



Dorota CZARNA-JUSZKIEWICZ<sup>1</sup>, Magdalena WDOWIN<sup>1</sup>, Piotr KUNECKI<sup>1</sup>,  
Paweł BARAN<sup>2</sup>, Rafał PANEK<sup>3</sup>, Robert ŻMUDA<sup>4</sup>

## Charakterystyka odpadu po pirolizie opon oraz analiza jego potencjalnego wykorzystania

Streszczenie: Szacuje się, że ilość zużytych opon samochodowych na terenie Unii Europejskiej w roku 2016 wynosiła 3 515 000 Mg, co niewątpliwie stanowi problem z punktu widzenia inżynierii i ochrony środowiska. Alternatywą do składowania tego odpadu na wysypiskach jest poddanie go procesowi pirolizy. W wyniku rozkładu termicznego uzyskuje się wartościowe pod względem kaloryczności produkty (frakcja olejowa oraz gazowa), a także stałą pozostałość, która ze względu na skład i właściwości może zostać przetworzona na wysokiej jakości sorbent węglowy. W tym celu stosowane są różne metody modyfikacji pirolizatu, zarówno polegające na aktywacji fizycznej, jak i chemicznej. W niniejszym artykule przedstawiono charakterystykę stałej pozostałości po pirolizie opon gumowych przebiegającej w temperaturze około 400°C, która obejmowała analizę składu chemicznego (XRF oraz IR), charakterystykę mineralogiczną (XRD, SEM-EDS) oraz teksturalną. Dodatkowo w celu aktywacji próbkę poddano działaniu azotu w temperaturze 550°C. Analiza mineralogiczna wykazała, że dominującym składnikiem mineralnym jest węgiel. Ponadto zaobserwowano obecność kwarcu, kalcytu i sfalerytu. Analiza składu chemicznego sugeruje, że ze względu na wysoką zawartość węgla (ok. 80% mas.) istnieje możliwość otrzymania sorbentu węglowego z analizowanego odpadu. Jednak dotychczasowe badania, które miały charakter wstępny, nie pozwoliły na otrzymanie materiału stanowiącego substytut węgla aktywnego, ponieważ zastosowana modyfikacja w niewielkim stopniu zwiększyła powierzchnię właściwą BET, która osiągnęła wartość około 85 m<sup>2</sup>/g. Na podstawie analizy rozkładu i wielkość porów badanych 2 próbek stwierdzono, że jest on homogeniczny/modalny o charakterze mikro-/mezoporowatym, zaś kształt pętli histerezy sugeruje na obecność porów typu „butelkowego”. Ze względu na stosunkowo wysoką zawartość cynku w składzie odpadu (ok. 4% mas.) należałoby również rozważyć możliwość odzysku tego pierwiastka.

Słowa kluczowe: piroliza opon, pirolizat, węgiel aktywny, charakterystyka chemiczno-mineralogiczna

<sup>1</sup> Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Pracownia Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska, Kraków; e-mail: dczarna@meeri.pl; wdowin@meeri.pl; pkunecki@meeri.pl

<sup>2</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków; e-mail: baranp@agh.edu.pl

<sup>3</sup> Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Lublin; e-mail: r.panek@pollub.pl

<sup>4</sup> SBB ENERGY SA, Opole; e-mail: r.zmuda@sbbenergy.com

## Characteristics of waste after pyrolysis of tyres and analysis of its potential use

**Abstract:** It is estimated that the amount of used car tires in the European Union in 2016 was established at the level of 3,515,000 Mg, which is undoubtedly a problem from the point of view of engineering and environmental protection. An alternative to storing this waste in landfills is their pyrolysis. As a result of thermal decomposition, calorific value products (oil and gas fraction) are obtained, as well as a solid residue, which due to its composition and properties can be processed into a high quality carbon sorbent. For this purpose, various methods of modification of the pyrolyzate are used, both involving physical and chemical activation. This article presents the characteristics of solid residue after the pyrolysis of rubber tires running at a temperature of about 400°C, which included an analysis of chemical composition (XRF and IR), mineralogical composition (XRD, SEM-EDS) and textural characteristics. Additionally, for the purpose of activation, the sample was treated with nitrogen at a temperature of 550°C. The mineralogical analysis showed that the dominant mineral component is carbon. In addition, the presence of quartz, calcite and sphalerite was observed. Analysis of the chemical composition suggests that due to the high carbon content (about 80% by mass) it is possible for a carbon sorbent from the analyzed waste to be obtained. However, previous preliminary studies did not allow a material constituting a substitute for activated carbon to be obtained, because the applied modification only slightly increased the BET specific surface area, which reached the value of approx. 85 m<sup>2</sup>/g. Based on the analysis of the pore size distribution of the 2 tested samples, it was found to be homogeneous/modal with a micro/mesoporous nature, while the shape of the hysteresis loop suggests the presence of "bottle shape" pores. Due to the relatively high content of zinc, the composition of waste (about 4% of mass), the possibility of recovery of this element should also be considered.

**Keywords:** tire pyrolysis, pyrolyzate, activated carbon, chemical-mineralogical characteristics

## Wprowadzenie

Sektor motoryzacyjny należy do jednej z najlepiej rozwiniętych gałęzi przemysłu. Szacuje się, że na terenie krajów należących do Unii Europejskiej (UE 28) w 2016 roku ilość zużytych opon samochodowych wynosiła 3 515 000 Mg (ETRMA 2018). Niepokojący jest również fakt ciągłego wzrostu ilości zużytych opon samochodowych, które ze względu na złożony skład chemiczny stanowią odpad trudny do zagospodarowania. W skład opon samochodowych wchodzi bowiem substancje reaktywne (peptyzatory substancje wiążące, środki wulkanizacyjne, np. związki benzotiazolowe, cykloheksyloamina, dicykloheksyloamina; sole kobaltu; lepiszcza), substancje reaktywne podczas eksploatacji (przeciwutleniające reagujące z ozonem lub tlenem z otoczenia w ciągu całego czasu użytkowania opony), substancje nieaktywne (plastyfikatory), środki konserwujące i zapobiegające starzeniu (anilina, felenodiaminy) (Annex XV Report 2017).

Intensywny wzrost produkcji opon obserwowany jest szczególnie w krajach europejskich. Według danych opublikowanych przez ETRMA (*European Tyre and Rubber Manufacturers Association*) ilość zużytych opon samochodowych w stosunku do ostatniego roku wzrosła o około 66 000 Mg, co w przybliżeniu wynosi 2%.

Do istniejących metod zagospodarowania tego odpadu zaliczyć można między innymi: składowanie (Downard i in. 2015), ponowne wykorzystanie poprzez wydłużenie ich żywotności – wymianę bieżnika (Flapper i in. 2005), odzysk energii (Australian Tyre Recyclers Association 2017), recykling polegający na rozdrobnieniu i zastosowaniu do produkcji nowych materiałów polimerowych (Rowhani i Rainey 2016), czy proces pirolizy (Rowhani i Rainey 2016), który opisywany jest w niniejszym artykule.

Piroliza opon gumowych polega na rozkładzie termicznym złożonych związków organicznych na prostsze składniki bez udziału tlenu. Wydajność otrzymanych produktów ściśle zależy od temperatury, rodzaju reaktora, stosowanych katalizatorów, atmosfery, w której przeprowadzany jest proces, stopnia rozdrobnienia materiału, ciśnienia roboczego, czasu oraz szybkości ogrzewania (Nkosi i in. 2013). W wyniku procesu otrzymywany jest gaz pirolityczny, frakcja olejowa oraz stała pozostałość zwana karbonizatem.

Frakcja ciekła stanowi obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych paliw ciekłych ze względu na wysoką wartość kaloryczną wynoszącą nawet 44 MJ/kg (De Marco Rodriguez i in. 2001). Frakcja gazowa zwana również pirogazem to mieszanina parafin i olefin o liczbie atomów węgla od jednego do pięciu. Do składników gazu pirolitycznego należą głównie: wodór ( $H_2$ ), tlenek węgla (CO), ditlenek węgla ( $CO_2$ ), metan ( $CH_4$ ), etan ( $C_2H_6$ ), eten ( $C_2H_4$ ), propan ( $C_3H_8$ ), propen ( $C_3H_6$ ), butan ( $C_4H_{10}$ ), buten ( $C_4H_8$ ) i butadien ( $C_4H_6$ ). Frakcja gazowa, podobnie jak ciekła, wykorzystywana jest głównie jako paliwo ze względu na wysoką wartość opałową. Parametr ten ściśle zależy od temperatury prowadzenia procesu, jak również typu opon poddanych pirolizie. W przypadku opon samochodowych przeciętna wartość opałowa to 30 do 40 MJ/kg, natomiast biorąc pod uwagę opony samochodów ciężarowych, możliwe jest osiągnięcie wartości wynoszącej 65 MJ/kg (Williams 2013). Karbonizat otrzymywany w wyniku pirolizy opon gumowych jest mezoporowatym odpadem stałym o wartości kalorycznej mieszczącej się w zakresie 28–32 MJ/kg. Głównym składnikiem tego produktu jest węgiel stanowiący około 80% mas. (Cordero i in. 2001; Kaminsky i Menerich 2001).

W ostatnich latach podjęto szereg badań dotyczących możliwości zagospodarowania karbonizatu z opon. Może on być wykorzystany między innymi jako adsorbent do magazynowania butanu i gazu ziemnego, substytut sadzy w produkcji gumy i tworzyw sztucznych, prekursor adsorbentów węglowych do usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej lub gazowej. Pyliste adsorbenty mogą znaleźć zastosowanie również do usuwania par rtęci ze spalin (Wójtowicz i Serio 1996; Gallup i Hutson 2004). Poprawa właściwości sorpcyjnych popirolitycznego karbonizatu możliwa jest dzięki modyfikacjom np. procesom przetwarzania w węgiel aktywny. Na proces wytworzenia węgla aktywnego z gumowych odpadów składają się dwa niezależne etapy. Pierwszy – obejmuje karbonizację surowego materiału, podczas której dochodzi do wzbogacenia w węgiel. Większość części lotnych ( $H_2$ ,  $O_2$ , S,  $N_2$ ) zostaje usunięta, dochodzi także do inicjacji struktury porowatej. Taki pirolizat wykazuje strukturę zdominowaną przez krystality zbliżone wyglądem do grafenu. Przestrzenie między nimi mogą zostać wypełnione przez bezpostaciowy węgiel, co wpływa na obniżenie porowatości. Znacząca poprawa właściwości teksturalnych może zostać uzyskana w drodze właściwej aktywacji. Etap drugi dotyczy dalszej aktywacji fazy stałej (pirolizatu) i poprawy/wzmocnienia struktury porowatej. Poprzez aktywację fizyczną ( $CO_2$ , para wodna) lub chemiczną (KOH) usuwany zostaje węgiel nie posiadający uporządkowanej struktury wewnętrznej, co bezpośrednio powoduje wzrost porowatości i znaczącą poprawę właściwości teksturalnych zmodyfikowanego odpadu (Manocha 2003; Kwiatkowski 2011).

Niniejszy artykuł obejmuje charakterystykę chemiczną, mineralogiczną i teksturalną stałego odpadu powstającego w wyniku pirolizy opon gumowych. Ponadto omówione wstępne badania laboratoryjne miały na celu uzyskanie sorbentu węglowego charakteryzującego się właściwościami zbliżonymi do węgla aktywowanych.

## 1. Metodyka

Odpad pirolityczny powstający w wyniku rozkładu termicznego opon gumowych w instalacji przemysłowej (temperatura rozkładu około 400°C) poddano charakterystyce chemicznej (analiza XRF, oznaczanie węgla metodą IR), mineralogicznej (XRD, SEM-EDS) oraz teksturalnej (powierzchnia właściwa BET, objętość i wielkość porów). Wyżej wymienione analizy przeprowadzono dla surowego materiału wysuszonego w 330°C oraz odpadu poddanego działaniu azotu w temperaturze 550°C w celu zwiększenia powierzchni właściwej badanego pirolizatu.

### 1.1. Analiza chemiczna

Oznaczenie składu pierwiastkowego materiałów przeprowadzono na spektrometrze Epsilon 3 firmy Panalytical metodą energodispersyjnej fluorescencji rentgenowskiej. Badanie wykonano w zakresie pierwiastkowym Na-Am na aparacie wyposażonym w lampę RTG Rh 9W, 50 kV, 1 mA, 4096 kanałowy analizator widma, 6 filtrów pomiarowych (Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag), wysokorozdzielczy półprzewodnikowy detektor SDD (okienko Be, o grubości 50µm) chłodzony ogniwem Peltiera.

Badania te pozwoliły na określenie ilościowego i jakościowego udziału poszczególnych pierwiastków.

Ponieważ metoda XRF pozwala oznaczyć udział pierwiastków w zakresie Na-Am, węgiel w analizowanym materiale oznaczono metodą podczerwieni po uprzednim spaleniu próbki w atmosferze tlenu w piecu indukcyjnym (spalanie indukowane dodatkiem wolframu), powstałe CO<sub>2</sub> skierowano do komory podczerwieni i analizowano absorpcję w zakresie IR charakterystyczną dla C.

Następnie wyniki z analiz XRF uzupełniono w oparciu o analizę węgla metodą IR.

### 1.2. Analiza mineralogiczna

Rentgenowską analizę fazową (XRD) wykonano metodą proszkową wykorzystując w tym celu dyfraktometr rentgenowski Panalytical X'pert APD wyposażony w goniometr PW 3020 i lampę Cu oraz monochromator grafitowy. Pomiary przeprowadzono w zakresie kątowym 5–65 2θ. Do obróbki danych dyfrakcyjnych i interpretacji wyników użyto oprogramowania X'Pert. Identyfikację oparto na bazie danych JCPDS-ICDD.

Analizę morfologii powierzchni wraz z analizą chemiczną przeprowadzono z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy FEI QUANTA 200 FEG ze spektrometrem dyspersji energii EDS-EDAX. Obserwacji dokonano z wykorzystaniem elektronów wtórnych (SE – *second electrons*).

### 1.3. Analiza teksturalna

Badania tekstury pirolizatu przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020M firmy Micromeritics. Dokonano oznaczeń następujących parametrów:

- $S_{\text{BET}}$  – powierzchnia właściwa ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),
- $V_p$  – objętość całkowita porów ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),
- $D_p$  – średnia średnica porów (nm).

Właściwości teksturalne m.in. powierzchnia właściwa, powierzchnia właściwa mikroporów, pomiar wielkości i rozkład porów w zależności od promienia, oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu wyznaczonej w temperaturze  $-194,85^\circ\text{C}$ . Wymienione parametry teksturalne badanych materiałów oznaczano po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury ( $250^\circ\text{C}$  przez okres 24 h) oraz obniżonego ciśnienia ( $10^{-3}$  hPa). Powierzchnię właściwą określono bazując na teorii wielowarstwowej adsorpcji Braunauera-Emmetta-Tellera, tzw. BET, przy  $p/p_0$  pomiędzy 0,06 i 0,3 ( $p$ ,  $p_0$  – ciśnienie równowagowe i ciśnienie par nasyconych azotem). Objętość porów  $V_p$  obliczono z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu  $p/p_0 = 0,98$ , średnice porów  $D_p$  oznaczono wg wzoru  $D_p = 4V_p/S_{\text{BET}}$ . Rozkład objętości porów  $R_p$  określono z ogólnego równania izotermy opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kelvina i statystycznej grubości adsorbowanego filmu.

## 2. Wyniki

### 2.1. Analiza chemiczna

Głównym składnikiem badanego odpadu jest węgiel (78,8% mas.). Ponieważ metoda XRF nie jest dostatecznie czuła na oznaczanie węgla, zawartość tego pierwiastka w próbkach oznaczoną metodą IR. Pozostałe pierwiastki oznaczono metodą XRF (tab. 1). W tabeli 1 zestawiono wyniki składu chemicznego odpadu po pirolizie otrzymanego na podstawie analizy XRF uzupełnionej o metodę IR, a także materiału poddanego obróbce termicznej w atmosferze azotu. Z analizy wynika, że oprócz węgla odpad ten zawiera krzem, siarkę, cynk i wapń. Obecność stosunkowo dużych ilości cynku (3% mas.) w analizowanym odpadzie może stanowić potencjalny kierunek jego zagospodarowania – odzysk cynku.

### 2.2. Analiza mineralogiczna

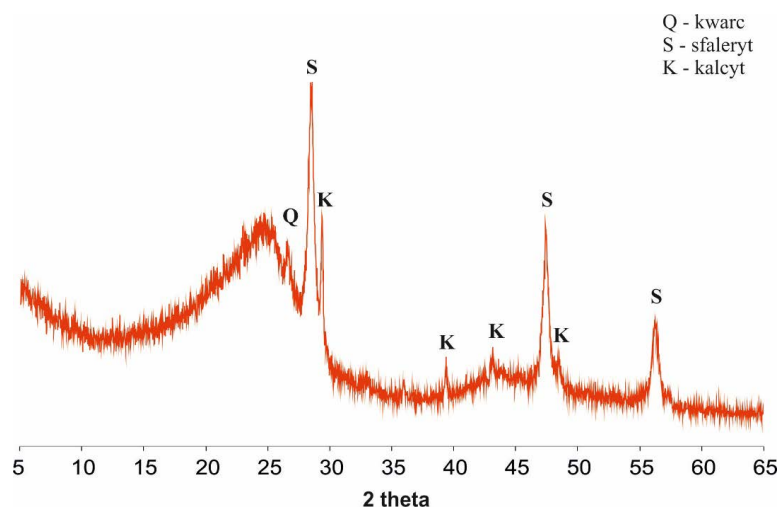
W analizie mineralogicznej określono skład mineralny pirolizatu oraz morfologię ziaren z analizą chemiczną w punkcie i obszarze. Szeroki rozmyty refleks w zakresie  $22-26$  2 theta (rys. 1) pochodzi od węgla, który jest dominującym składnikiem mineralnym. W składzie mineralnym ponadto zaobserwowano obecność kwarcu, kalcytu i sfalerytu.

TABELA 1. Analiza chemiczna surowego odpadu pirolitycznego oraz odpadu poddanego obróbce termicznej w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił około 100 ml/min

TABLE 1. Elemental chemical analysis of raw pyrolytic waste and waste subjected to thermal treatment in a nitrogen atmosphere (the flow rate was 100 ml/min)

Składnik	Odpad pirolityczny surowy [% mas.]	Odpad pirolityczny po obróbce w temp. 550°C w atmosferze azotu [% mas.]
MgO	0,061	0,086
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,281	0,488
SiO <sub>2</sub>	6,817	12,215
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,053	0,087
SO <sub>3</sub>	5,364	4,817
K <sub>2</sub> O	0,098	0,141
CaO	1,287	1,65
TiO <sub>2</sub>	0,023	0,029
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,471	0,59
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,032	0,037
CuO	0,043	0,041
ZnO	3,879	3,754
Ag <sub>2</sub> O	0,08	0,025
PbO	0,008	0,007
C	78,800	78,800
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,012
Br	0,000	0,038
Na <sub>2</sub> O	0,000	3,383

Obserwacje mikroskopowe w mikroobszarze (rys. 2) przeprowadzone zostały dla surowego materiału odpadowego oraz odpadu po termicznej obróbce w temperaturze 550°C w atmosferze azotu. Analizy surowego materiału wykazały obecność węgla o drobnokrystalicznych ziarnach występujących w większych agregatach. Obróbka termiczna w atmosferze azotu spowodowała większą aglomerację drobnokrystalicznych ziaren węgla. Na widmie SEM-EDS widoczna jest również obecność krzemu i sodu, siarki oraz wapnia i żelaza, co potwierdzone zostało również przez analizę XRF.



Rys. 1. Dyfraktogram składu mineralnego badanego odpadu pirolitycznego

Fig. 1. XRD diffraction pattern of tested pyrolyzate

### 2.3. Analiza teksturalna

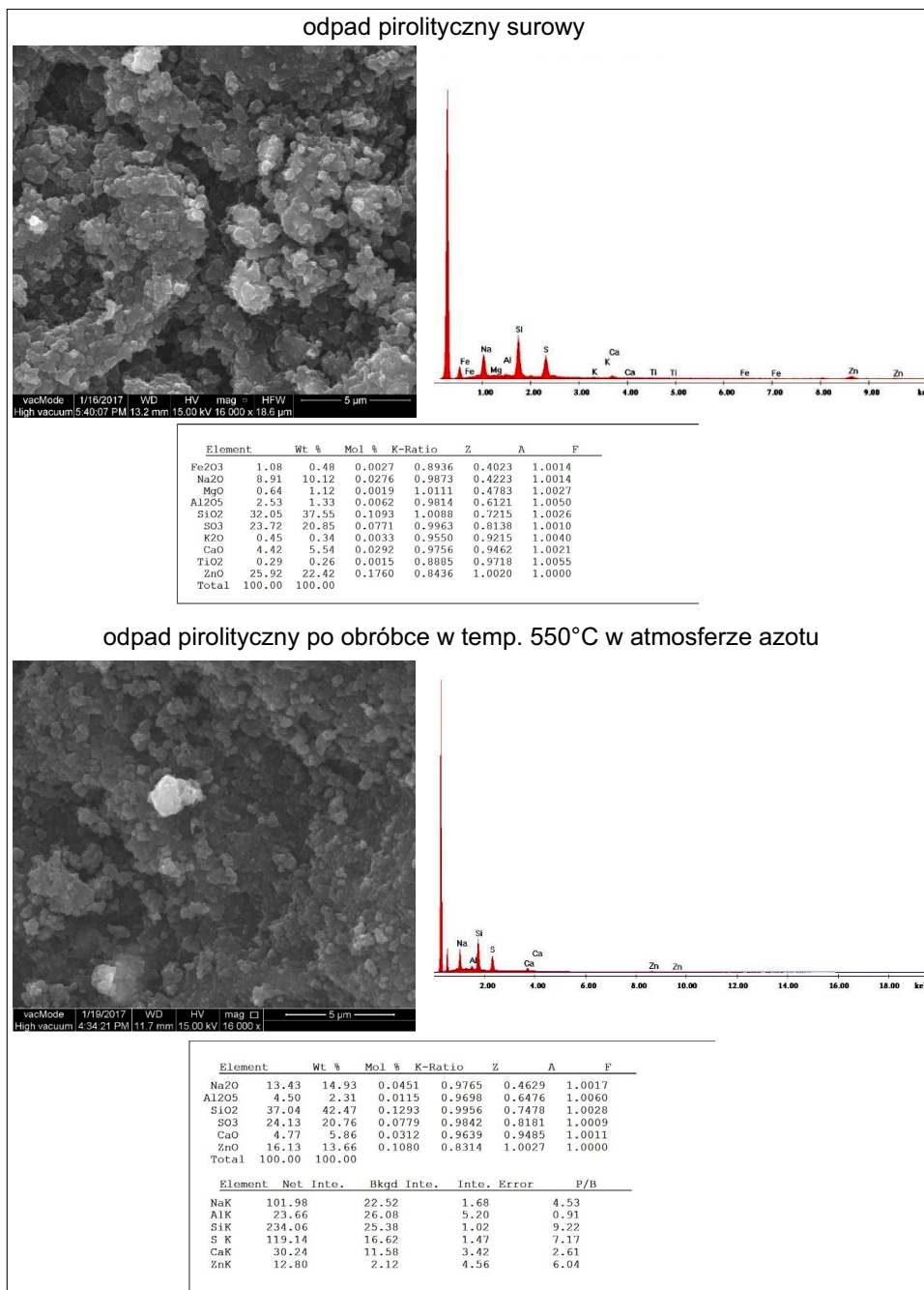
Analiza teksturalna (tab. 2) wykazała, że badany odpad zarówno surowy, jak i poddany obróbce termicznej w atmosferze azotu charakteryzuje się niską, jak na wysokowęglowy odpad powierzchnią właściwą rzędu 80 m<sup>2</sup>/g. Średnia średnica porów około 14 nm oraz udział mikro-/mezo- i makroporów wskazuje na charakter mezoporowaty. Średnie średnice wszystkich porów obliczono jako iloraz  $4 V_{tot}/St$ , zakładając cylindryczny kształt porów (Fortuniak i in. 2018). Problem w rozważaniu analizowanego materiału jako sorbentu stanowi stosunkowo duży udział makroporów wynoszący około 40%.

Izotermy adsorpcji/desorpcji (rys. 3 i 5) dla wszystkich badanych materiałów posiadają pętle histerezy wskazującą na kondensację kapilarną w mezoporach. Kształt pętli histerezy

TABELA 2. Parametry teksturalne odpadu surowego oraz poddanego obróbce w 550°C w atmosferze azotu

TABLE 2. Textural parameters of waste raw and treated at 550°C under a nitrogen atmosphere

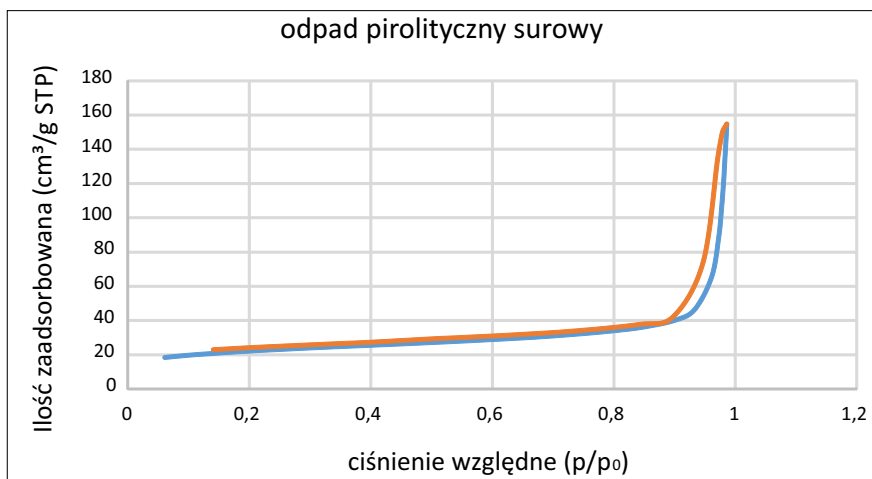
Nazwa próbki	Powierzchnia właściwa BET [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>p</sub> (4 V/A) [nm]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	R <sub>p</sub> mikropory [% obj.]	R <sub>p</sub> mezopory [% obj.]	R <sub>p</sub> makropory [% obj.]
Odpad surowy	73,724	14,641	0,178	20,368	35,818	43,814
Odpad poddany obróbce termicznej w atmosferze azotu 550°C	84,818	14,016	0,216	16,973	44,946	38,081



Rys. 2. Mikrofotografie SEM-EDS surowego odpadu pirolitycznego oraz po obróbce termicznej w atmosferze azotu

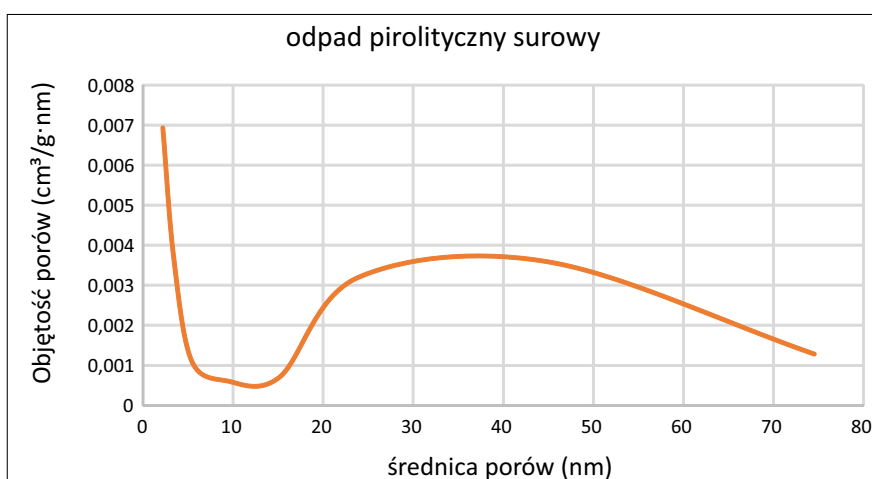
Fig. 2. SEM-EDS microphotographs of raw pyrolytic waste and waste subjected to thermal treatment in a nitrogen atmosphere





Rys. 3. Izotermy adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> dla odpadu surowego

Fig. 3. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms for raw waste

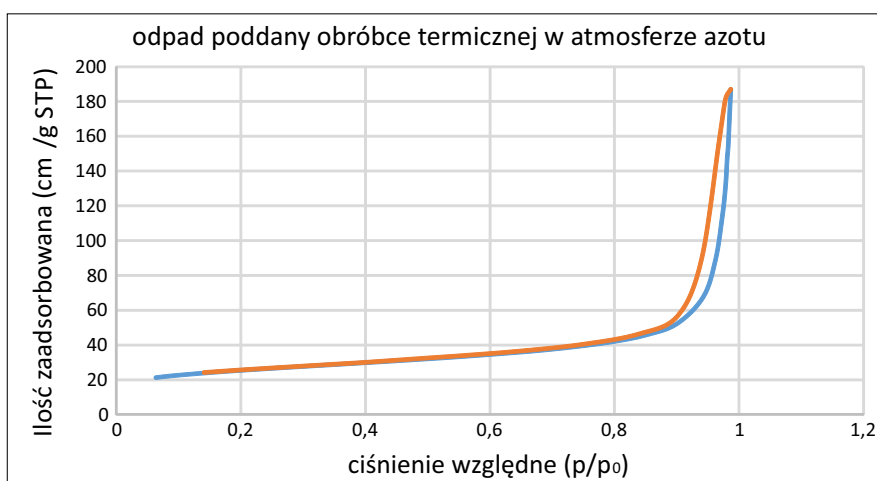


Rys. 4. Rozkład wielkości porów dla odpadu surowego

Fig. 4. Pore size distribution for raw waste

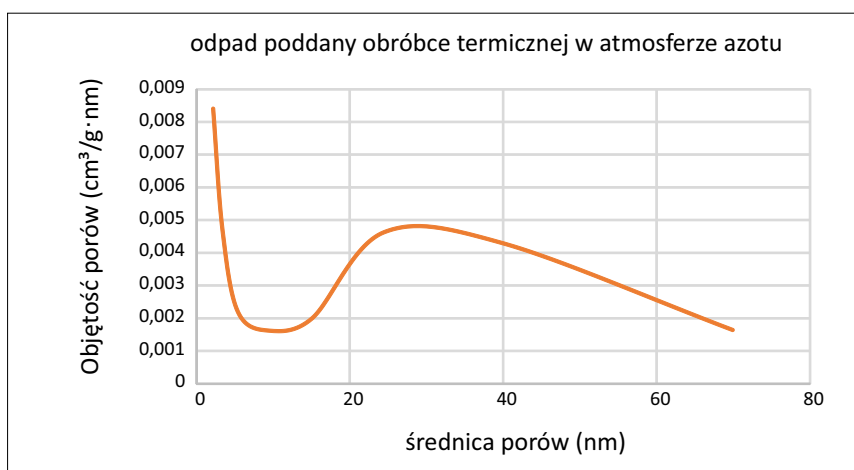
sugeruje typ III/IV izoterm wg IUPAC, charakterystyczny dla materiałów mikro/mezoporowatych, co wiąże się z obecnością porów typu butelkowego, czyli tzw. kałamarza oraz sferycznych porów z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami wewnętrznymi (Klinik 2000). Odpowiada to kształtowi histerezy wg klasyfikacji de Boera (1958) typu B, natomiast wg klasyfikacji IUPAC typowi H1, charakterystycznemu dla porów o kształcie butelkowym (wąskie wejście do szerokiego wnętrza), również dla porów powstałych między dwoma płaszczyznami o różnym wzajemnym nachyleniu).

Rozkład wielkości porów (rys. 4 i 6) jest homogeniczny/modalny i wskazuje na mikro-/mezoporowaty charakter badanego odpadu zarówno surowego, jak i poddanego działaniu atmosfery azotu w temp. 550°C. Obserwuje się dominujący udział porów o średnicy 14 nm.



Rys. 5. Izotermy adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> dla odpadu poddanego obróbce w temperaturze 550°C w atmosferze azotu

Fig. 5. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms for waste treated at 550°C under a nitrogen atmosphere



Rys. 6. Rozkład wielkości porów dla odpadu poddanego obróbce w temperaturze 550°C w atmosferze azotu

Fig. 6. Pore size distribution for waste treated at 550°C under a nitrogen atmosphere

### 3. Potencjalne wykorzystanie odpadu pirolitycznego w inżynierii i ochronie środowiska

Potencjalnym kierunkiem zagospodarowania stałej pozostałości po pirolizie opon (między innymi dzięki wysokiej zawartości węgla wynoszącej około 80% mas.) jest wykorzystanie go jako adsorbentu do przechowywania butanu lub gazu ziemnego, substytutu sadzy w produkcji gumy i tworzyw sztucznych lub do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych (Cr (VI), farmaceutyki, pestycydy, fenole i Pb (II)) (Bojanowska 1998; Hamadi i in. 2001; Gupta i in. 2011, 2014; Styszko i in. 2017) oraz gazy wylotowe ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  i Hg) (Wójtowicz i Serio 1996; Gallup i Hutson 2004; Wójtowicz i in. 2004; Lin i in. 2006; Dębowski 2008; Al-Rahbi i Williams 2016). Zdolność sorbentu do usuwania zanieczyszczeń jest ściśle związana z powierzchnią BET, która z kolei zależy od warunków procesu pirolizy. Według badań opublikowanych w literaturze zastosowanie temperatury pirolizy powyżej 550°C prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej sorbentu BET, która ma wartość około 90 m<sup>2</sup>/g, biorąc pod uwagę typowy skład odpadów gumowych (w % mas.) C = 81–86, N = 0,3–0,5, H = 0,5–1,5 i S = 2,5–3,5. Ponadto, w celu polepszenia właściwości sorpcyjnych, stosuje się liczne modyfikacje odpadu wysokowęglowego. Fizyczna aktywacja CO<sub>2</sub> lub parą wodną, a także aktywacja chemiczna poprzez użycie KOH, usuwa węgiel, który nie posiada uporządkowanej struktury wewnętrznej, co powoduje wzrost porowatości i polepszenie właściwości teksturalnych sorbentu (Manocha 2003; Kwiatkowski 2011). W celu aktywacji materiału węglowego stosowano także bezwodnik maleinowy, który w przypadku sorpcji jonów ołowiu (II) zwiększył ponad trzykrotnie zdolność adsorpcji. Analizując adsorpcję oparów rtęci przeprowadzaną przez Dębowskiego (2008) na sorbentach węglowych uzyskanych z odpadów gumowych stwierdzono że, zawartość siarki w odpadach niewątpliwie wpływa na efektywność sorpcji. Zaobserwowano, że w zakresie temperatur 80–120°C reakcja tworzenia stabilnego związku HgS jest szybsza, co prowadzi do zwiększenia wydajności usuwania par rtęci z mieszaniny gazów. W przypadku sorpcji chromu (VI) z roztworu wodnego (Bojanowska 1998; Hamadi i in., 2001) istotny wpływ ma wartość pH roztworu. Przyjęto, że maksymalną adsorpcję jonów węgla aktywnego uzyskaną w wyniku pirolizy opon gumowych uzyskano przy pH = 2, co wskazuje, że chrom adsorbuje się w postaci  $\text{HCrO}_4$ , który jest stabilny w zakresie pH od 1 do 4.

Z kolei Mousavi i in. (2010) wykorzystali odpad pirolityczny do usuwania jonów ołowiu z roztworów. Autorzy stwierdzili, iż proces adsorpcji  $\text{Pb}^{2+}$  przez karbonizat pochodzący ze zużytych opon zależy od takich parametrów, jak: ilość adsorbentu, początkowe stężenie jonów metali ciężkich w roztworze, pH i czas kontaktu. Natomiast badania przeprowadzone przez Dimpe i in. (2017) wykazały, że efektywność usuwania jonów Pb (II) na pirolizacie wynosiła odpowiednio: 83–87% dla ścieków oraz 92% dla próbek wód powierzchniowych.

Zatem biorąc pod uwagę odpowiednią aktywację odpadu pirolitycznego oraz testy przeprowadzone w celu wykorzystania go w oczyszczaniu spalin i ścieków, zasadne jest podjęcie dalszych badań analizowanego pirolizatu pod kątem wykorzystania go w inżynierii i ochronie środowiska.

## Wnioski

Rozwój sektora motoryzacyjnego, a co za tym idzie – wzrost ilości zużytych opon samochodowych – skłania do poszukiwania nowych rozwiązań w zakresie utylizacji tego odpadu. Jednym z nich jest proces pirolizy opon gumowych, którego niewątpliwym atutem jest uzyskanie produktów o wysokiej wartości opałowej. Zarówno frakcja ciekła, jak i gazowa mogą stanowić alternatywę dla obecnie występujących paliw konwencjonalnych. W przypadku frakcji stałej, zwanej również karbonizatem, istnieje możliwość otrzymania sorbentu węglowego na drodze aktywacji chemicznej bądź fizycznej oraz wykorzystania go w inżynierii środowiska, np. do usuwania par rtęci ze spalin.

Analizując skład pierwiastkowy odpadu po pirolizie opon stwierdzono, że wysoka zawartość węgla (ok. 80% mas.) pozwoli na uzyskanie z badanego materiału sorbentu o charakterze węgla aktywnego. W tym celu dokonano modyfikacji stałej pozostałości po pirolizie i poddano działaniu azotu w temperaturze 550°C. Modyfikacja ta pozwoliła co prawda na uzyskanie wyższej powierzchni właściwej BET (z 73,724 do 84,81 m<sup>2</sup>/g), jednak niewystarczającej w porównaniu do komercyjnie występujących węgli aktywnych. Analizując rozkład i wielkość porów badanych 2 próbek można stwierdzić, że jest on homogeniczny/modalny o charakterze mikro-/mezoporowatym. W celu poprawy powierzchni właściwej BET oraz innych parametrów teksturalnych należałoby wykonać inne modyfikacje, np. aktywację chemiczną za pomocą wodorotlenku potasu. Jednym z obiecujących kierunków zagospodarowania tego odpadu jest możliwość odzyskiwania z niego cynku, podobnie jak zaproponowali Ilnicka i in. (2016).

## Literatura

- Al-Rahbi, A.S. i Williams, P.T. 2016. Production of activated carbons from waste tyres for low temperature NO<sub>x</sub> control. *Waste Manag.* 49, 188–195. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.030> [Dostęp: 2.09.2018].
- Annex XV Report 2017 – Rubber Granules Evaluation (Ver. 1.01). [Online] [https://echa.europa.eu/documents/10162/13563/annexes\\_to\\_axv\\_report\\_rubber+granules\\_en.pdf/f3cc9f58-8ab3-8e4a-0258-51466817f0fd](https://echa.europa.eu/documents/10162/13563/annexes_to_axv_report_rubber+granules_en.pdf/f3cc9f58-8ab3-8e4a-0258-51466817f0fd) [Dostęp: 25.07.2018].
- Bojanowska, I. 1998. Odzyskiwanie chromu(VI) ze ścieków z wykorzystaniem ekstrakcji ketonem metyloizobutylo-*Przemysł Chemiczny* t. 7, s. 262–265.
- Cordero i in. 2001 – Cordero, T., Marquez, F., Rodriguez-Miraso, J. 2001. Predicting heating values of lignocellulosic sand carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel* t. 80, s. 1567–1571.
- De Marco Rodriguez i in. 2001 – De Marco Rodriguez, I., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomón, M.J. i Caballero, B. 2001. Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology* 72(1), s. 9–22.
- Dębowski, Z. 2008. *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*. Częstochowa: Wyd. Politechniki Częstochowskiej.
- Dimpe i in. 2017 – Dimpe, K.M., Ngila, J.C. i Nomngongo, P.N. 2017. Application of waste tyre-based activated carbon for the removal of heavy metals in wastewater. *Cogent Eng.* t. 4, s. 1–11. [Online] <https://doi.org/10.1080/23311916.2017.1330912> [Dostęp: 2.09.2018].
- Downard i in. 2015 – Downard, J., Singh, A., Bullard, R., Jayarathne, T., Rathnayake, C.M., Simmons, D.L., Wels, B.R., Spak, S.N., Peters, T., Beardsley, D., Stanier, C.O. i Stone, E.A. 2015. Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill – Part 1: Characterization of gaseous and particulate emissions. *Atmospheric Environment* t. 104, s. 195–204.
- ETRMA 2015 – End-of-life Tyre Report 2015. [Online] <http://www.etrma.org/library-2> [Dostęp: 15.05.2018].

- ETRMA 2018 – Material recovery of ELTs 2016–2018. [Online] <http://www.etrma.org/tyres/ELTs> [Dostęp: 26.08.2018].
- Flapper i in. 2015 – Flapper, S.D.P., van Nunen, J.A.E.E. i Van Wassenhove, L.N. 2005. *Managing Closed-Loop Supply Chains*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-540-27251-9.
- Fortuniak i in. 2018 – Fortuniak, W., Pospiech, P., Mizerska, U., Chojnowski, J., Slomkowski, S., Nyczyk-Malinowska, A., Wojteczko, A., Wisla-Walsh, E. i Hasik, M. 2018. Generation of meso- and microporous structures by pyrolysis of polysiloxane microspheres and by HF etching of SiOC microspheres. *Ceramics International* t. 44(1), s. 374–383.
- Gallup, J. i Hutson, N. 2004. Getting Mercury Out of Coal Combustion Gases. EPA Region 5 Science Forum. Chicago s. 1–40.
- Gupta i in. 2011 – Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S. i Nayak, A., 2011. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Res.* t. 45, s. 4047–4055. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.016> [Dostęp: 2.09.2018].
- Gupta i in. 2014 – Gupta, V.K., Nayak, A., Agarwal, S. i Tyagi, I. 2014. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions. *J. Colloid Interface Sci.* t. 417, s. 420–430. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.067> [Dostęp: 2.09.2018].
- Hamadi i in. 2001 – Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M. i Lu, M.G.Q. 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chem. Eng. J.* t. 84, s. 95–105. [Online] [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00194-2) [Dostęp: 2.09.2018].
- Ilnicka i in. 2016 – Ilnicka, A., Okonski, J., Cyganiuk, A.W., Patyk, J. i Lukaszewicz, J.P. 2016. Zinc Regarding the Utilization of Waste Tires by Pyrolysis. *Pol. J. Environ. Stud.* t. 25(6), s. 2683–2687.
- Kaminsky, W. i Mennerich, C. 2001. Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59, s. 803–811.
- Klinik, J. 2000. *Tekstura porowatych ciał stałych*. Kraków: AGH – Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej.
- Kwiatkowski, J.F. 2011. *Activated carbon: classifications, properties and applications*. New York, USA: Nova Science Publishers Incorporated.
- Lin i in. 2006 – Lin, H.-Y., Yuan, C.-S., Chen, W.-C. i Hung, C.-H. 2006. Determination of the Adsorption Isotherm of Vapor-Phase Mercury Chloride on Powdered Activated Carbon Using Thermogravimetric Analysis. *J. Air Waste Manage. Assoc.* t. 56, s. 1550–1557. [Online] <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464561> [Dostęp: 2.09.2018].
- Manocha, S.M. 2003. Porous carbons. *Sadhana* t. 28(1–2), s. 335–348.
- Nkosi i in. 2013 – Nkosi, N., Muzenda, E. i Zvimba, J. 2013. Using Tyre Derived Fuel: An Analysis of the Benefits. International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology, Phuket.
- Rowhani, A. i Rainey T. 2016. Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel – A Review. *Energies* 9(12), s. 888.
- Styszko i in. 2017 – Styszko, K., Baran, P., Sekuła, M. i Zarębska, K. 2017. Sorption of pharmaceuticals residues from water to char (scrap tires) impregnated with amines. E3S Web of Conferences 14, 02029, DOI: 10.1051/e3sconf/20171402029, s. 17–19.
- Williams, P.T. 2013. Pyrolysis of waste tyres : A review. *Waste Management* 33(8), s. 1714–1728.
- Wójtowicz, M. i Serio, M. 1996. Pyrolysis of scrap tyres: Can it be profitable? *Marketplace* s. 6.
- Wójtowicz i in. 2004 – Wójtowicz, M.A., Florczak, E., Kroo, E. i Serio, M.A., 2004. *Activated Carbon From Waste Tires for Mercury Emissions Control*.

