

Cezary Dębek

Charakterystyka sadzy popirolitycznej otrzymanej w wyniku pirolizy opon prowadzonej w skali przemysłowej, metodą periodyczną

W artykule przedstawiono parametry sadzy popirolitycznej, uzyskanej w instalacji przemysłowej pracującej w trybie wsadowym, istotne z punktu widzenia zastosowania jako napełniacz do mieszanek kauczukowych i tworzyw sztucznych. Dzięki zbadaniu próbek sadzy popirolitycznej z trzech niezależnych procesów prowadzonych w jednakowy sposób oceniono rozrzut właściwości. Średnie wartości parametrów porównano z właściwościami sadz technicznych N330, N550, N772 i N990. Poszczególne próby sadzy popirolitycznej nie wykazują istotnego rozrzutu właściwości w parametrach strukturalnych, tj. w wartościach liczby jodowej (średnio 50 g/kg) i liczby DBF (średnio 73 cm³/100 g). Rozrzut uzyskanych wartości nie przekracza dopuszczalnego dla sadz technicznych. Średnia wartość liczby jodowej sadzy popirolitycznej wynosząca 50 g/kg jest zbliżona do wartości dla sadzy N550 (43 g/kg), natomiast średnia wartość liczby DBF wynosząca 73 g/kg jest zbliżona do wartości dla sadzy N772 (65 g/kg).

Sadza popirolityczna jest zanieczyszczona znaczną ilością związków mineralnych. Rozrzut wartości tych zanieczyszczeń jest stosunkowo znaczny, wynosi 15,5–21,8% mas. Sadza techniczna zawiera do 0,5% mas. zanieczyszczeń mineralnych, dlatego pod tym względem sadzy popirolitycznej nie da się porównać do sadz technicznych. Sadza popirolityczna jest materiałem węglowo-mineralnym.

Przeprowadzone badania SEM wykazały, że rozdrobnienie surowej sadzy popirolitycznej jest niewystarczające, a cząstki będące wtórnym aglomeratami sadzy nie ulegają dezintegracji podczas oznaczania wartości przesiewu na sicie 0,045 mm.

Oznaczona za pomocą SEM morfologia sadzy popirolitycznej dowodzi, że sadza ta ma strukturę sadzy technicznej. Jest w zasadzie odzyskaną sadzą techniczną (dokładniej mieszaniną sadz technicznych) zanieczyszczoną związkami mineralnymi i niewielką ilością związków organicznych: olejów i nierozłożonych zupełnie kauczuków.

Słowa kluczowe: sadza popirolityczna, sadza techniczna, piroliza, termoliza, odpady gumowe, recykling.

Characteristics of pyrolytic carbon black obtained by periodical, industrial scale pyrolysis of tyres

The paper presents parameters of pyrolytic carbon black, obtained in an industrial installation operating in batch mode, important from the point of view of application as a filler for rubber and plastic composites. Thanks to the investigation of pyrolytic carbon black samples from three independent processes carried out in the same way, the dispersion of properties was evaluated. Average values of parameters were compared with properties of technical carbon black N330, N550, N772 and N990. Individual samples of pyrolytic carbon black do not show significant dispersion of properties in structural parameters, i.e. iodine adsorption (average 50 g/kg) and DBF number (average 73 cm³/100 g). The dispersion of the obtained values does not exceed the acceptable values for technical carbon black. The average value of iodine adsorption 50 g/kg for pyrolytic carbon black is close to that of N550 carbon black (43 g/kg), while the average value of DBF adsorption 73 g/kg is close to that of N772 carbon black (65 g/kg).

Pyrolytic carbon black is polluted with a significant amount of mineral compounds. The dispersion of the value of these contaminants is relatively significant and amounts to 15.5–21.8% wt.%. Technical carbon black contains up to 0.5% wt.% of mineral impurities, therefore in this respect pyrolytic carbon black cannot be compared to technical carbon black. Pyrolytic carbon black is a carbon-mineral material.

SEM analysis have shown that the fragmentation of crude pyrolytic carbon black is insufficient and particles which are secondary carbon black agglomerates are not disintegrated during the determination of the screening value on the 0.045 mm sieve.

The morphology of pyrolytic carbon black as determined by SEM proves that this carbon black has the structure of technical carbon black. It is basically a recovered technical carbon black (more precisely, a mixture of technical carbon black) contaminated with mineral compounds and a small number of organic compounds: oils and undecomposed rubber.

Keywords: pyrolytic carbon black, technical carbon black, pyrolysis, thermolysis, rubber waste, recycling.

1. Wprowadzenie

Opona to kompozytowy wyrób gumowy (wulkanizat) składający się z około 60–65% mas. kauczuków, 25–35% mas. sadzy technicznej, 0–5% mas. krzemionki oraz plastyfikatorów, substancji przeciwstarzeniowych i innych dodatków modyfikujących wybrane właściwości przetwórcze i użytkowe. Kauczuki w kompozycie oponowym są wulkanizowane za pomocą siarkowych zespołów sieciujących, zawierających siarkę, przyspieszacz (zwykle organiczny związek zawierający siarkę) oraz aktywator, składający się najczęściej z układu tlenku cynku z kwasem stearynowym. Oprócz tego opony zawierają wzmocnienia stalowe (kord i drutówka) i tekstylne (najczęściej kordy poliamidowe). Produkcja opon stanowi ok. 60–70% produkcji przemysłu gumowego, a zawartość opon w zbiorze zużytych wyrobów gumowych jest jeszcze większa i wynosi ok. 80% [1–6].

Zużyte opony, podobnie jak inne wyroby gumowe, nie ulegają łatwo rozkładowi, dlatego ich utylizacja nastęrcza wielu problemów. Rozdrabnianie opon do postaci granulatu wiąże się z dużym nakładem energii. Dlatego nadal głównym i opłacalnym sposobem utylizacji odpadów gumowych, zwłaszcza zużytych opon jest spalanie, najczęściej w cementowniach [1–6]. Spalanie jest jednak, ze względów ekologicznych, ograniczane przez dyrektywę *Waste Incineration Directive* [7]. Jedną z metod zagospodarowania zużytych opon czy innego odpadu gumowego jest ich piroliza. Jest to proces termicznego rozkładu substancji organicznych, w przypadku gumy makrocząsteczek usieciowanego kauczuku, bez dostępu tlenu ani substancji utleniających. W wyniku pirolizy opon powstają cztery pro-

1. Introduction

The tyre is a composite rubber product (vulcanizate) consisting of about 60–65 wt.% of rubber, 25–35 wt.% of technical carbon black, 0–5 wt.% of silica and plasticizers, anti-aging substances and other additives modifying certain processing and functional properties. Rubbers in tire composites are vulcanized by means of sulfur cross-linking units containing sulfur, an accelerator (usually an organic compound containing sulfur) and an activator, usually consisting of a system of zinc oxide and stearic acid. In addition, the tyres contain steel reinforcements (cord and wire) and textile reinforcements (usually polyamide cords). The production of tyres accounts for about 60–70% of the rubber industry production, and the content of tyres in the collection of used rubber products is even higher – about 80% [1–6].

Used tyres, like other rubber products, do not decompose easily, which is why their disposal poses many problems. Shredding tyres into granules requires a lot of energy. Therefore, combustion is still the main and most cost-effective way to dispose of rubber waste, especially used tyres, most often in cement plants [1–6]. However, incineration is, for environmental reasons, limited by the *Waste Incineration Directive* [7]. One of the methods of managing used tyres or other rubber waste is their pyrolysis. It is a process of thermal decomposition of organic substances, in the case of rubber, macromolecules of cross-linked rubber, without access to oxygen or oxidizing substances. The pyrolysis of tyres produces four products: gas and pyrolytic oil formed by cracking macromolecules and other organic substances, steel from cord and wire, and

Instytut Inżynierii Materiałów
Polimerowych i Barwników w Toruniu,
Oddział Elastomerów i Technologii
Gumy w Piastowie
05-820 Piastów
ul. Harcerska 30
c.debek@ipgum.pl

Dr inż. Cezary Dębek w 1993 roku ukończył studia na Wydziale Technologicznym Politechniki Brneńskiej w Czechach. W 2001 roku ukończył studia doktoranckie na Politechnice Warszawskiej i uzyskał stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Jest adiunktem i Kierownikiem Zakładu Badawczego Kompozytowych Materiałów Elastomerowych w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddziale Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie. Specjalność – chemia i technologia polimerów.



dukty: gaz i olej popirolityczny tworzące się w wyniku krakingu makrocząsteczek i innych substancji organicznych, stal pochodząca z kordu i drutowki oraz sadza popirolityczna, która w dużej części stanowi odzyskaną zmodyfikowaną i zanieczyszczoną substancjami mineralnymi i organicznymi sadzę techniczną (mieszanie sadz) użytą w procesie produkcji [1, 2].

Sadza popirolityczna, jeśli pirolizie jest poddawany wsad oponowy, w zależności od parametrów procesu, powstaje w ilości około 35% mas. Jest to w zasadzie termicznie zmodyfikowana sadza techniczna, zanieczyszczona składnikami mineralnymi (stanowiącymi popiół po spalaniu), olejem i substancjami żywicznymi, drobinami stali oraz związkami siarki, będąca składnikiem mieszanek kauczukowych stosowanych do produkcji opon (czy innych wyrobów gumowych). Zawiera 15–25% zanieczyszczeń mineralnych, które pochodzą ze składników mieszanek kauczukowych: tlenku cynku, kaolinu, krzemionki oraz zanieczyszczeń zewnętrznych (piasek). Oprócz tego zwykle zawiera poniżej 10% mas. substancji lotnych (olejów) oraz substancji żywicznych (oligomeryczne, zdegradowane łańcuchy kauczuków). Jeśli proces był prowadzony w zbyt niskiej temperaturze lub zakończony przedwcześnie, sadza może zawierać nawet 25% mas. substancji lotnych i do 10% mas. substancji żywicznych. Po prawidłowo poprowadzonej pirolizie sadza popirolityczna nie powinna zawierać więcej niż 5% mas., związków organicznych oraz poniżej 2% wilgoci. Wartość opałowa sadzy popirolitycznej wynosi 25–30 MJ/kg, dlatego jej najpowszechniejszym zastosowaniem jest otrzymywanie paliwa stałego – brykietów czy bezpośrednie spalanie w piecach pyłowych [2, 5, 6]. Sadza popirolityczna w stosunku do sadz technicznych stosowanych w przemyśle gumowym wykazuje odmienną budowę powierzchni cząstek. Jest znacznie zanieczyszczona, zawiera zaadsorbowane węglowodory oraz istotne ilości związków mineralnych. Jednakże po usunięciu resztek kordu stalowego, zmieleniu, przesianiu i obniżeniu zawartości zanieczyszczeń lotnych i stałych oraz normalizacji właściwości może być wykorzystywana w przemyśle gumowym jako napełniacz typu sadzy technicznej, zwłaszcza do wyrobów masywnych (sadza popirolityczna jest tańsza od sadzy technicznej) o mniejszych wymaganiach mechanicznych [2, 6].

Napełniacze są rozdrobnionymi ciałami stałymi wprowadzanymi do mieszanki kauczukowej w celu nadania mieszankom i wulkanizatom odpowiednich właściwości reologicznych, fizycznych i mechanicznych, a także w wielu przypadkach obniżenia ceny wyrobów. Ze względu na ich wpływ na właściwości wytrzymałościowe gumy oraz jej odporność na ścieranie, dzieli się zwyczajowo na trzy grupy: napełniacze aktywne (wzmacniające), półaktywne oraz nieaktywne.

Podstawowymi napełniaczami stosowanymi w przemyśle gumowym są sadze techniczne. Sadza jest zbu-

pyrolytic carbon black, which is mainly a modified and contaminated mineral and organic carbon black (carbon black mixture) used in the production process [1, 2].

Pyrolytic carbon black from tyre charge pyrolysis represented about 35 wt.% of pyrolysis product, depending on the parameters of the process. It is basically a thermally modified technical carbon black, contaminated with mineral components (constituting ash after combustion), oil and resinous substances, steel particles and sulphur compounds, which is a component of rubber compounds used in the production of tyres (or other rubber products). It contains 15–25% of mineral impurities, which come from components of rubber mixtures: zinc oxide, kaolin, silica and external impurities (sand). In addition, it usually contains less than 10 wt.% of volatile substances (oils) and resinous substances (oligomeric, degraded rubber chains). If the process was carried out at too low temperature or terminated prematurely, carbon black may contain up to 25 wt.% of volatile substances and up to 10 wt.% of resinous substances. After proper pyrolysis, pyrolytic carbon black should contain no more than 5 wt.% of organic compounds and moisture below 2 wt.%. The calorific value of pyrolytic carbon black is 25–30 MJ/kg, therefore its most common application is to obtain solid fuel – briquettes or direct combustion in dust furnaces [2, 5, 6]. Pyrolytic carbon black in comparison to technical carbon black used in the rubber industry shows a different structure of the surface of particles. It is significantly polluted, contains adsorbed hydrocarbons and significant amounts of mineral compounds. However, after removing the remains of steel cord, grinding, sieving and lowering the content of volatile and solid impurities and normalization of properties, it can be used in the rubber industry as a filler of the technical carbon black type, especially for bulk products (pyrolytic carbon black is cheaper than technical carbon black) with lower mechanical requirements [2, 6].

Fillers are shredded solids introduced into the rubber mixture in order to give the mixtures and vulcanizates appropriate rheological, physical and mechanical properties, as well as in many cases to reduce the price of products. Due to their influence on the strength properties of rubber and its abrasion resistance, it is usually divided into three groups: active (reinforcing), semi-active and inactive fillers.

The basic fillers used in the rubber industry are technical carbon blacks. Carbon black is composed of so-called primary particles, while these consist of flat microcrystallites with a structure similar to that of graphite. Primary particles connected with each other by microcrystallite bridges form larger clusters called aggregates, which can then join into larger structures, the so-called agglomerates. Agglomerates are unstable and usually disintegrate to the aggregate level under rubber compounding conditions.

dowana z tzw. cząstek pierwotnych, te zaś składają się z płaskich mikrokryształitów o strukturze podobnej do struktury grafitu. Cząstki pierwotne połączone ze sobą mostkami mikrokryształitów tworzą większe skupiska zwane agregatami, które następnie mogą łączyć się w większe struktury, tzw. aglomeraty. Aglomeraty są nietrwałe i w warunkach sporządzania mieszanek kauczukowych zwykle ulegają dezintegracji do poziomu agregatów.

Zasadniczy wpływ na właściwości fizyczne mieszanek kauczukowych i wulkanizatów ma powierzchnia właściwa i struktura sadzy. Powierzchnia właściwa wynika z wielkości cząstek pierwotnych sadzy. Struktura jest pojęciem odnoszącym się do liczby cząstek pierwotnych wchodzących w skład agregatu oraz do nieregularności kształtu agregatu. W sadzy o niskiej strukturze liczba cząstek pierwotnych wchodzących w skład agregatu wynosi średnio 30, natomiast w przypadku sadzy o wysokiej strukturze liczba cząstek pierwotnych może być nawet większa niż 200. Wraz ze zwiększaniem się powierzchni właściwej sadzy rośnie wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie i rozdzielanie oraz twardość i odporność na ścieranie, maleje natomiast wydłużenie przy zerwaniu. W przypadku wzrostu struktury sadzy zwiększa się twardość i odporność na ścieranie wulkanizatów, natomiast maleje wydłużenie przy zerwaniu i często także wytrzymałość na rozdzielanie. Powierzchnię sadzy określa się m.in. wartością tzw. liczby jodowej, a strukturę za pomocą wartości adsorpcji ftalanu dibutyli (liczba DBF). Pozostałymi najczęściej stosowanymi parametrami charakteryzującymi sadze techniczne są wartości: transmitancji ekstraktu toluenowego, pH dyspersji wodnej, zawartości wilgoci, zanieczyszczeń mineralnych, gęstości nasypowej, pozostałości po przesiewie na sitach 0,045 i 0,500 mm [8–10].

Z punktu widzenia zastosowania odzyskanej sadzy w przemyśle, co jest celem nadrzędnym prowadzonych badań, decydującą rolę odgrywa powtarzalność właściwości sadzy popirolitycznej uzyskiwanej w procesach przemysłowych. W niniejszej pracy, w celu oceny powtarzalności charakterystyk, przedstawiono właściwości kilku próbek sadzy popirolitycznej. Właściwości porównano do sadz technicznych, N330, N550, N772 oraz N990. Próbki sadzy popirolitycznej uzyskano w skali technicznej, w wyniku pirolizy opon i niewielkiej zawartości innego złomu gumowego nieprzygotowywanych w żaden sposób specjalnie do procesu pirolizy. Niezależne od siebie procesy były prowadzone w reaktorze obrotowym o nominalnej ilości wsadu 10 Mg, w łagodnych warunkach temperatury – do 400°C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Pirolizę prowadzono do trzydziestu minut po zaprzestaniu wydzielania się gazu.

W kolejnym artykule zostaną przedstawione wyniki badań wpływu prób sadzy popirolitycznej na właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego w porównaniu do sadz technicznych i kaolinu.

Essential influence on the physical properties of rubber compounds and vulcanizates have specific surface area and structure of carbon black. The specific surface area results from the size of the primary particles of carbon. The structure is a term referring to the number of primary particles in the aggregate and the irregularity in the shape of the aggregate. In a low structure carbon black, the average number of primary particles in the aggregate is 30, while in a high structure carbon black, the number of primary particles may be even greater than 200. With increasing specific surface area of carbon black, the tensile and tear strength, hardness and abrasion resistance of vulcanizates increases, while the elongation at break decreases. When the structure of carbon black increases, the hardness and wear resistance of vulcanizates increases too, while the elongation at break and often also the tear strength decreases. The carbon black surface is determined, among others, by the value of the so-called iodine adsorption and the structure by the adsorption value of dibutyl phthalate (DBF adsorption). The other most frequently used parameters characterizing technical carbon black are: transmittance of toluene extract, pH of aqueous dispersion, moisture content, mineral impurities, bulk density, residues from sieving on 0.045 and 0.500 mm sieves [8–10].

From the point of view of the industrial application of recovered carbon black, which is the primary goal of the research, the repeatability of the properties of pyrolytic carbon black obtained in industrial processes plays a decisive role. In this paper, the properties of several samples of pyrolytic carbon black are presented in order to assess the repeatability of characteristics. The properties were compared to technical carbon black, N330, N550, N772 and N990. The samples of pyrolytic carbon black were obtained on a technical level as a result of pyrolysis of tyres and a small amount of other rubber scrap not prepared in any way specifically for pyrolysis. Independent processes were carried out in a rotary reactor with a nominal charge of 10 ton, at mild temperatures of up to 400°C and atmospheric pressure. Pyrolysis was carried out up to thirty minutes after the end of gas release.

The next article will present the results of research on the influence of pyrolytic carbon black on the properties of mixtures and vulcanizates of styrene-butadiene rubber compared to technical carbon black and kaolin.

2. Experimental part

2.1. Subject of study

The subject of the study were three pyrolytic carbon blacks: CBp1, CBp2 and CBp3, obtained in an industrial installation of periodical, low-pressure

2. Część doświadczalna

2.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań były trzy sadze popirolityczne oznaczone: CBp1, CBp2 oraz CBp3, uzyskane w przemysłowej instalacji periodycznej, niskociśnieniowej pirolizy opon oraz niewielkiej zawartości innego złomu metalowo-gumowego. Według informacji przetwórcy sadza popirolityczna zebrana została z dwóch szeregowo ustawionych cyklonów oraz magnetycznie oczyszczona z drobin stali. Próbkę została otrzymana w trzech wzajemnie niezależnych procesach pirolizy. Sadze nie były poddawane dodatkowym zabiegom poprawy właściwości. Dla porównania analizowano właściwości sadz technicznych: N330, N550, N772, N990 produkcji Orion Engineered Carbons.

2.3. Opis metodyki badań

Charakterystykę sadzy popirolitycznej w odniesieniu do zastosowań jako napełniacza kauczków i innych polimerów przeprowadzono wg metod:

- skład materiału metodą termogravimetryczną (procedura własna Instytutu IMPiB, TGA – QPB.30/BLC, wyd. 6 2008);
- liczba jodowa (ASTM D1510-2003);
- liczba DBF (BN-79/6048-02.09, met. ręczna);
- pH zawiesiny wodnej (ASTM D 1512:1995 met. A, nowelizowana 2000);
- gęstość nasypowa (ASTM D 1513:1999);
- przesiew na sicie 0,0045 mm;
- mikroanalizę rentgenograficzną próbek sadz wykonano za pomocą techniki SEM-EDX, korzystając z aparatu SEM HITACHI SU8010. Mikroskop jest wyposażony w zimną katodę z emisją polową, dwa detektory SE, detektor BSE i detektor EDX do mikroanalizy rentgenowskiej. Próbek sadz nie napyłano;
- badania morfologii sadz za pomocą techniki SEM (*Scanning Electron Microscope*) wykonano, wykorzystując urządzenia: Gemini LEO 1530 lub HITACHI SU8010 zaopatrzone w napyłarkę Cressington Sputter Coater z modułem pomiaru grubości napyłonej warstwy złota. Napięcie prądu przyspieszającego wiązkę elektronów wynosiło 2 lub 5 kV, powiększenia 40, 1000, 5000, 20 000 razy. Próbkę wulkanizatów do pomiaru łamano po zmrożeniu w ciekłym azocie, nie napyłano. Próbkę sadz do obrazowania morfologii napyłono złotem.

3. Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 1 podano skład grupowy oraz podstawowe właściwości sadz popirolitycznych w porównaniu z właściwościami sadz technicznych N 330, N550, N772 i N990.

pyrolysis of tyres and a small amount of other metal-rubber scrap. According to the producer information, pyrolytic carbon black was collected from two serial cyclones and magnetically cleaned of steel particles. The samples were obtained in three mutually independent pyrolysis processes. Carbon black has not undergone any additional treatment to improve its properties. For comparison, the properties of technical carbon blacks were analysed: N330, N550, N772, N990 produced by Orion Engineered Carbons.

2.2. Research methodology

Characteristics of pyrolytic carbon black as a filler of rubbers and other polymers were carried out according to the following methods:

- composition of the material by thermogravimetric method (in-house procedure of IMPiB Institute, TGA – QPB.30/BLC, 6th edition 2008);
- iodine adsorption (ASTM D1510-2003);
- DBF absorption (BN-79/6048-02.09, manual method);
- pH of an aqueous suspension (ASTM D 1512:1995 met. A, revised in 2000);
- bulk density (ASTM D 1513:1999);
- screening on a 0.045 mm sieve;
- X-ray microanalysis of carbon black samples was performed using SEM-EDX technique, with SEM HITACHI SU8010 apparatus. The microscope is equipped with a cold cathode with field emissions, two SE detectors, a BSE detector and an EDX detector for X-ray microanalysis. Carbon black samples were not sprayed;
- carbon black morphology analysis using SEM (Scanning Electron Microscope) were carried out using following equipment: Gemini LEO 1530 or HITACHI SU8010 with a Cressington Sputter Coater sprayer with a gold layer thickness measurement module. Electron beam acceleration voltage was 2 or 5 kV, magnification 40, 1000, 5000, 20 000 times. Samples of vulcanizates for measurement were broken after freezing in liquid nitrogen, not sprayed. Samples of carbon black for morphology imaging were sprayed with gold.

3. Results and discussion

Table 1 shows the group composition and basic properties of pyrolytic carbon black in comparison with those of technical carbon black N 330, N550, N772 and N990.

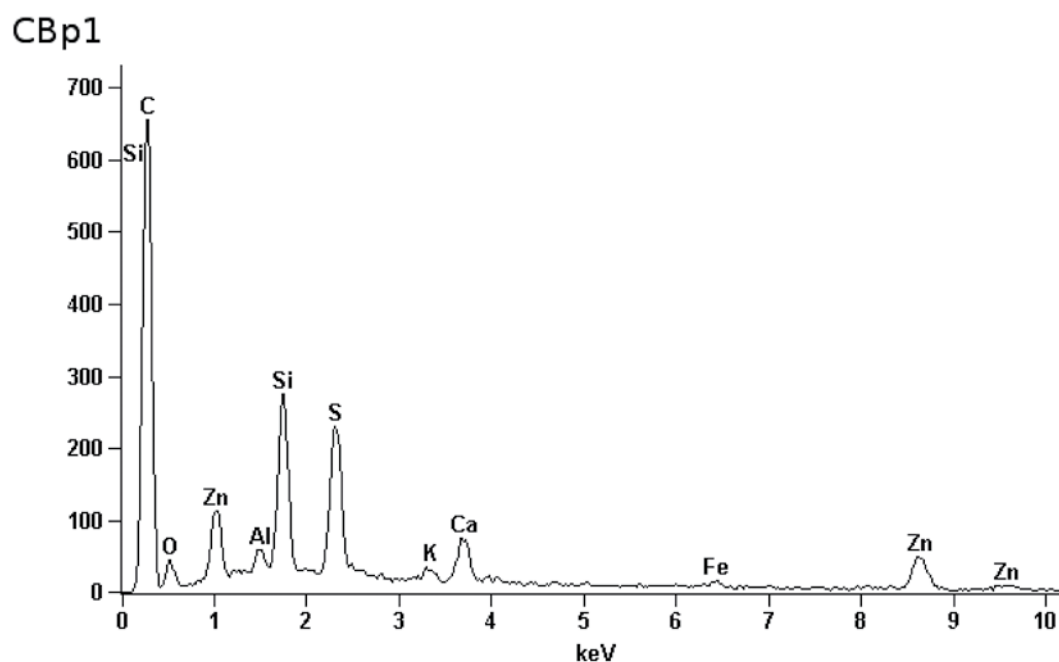
Figures 1–3 show the results of SEM-EDX qualitative microanalysis, showing sample spectra from three scans made for a certain sample of carbon black.

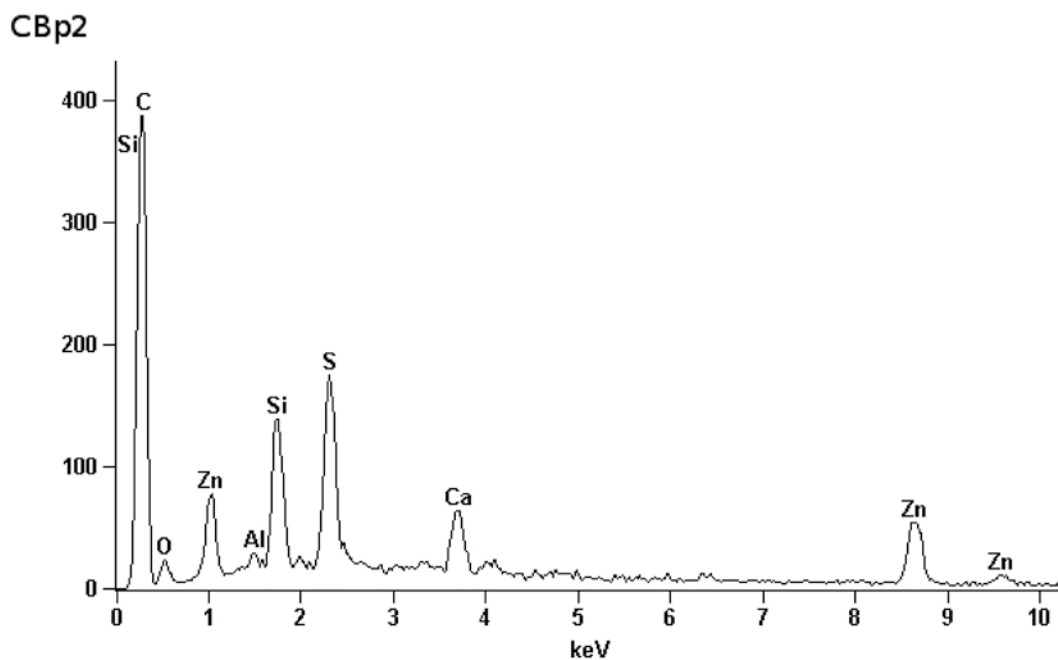
Table 2 shows the results of quantitative analysis by SEM-EDX. The values given are averages from three scans of each carbon black sample.

Tabela 1. Skład i podstawowe właściwości sadz popirolitycznych i sadz technicznych N330, N550, N772 i N990**Table 1.** Composition and basic properties of pyrolytic carbon black and technical carbon black N330, N550, N772 and N990

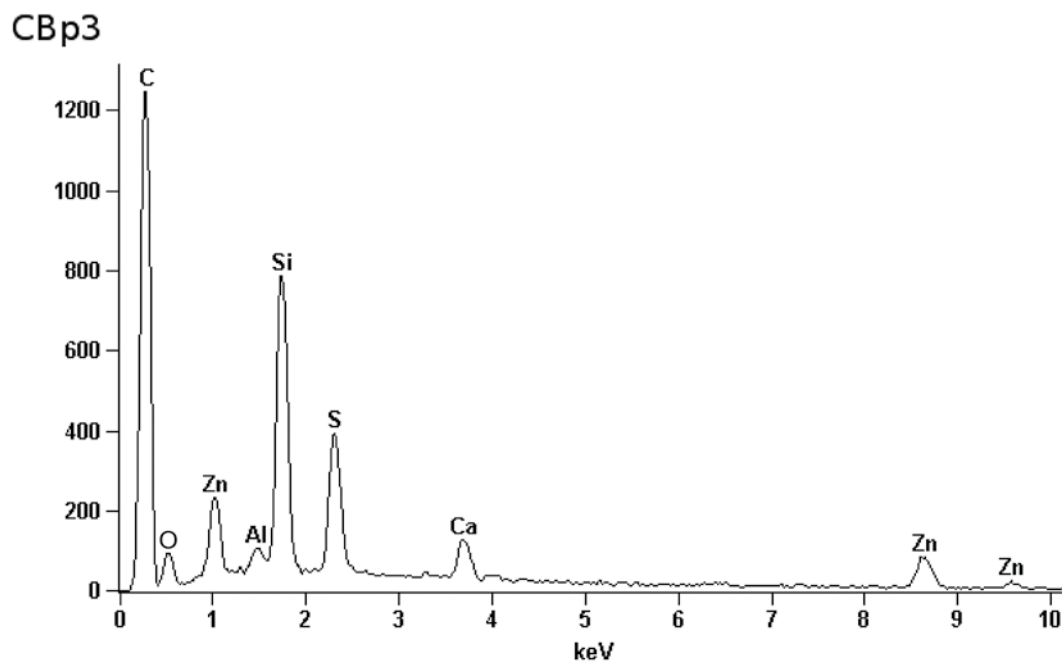
Rodzaj oznaczenia	CBp1	CBp2	CBp3	ŚrCBp	N330	N550 ¹	N772 ¹	N990
Straty suszenia w 125°C [% mas.]	0,3	0,5	0,7	0,5	max 1,0			max 0,2
Zawartość substancji lotnych i organicznych (ulegających rozkładowi w temp. 125–550°C) [% mas.]	0,3	0,5	0,5	0,4	–			–
Zawartość substancji węglowych [% mas.]	83,6	76,6	78,8	79,7	–			
Zawartość substancji mineralnych [% mas.]	15,5	21,8	19,3	18,9	max 0,45			max 0,4
Transmitancja [%]	82	76	78	79	min 80	min 85	min 75	--
Liczba jodowa [g/kg]	53,6	44,7	52,0	50,1	82±5	43±5	30±5	10±5
Liczba DBF [cm ³ /100 g]	69,7	73,7	75,3	72,9	102±5	121±5	65±5	38±5
pH zawiesiny wodnej	6,7	6,9	6,7	6,8	min 6,5			
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	514 ²	483 ²	565 ²	520 ²	370 ³	365 ³	530 ³	640 ³
Pozostałość po przesiewie na sicie 0,045 mm [% mas.]	4	4	4		max 0,05	max 0,03		
Pozostałość po przesiewie na sicie 0,500 mm [% mas.]	0,07	0,06	0,08	0,07	max 0,01			

¹ – dane producenta; ² – sadza w postaci proszku; ³ – sadza w postaci zgranulowanej; ⁴ – blokuje sito

**Rys. 1.** Wyniki mikroanalizy jakościowej SEM-EDX, wybrane widmo jednego z trzech skanowań próby sadzy popirolitycznej CBp1**Fig. 1.** Results of SEM-EDX qualitative microanalysis, selected spectrum of one of three scans of CBp1 pyrolytic carbon black sample



Rys. 2. Wyniki mikroanalizy jakościowej SEM-EDX, wybrane widmo jednego z trzech skanowań próby sadzy popirolitycznej CBp2
Fig. 2. Results of SEM-EDX qualitative microanalysis, selected spectrum of one of three scans of CBp2 pyrolytic carbon black sample



Rys. 3. Wyniki mikroanalizy jakościowej SEM-EDX, wybrane widmo jednego z trzech skanowań próby sadzy popirolitycznej CBp3
Fig. 3. Results of SEM-EDX qualitative microanalysis, selected spectrum of one of three scans of CBp3 pyrolytic carbon black sample

Na rysunkach 1–3 przedstawiono wyniki mikroanalizy jakościowej SEM-EDX, pokazano przykładowe widma z trzech wykonanych skanowań dla danej próbki sadzy.

The composition of independently obtained pyrolytic carbon black samples differs from that of technical carbon black (Table 1). In the pyrolytic carbon black, a small content of volatile organic substances and

W tabeli 2 podano natomiast wyniki analizy ilościowej metodą SEM-EDX. Podane wartości są średnimi z trzech skanowań poszczególnych prób sadzy.

rubber (0.3–0.5 wt.%) is observed. The presence of organic parts (small molecules and rubber) results from the pyrolysis process. The moisture content is low and meets the requirements for technical carbon blacks.

Tabela 2. Zawartość pierwiastków oznaczonych metodą SEM-EDX w próbach sadz popirolitycznych

Table 2. Content of elements determined by SEM-EDX method in pyrolytic carbon black samples

Pierwiastek [%mas.] Element [wt.%]	CBp1	CBp2	CBp3	Wartość średnia Average
C	80,7	72,5	71,4	74,9
O	3,2	6,9	9,2	6,4
Zn	7,2	5,4	6,1	6,2
Si	2,5	2,2	6,8	3,8
S	5,1	4,3	4,4	4,6
Al	0,4	0,3	0,6	0,4
Cl		0,2		0,2
Ca	0,6	7,8	1,2	3,2
Fe	0,2		0,3	0,3
Ti		0,3		0,3

Skład sadz pochodzących z wzajemnie niezależnych prób pirolizy różni się od składu sadz technicznych (Tabela 1). W sadzy popirolitycznej obserwuje się nieznacznie zawartość organicznych substancji lotnych i kauczukowych (0,3–0,5% mas.). Obecność części organicznych (małocząsteczkowych i kauczukowych) wynika z procesu pirolizy. Zawartość wilgoci jest niska, spełnia wymagania dla sadz technicznych.

Bardzo wysoka jest zawartość substancji nieorganicznych/mineralnych (stanowiących popiół po spalaniu sadzy), ze sporą różnicą w poszczególnych próbach – od 15,5 do 21,8% mas. Duża zawartość popiołu wynika z obecności w mieszkankach kauczukowych dodatków mineralnych (tlenek cynku, kaolin, kreda). W niektórych oponach samochodowych stosuje się oprócz tego dodatek krzemionki, która powiększa ilość popiołu.

W sadzach technicznych natomiast zawartość popiołu nie przekracza 0,5% mas., nie obserwuje się też praktycznie organicznych substancji lotnych czy kauczukowych.

Zawartość części węglowych stanowi różnicę całości próbki i części mineralnych z lotnymi. Dla sadz popirolitycznych wynosi 76,6–83,6% mas. Według specyfikacji producentów sadz technicznych po uwzględnieniu dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń zawartość węgla wynosi minimalnie około 96% mas.

Według analizy SEM-EDX (rys. 1) w sadzy popirolitycznej obok oczywiście węgla (71,4–80,7% mas.)

Very high is the content of inorganic/mineral substances (constituting ash after carbon black burning), with a significant difference in individual samples – from 15.5 to 21.8 wt.%. High ash content results from the presence of mineral additives (zinc oxide, kaolin, chalk) in rubber mixtures. Some car tyres also contained silica, which increases the amount of ash.

In technical carbon black, however, the ash content does not exceed 0.5 wt.% and actually no volatile or rubber substances are observed.

The content of carbon parts is the difference between the whole sample and the mineral parts and the volatile parts. For pyrolytic carbon black it is 76.6–83.6 wt.%. According to the specifications of technical carbon black manufacturers, after taking into account the permissible levels of pollution, the carbon content is at least 96 wt.%. According to the SEM-EDX analysis (Fig. 1) in pyrolytic carbon black, next to coal (71.4–80.7 wt.%) and the mentioned zinc and silicon, the sulphur was detected in the amount of 4.2–5.2 wt.%. It comes from a sulfur cross-linking unit used for vulcanization of tyres and other rubber products. The vulcanizing system consists of elementary sulfur, accelerators containing sulfur organic compounds and an activator consisting mostly of a system of zinc oxide and stearic acid. Sulphur, depending on the form in which it occurs, as well as zinc (content of 5.4–7.2 wt.% probably in the form of oxide and sulfide) may affect the kinetics of vulcanization and

i wspomnianego cynku oraz krzemu najwięcej wykryto siarki, w ilości 4,2–5,2% mas. Pochodzi ona z siarkowego zespołu sieciującego stosowanego do wulkanizacji opon i innych wyrobów gumowych. W skład zespołu sieciującego wchodzi siarka elementarna, przyspieszacze zawierające siarkę związaną organicznie i aktywator składający się najczęściej z układu tlenku cynku i kwasu stearynowego. Siarka w zależności od tego, w jakiej postaci występuje, a także cynk (zawartość 5,4–7,2% mas., prawdopodobnie w postaci tlenku i siarczku) mogą wpływać na kinetykę wulkanizacji i strukturę sieci w wulkanizatach. W sadzach technicznych zawartość siarki nie przekracza 1,1% mas., cynk nie występuje.

Następnym pod względem zawartości pierwiastkiem, obecnym w próbkach sadzy popirolitycznej, jest tlen wykryty w bardzo różnej ilości w poszczególnych próbach (3,2–9,2% mas.). Jest on zapewne związany w postaci tlenku cynku oraz obecny w kaolinie, innych glinokrzemianach oraz kredzie. Kolejnymi pierwiastkami, wykrytymi już w znacznie mniejszych ilościach, są: glin i wapń, które pochodzą z kaolinu, innych glinokrzemianów i kredy. W jednej próbce jest również obecny chlor, co wskazuje na zanieczyszczenia pirolizowanego odpadu oponowego gumami na bazie chloroprenu lub gumami uniepalnionymi antypirenami halogenowymi. W dwóch próbach wykryto niewielkie ilości żelaza, co świadczy o skuteczności magnetycznej rafinacji sadzy.

Z uwagi na dużą zawartość substancji mineralnych w sadzy popirolitycznej, materiał ten można zaliczyć do materiałów węglowo-mineralnych. Obecność znacznej ilości popiołu, dość różna jego zawartość i wynikające stąd różnice w składzie pierwiastkowym mogą skutkować nieoczekiwanymi zmianami i obniżeniem właściwości wzmacniających sadzy popirolitycznej w porównaniu ze zbliżonymi parametrami sadzami technicznymi.

W stosunku do sadz technicznych sadza popirolityczna charakteryzuje się średnimi wartościami liczby jodowej, z rozrzutem wartości 44,7–53,6 g/kg (± 5 g/kg) akceptowanym dla sadz technicznych. Najbardziej aktywne sadze techniczne N110 i N220 mają wartości liczby jodowej 160–120 g/kg, a sadza nieaktywna N990 tylko około 10 g/kg. Średnia prób sadzy popirolitycznej wynosząca 50 g/kg jest zbliżona do grupy sadz N550 (43 g/kg).

Wartość liczby jodowej jest związana z powierzchnią właściwą cząstek sadzy, która wynika z rozmiaru sferycznych tzw. cząstek pierwotnych, te zaś składają się z płaskich mikrokrystalitów o strukturze podobnej do struktury grafitu. Wartości liczby jodowej są zbliżone do wielkości adsorpcji par azotu uzyskiwanych metodą BET, przy czym jednostką jest tu m^2/g .

Wraz ze zwiększaniem się powierzchni właściwej sadzy rośnie wytrzymałość na rozciąganie i rozdzieranie oraz twardość i odporność na ścieranie wulkanizatów, maleje natomiast wydłużenie przy zerwaniu.

Sferyczne cząstki pierwotne połączone ze sobą mostkami mikrokrystalitów, tworzą większe skupiska zwane

the structure of the network in vulcanizates. In technical carbon black the sulphur content does not exceed 1.1 wt.% zinc does not occur.

Another element present in samples of pyrolytic carbon black is oxygen detected in very different amounts in individual samples (3.2–9.2 wt.%). It is probably bound in the form of zinc oxide and present in kaolin, other aluminosilicates and chalk. Other elements, already detected in much smaller amounts, are: aluminium, calcium, which come from kaolin, other aluminosilicates and chalk. Chlorine is also present in one sample, which indicates contamination of pyrolysed tyre waste with chloroprene-based rubbers or flame-retardant halogen containing rubbers. In two samples small amounts of iron were detected, which indicates the effectiveness of magnetic refining of carbon black.

Due to the high content of mineral substances in pyrolytic carbon black, this material can be classified as carbon-mineral material. The presence of a significant amount of ash, it's quite different content and the resulting differences in the elemental composition may result in unexpected changes and a decrease in the strengthening properties of pyrolytic carbon black compared to similar parameters of technical carbon black.

Compared to technical carbon black, the pyrolytic carbon black has medium iodine adsorption values, with a dispersion of 44.7–53.6 g/kg (± 5 g/kg) accepted for technical carbon black. The most active technical carbon blacks N110 and N220 have iodine adsorption values of 160–120 g/kg and the inactive carbon blacks N990 only about 10 g/kg. An average of 50 g/kg for pyrolytic carbon black samples is similar to the N550 (43 g/kg) carbon black group.

The iodine adsorption value is related to the specific surface area of carbon black particles, which results from the size of spherical so-called primary particles, while these consist of flat microcrystallites with a structure similar to that of graphite. The values of iodine adsorption are similar to the values obtained by BET method, with the unit here being m^2/g .

When the specific surface area of carbon black increases, the tensile and tear strength as well as the hardness and abrasion resistance of vulcanizates also increases, while the elongation at break decreases.

Spherical primary particles connected with each other by microcrystallite bridges form larger clusters called aggregates, which can then join into larger structures, the so-called agglomerates. Agglomerates are unstable and during the dispersion of carbon black in the rubber matrix (production of rubber mixtures) can be disintegrated to the level of aggregates.

The second parameter describing the morphology of carbon black, which also determines the so-called carbon black structure, is the DBF absorption (adsorption of dibutyl phthalate). The DBF absorption value of pyrolytic carbon black is 69.7–75.3 $cm^3/100$ g, below the average values obtained for technical carbon black, and close