ditlenku siarki przy potencjalnym energetycznym wykorzystaniu karbonizatu. Materiał ten może także stanowić potencjalny prekursor przy produkcji adsorbentów węglowych, co postanowiono zweryfikować poprzez przeprowadzenie testów jego aktywacji.

2.3. BADANIA PROCESU AKTYWACJI KARBONIZATU Z PIROLIZY ODPADÓW TEKSTYLNICH

Karbonizat uzyskany podczas testów pirolizy odpadów tekstylnych w temperaturze 600 °C poddano aktywacji ditlenkiem węgla oraz parą wodną. Aktywację prowadzono w temperaturze 900 °C przez 2 godziny. Do badań wykorzystano stanowisko badawcze wyposażone w stalową retortę z dnem sitowym umożliwiającym podanie do retorty mieszanek gazowych oraz piec z regulowaną szybkością ogrzewania.

Próbkę karbonizatu o masie 60 g umieszczono na dnie sitowym retorty stalowej o średnicy wewnętrznej 55 mm. Wysokość złoża wynosiła około 30 cm. Gęstość nasypowa karbonizatu wynosiła więc około 0,084 g/cm³. Do retorty poprzez dno sitowe podawano azot, a następnie po uzyskaniu temp. 900 °C mieszanek:

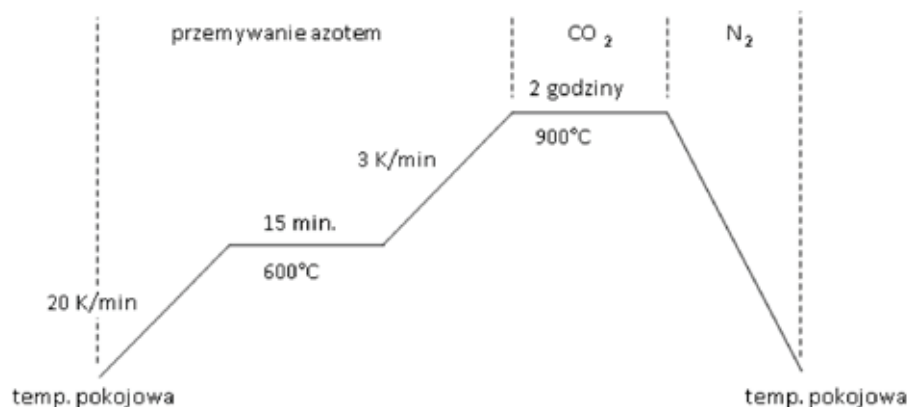
- azotu i ditlenku węgla, podczas I testu aktywacji
- azotu i pary wodnej, podczas II testu.

Ditlenek węgla podawano do układu z butli gazowej, natomiast woda dozowana była ze zbiornika za pomocą pompy, poprzez rurkę umieszczoną w piecu elektrycznym. W efekcie odparowania wody do retorty była dozowana para wodna.

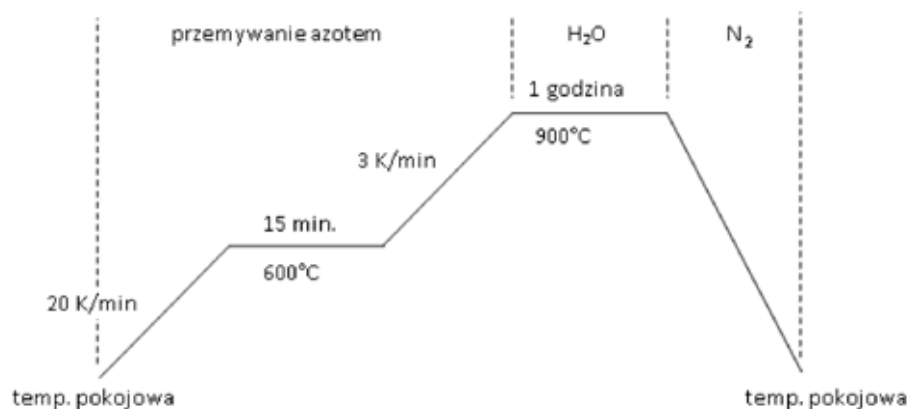
W teście I aktywację ditlenkiem węgla przeprowadzono według programu temperaturowego przedstawionego na rys. 5.

Przepływ azotu wynosił 125 ml/min, przepływ ditlenku węgla w trakcie aktywacji wynosił 100 ml/min.

W teście II aktywację parą wodną przeprowadzono wg programu temperaturowego przedstawionego na rys. 6.



Rys. 5. Program temperaturowy aktywacji karbonizatu ditlenkiem węgla
 Fig. 5. The temperature program of carbon dioxide activation of the char



Rys. 6. Program temperaturowy aktywacji karbonizatu parą wodną
 Fig. 6. The temperature program of steam activation of the char

Przepływ azotu wynosił 125 ml/min, przepływ wody dozowanej do retorty w trakcie aktywacji wynosił 4 ml/min.

Po wychłodzeniu retorty produkty aktywacji zważono i poddano analizom. Dla pobranych próbek aktywatu wykonano oznaczenia podobnie jak dla wyjściowego karbonizatu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6 w sposób porównawczy.

Po sporządzeniu bilansu masowego obydwu testów stwierdzono, że pozostałość po procesie aktywacji ditlenkiem węgla wyniosła 64,2%. Natomiast po procesie aktywacji parą wodną pozostałość ta wyniosła 20,7%.

Przedstawione w tabeli 6 dane wykazują, że proces aktywacji, zarówno parą wodną jak i CO_2 , pozwolił na otrzymanie produktu o bardzo rozwiniętej powierzchni. W procesie aktywacji

ditlenkiem węgla otrzymano aktywat o powierzchni BET równej $487,31 \text{ m}^2/\text{g}$, a w procesie aktywacji parą wodną aktywat o powierzchni BET dwukrotnie większej ($973,59 \text{ m}^2/\text{g}$). Wielkość powierzchni BET aktywatów wskazuje na klasę węgla aktywnych. Oba aktywaty mogłyby być wykorzystane jako sorbenty pyliste. Nie mniej ważna jest jednak wydajność procesu aktywacji. Proces aktywacji ditlenkiem węgla był trzy razy bardziej wydajny. Należy zauważyć, że uzyskane wyniki badań dotyczą pojedynczych procesów aktywacji. Przeprowadzenie optymalizacji procesów aktywacji dla karbonizatu z odpadów tekstylnych, z pewnością skutkowałoby wzrostem wydajności procesu przy jednoczesnym zachowaniu dobrych parametrów powierzchni lub nawet jej zwiększeniem.

Tab. 6. Charakterystyka karbonizatu z pirolizy odpadów tekstylnych oraz produktów jego aktywacji ditlenkiem węgla i parą wodną

Tab. 6. Characteristics of the char from the pyrolysis of waste textiles and products of its carbon dioxide activation and steam activation

Parametr	Jednostka	Wartość		
		Karbonizat 600 °C	Karbonizat po aktywacji ditlenkiem węgla	Karbonizat po aktywacji parą wodną
Zawartość wilgoci, W^a	%	2,2	2,8	1,3
Zawartość popiołu, A^a	%	6,7	10,6	32,5
Zawartość części lotnych, V^a	%	4,33	1,36	0,95
Powierzchnia właściwa, BET	m ² /g	7,20	487,31	973,59
Gęstość rzeczywista	g/cm ³	1,605	2,139	2,547
Zawartość węgla, C_t^a	%	83,90	84,10	62,5
Zawartość wodoru, H^a	%	1,90	0,70	0,46
Zawartość azotu, N^a	%	4,20	2,30	0,91
Zawartość siarki, S_t^a	%	0,10	1,00	0,79

3. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że proces termochemicznej konwersji odpadów tekstylnych zawierających włókna syntetyczne z wykorzystaniem procesu pirolizy w temp. 600 °C może prowadzić do uzyskania interesujących produktów. Właściwości fizykochemiczne uzyskanego karbonizatu pozwalają na jego wykorzystanie zarówno w kierunku energetycznym oraz jako surowiec do produkcji węglowych materiałów adsorpcyjnych. Ten drugi kierunek zagospodarowania wydaje się bardziej interesujący ze względów ekonomicznych. Po poddaniu karbonizatu następczej aktywacji można uzyskać produkty o cechach zbliżonych do grupy handlowych pylistych węgla aktywnych. Podjęcie badań nad optymalizacją warunków procesowych aktywacji może doprowadzić do zwiększenia uzysku adsorbentów przy jednoczesnej poprawie parametrów adsorpcyjnych w stosunku do przedstawionych w niniejszym opracowaniu.

Termicznemu przetwarzaniu materiałów tekstylnych powinny być poddawane jedynie materiały syntetyczne, gdyż wykorzystanie materiałów bawełnianych, wełnianych, skórzanych i innych pochodzenia naturalnego skutkuje powstawaniem dużej ilości wody pirogenetycznej, która utrudnia dalsze wykorzystanie frakcji ciekłych powstających w trakcie pirolizy. Co za tym idzie, z uwagi na kosztowny i skomplikowany organizacyjnie proces selektywnego rozdziału tekstyliów rozwijanie badań nad produkcją ciekłych produktów pirolizy wydaje się zagadnieniem skomplikowanym.

BIBLIOGRAFIA

1. Główny Urząd Statystyczny. Ochrona Środowiska 2015
2. Moraczewski A., Wiśniewski M., Wojtysiak J.: *Recykling odpadów i zużytków tekstylnych*, Recykling, 2006, 1 (61), s. 16–18
3. Lelicińska-Serafin K., Manczarski P.: *Gospodarka odpadami tekstylnymi. Część II. Metody zagospodarowania odpadów tekstylnych*, GAZ, WODA I TECHNIKA SANITARNA, 2014, 6, s. 237–239

4. Salemo-Kochan R.: *Analiza podatności włókien syntetycznych na procesy rozkładu występujące w metodach utylizacji odpadów*, Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie, 2002, 599, s. 73–84
5. Wang Y.: *Fiber and Textile Waste Utilization*, Waste and Biomass Valorization, 2010, 1, s.135–143
6. Choma J., Osuchowski Ł., Jaroniec M.: *Właściwości i zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych*, Ochrona Środowiska, 2014, 2 (36), s.3–16
7. Bratek W., Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Bystrzejewski M., Szmigielski R.: *Characteristic of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 100, s.192–198.
8. Bratek K., Bratek W., Kałużyński M.: *Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin*, Carbon, 2002, 40, s. 2213–2220
9. Nahil M. A., Williams P. T.: *Activated carbons from acrylic textile waste*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89, 1, s. 51-59 ·
10. Rosner T.: *Włókna sztuczne*, Wyd. WNT Warszawa, 1966
11. Lelicińska-Serafin K., Manczarski P.: *Gospodarka odpadami tekstylnymi – część I. Charakterystyka odpadów tekstylnych*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2014, 5, s.200–202
12. Chenxi Z., Enchen J., Aihui Ch.: *Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin*, Journal of the Energy Institute, article in press 2016.
13. Moldoveanu S., *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*, 1st Edition, Elsevier Science, 1998

Publikację przyjęto do druku 30–11–2016